Российская академия наук
Институт геологии Коми научного центра УрО РАН
Российское минералогическое общество

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СЕМИНАР
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ (Юшкинские чтения–2013)

Сыктывкар

Николай Павлович Юшкин

1936—2012

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Российское минералогическое общество

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ (Юшкинские чтения–2013)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия
19–22 мая 2013 г.

MODERN PROBLEMS OF THEORETICAL, EXPERIMENTAL AND APLLIED MINERALOGY (Yushkin Memorial Seminar–2013)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia
19–22 May 2013

Сыктывкар
Геопринт
2013

УДК 548

Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. 546 с.

В сборнике изложены материалы минералогического семинара с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013)», посвященного памяти выдающегося российского минералога академика Н. П. Юшкина, внесшего огромный вклад в развитие широкого спектра фундаментальных и прикладных аспектов минералогии. Рассматриваются вопросы истории и философии минералогии, ее современные проблемы, минералогия месторождений полезных ископаемых, топоминералогия; генетическая минералогия и типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Анализируется современное состояние исследований в области минералогической кристаллографии, морфологии и анатомии кристаллов, а также приводится особый раздел, характеризующий кристаллическое и некристаллическое состояние минерального вещества. Рассматриваются вопросы экспериментального моделирования процессов минералообразования. Существенный раздел сборника посвящен биоминералогии, органическим минералам и биоминеральным взаимодействиям. Широко рассмотрены прикладные аспекты, которые, в частности, изложены в разделе геоматериаловедения и рационального использования минерального сырья.

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

Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Memorial Seminar–2013): Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2013. 546 p.

The volume presents the proceedings of mineralogical seminar with international participation «Modern Problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Memorial Seminar-2013)» dedicated to the memory of worldwide famous Russian mineralogist Academician N.P. Yushkin, who made a great contribution to the development of wide spectrum of basic and applied aspects of mineralogy. The history and philosophy of mineralogy, its modern problems, mineralogy of mineral deposits, topomineralogy, genetic mineralogy and typomorphism of minerals and mineral associations are observed. The modern studies in mineralogical crystallography, morphology and anatomy of crystals are analyzed; and also a special section characterizing crystalline and non-crystalline states of mineral matter is presented. The experimental modeling of mineral formation is observed. A considerable part of the volume is devoted to biomineralogy, organic minerals and biomineral interactions. The applied aspects are deeply described, which are particularly presented in the section on geomaterial science and rational use of mineral raw.

The proceeding volume is of interest for mineralogists and a wide circle of natural scientists.

Тексты докладов воспроизведены в авторской редакции с незначительной корректорской правкой

ISBN 978-5-98491-050-7

© ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013

ОРГАНИЗАТОРЫ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук

Российское минералогическое общество

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Асхабов А. М. — академик, председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН, директор Института геологии, г. Сыктывкар, Россия

Сопредседатели

Марин Ю. Б. — член-корр. РАН, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Вотяков С. Л. — академик, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Заместители председателя

Анфилогов В. Н. — член-корр. РАН, Институт минералогии, г. Миасс, Россия

Войтеховский Ю. Л. — д. г.-м. н., Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия

Кривовичев С. В. — д. г.-м. н, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Шумилова Т. Г. — д. г.-м. н. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Ученые секретари

Лысюк Г. Н. — к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Исаенко С. И. — к. г.-м. н. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Ковальчук Н. С. — к. г.-м. н. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Члены оргкомитета

Бейсеев О. Б. — д. г.-м. н., Казахский национальный технический университет, Алма-Ата, Казахстан

Богдасаров А. А. — д. г.-м. н., Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь

Бурцев И. Н. — к. г.-м. н. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Голубев Е. А.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Костов Р. Н.	Болгарское минералогическое общество, София, Болгария
Котова О. Б.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Кузнецов С. К.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Лютоев В. П.	к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Майорова Т. П.	к.г.-м.н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Малеев М. Н.	д. г.-м. н., Музей «Земля и люди», София, Болгария
Мареш В.	проф., Институт геологии, минералогии и геофизики Бохумского университета, Германия
Мартинс М.	проф., Федеральный Университет штата Минас Жерайс, Бразилия
Мелгарехо Х. К.	проф., Департамент минералогии и кристаллографии месторождений полезных ископаемых, Факультет геологии Университета Барселоны, Испания
Мен Фанконг	проф., Академия геологических наук Китая, Китай
Павлишин В. И.	д. г.-м. н., Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Киев, Украина.
Петровский В. А.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Попов В. А.	д. г.-м. н., Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия
Пущаровский Д. Ю.	академик, геологический факультет МГУ, Москва, Россия
Ракин В. И.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Силаев В. И.	д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Соболев Н. В.	академик, Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия
Тиллманнс Е.	проф., Институт минералогии и кристаллографии Венского университета, Австрия
Урусов В. С.	академик, геологический факультет МГУ, Москва, Россия
Файзиев А. Р.	член-корр. АН РТ, Институт геологии АН Республики Таджикистан, Душанбе, Таджикистан
Шацкий В. С.	член-корр. РАН, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН

РЕДАКТОРСКАЯ ГРУППА

А. М. Асхабов (отв. редактор), Т. Г. Шумилова (отв. редактор), Ю. В. Глухов, А. А. Иевлев, В. И. Каткова, С. К. Кузнецов, Г. Н. Лысюк, В. П. Лютоев, Т. П. Майорова, В. И. Ракин

ТЕХНИЧЕСКАЯ ГРУППА СЕМИНАРА

Л. Н. Божеско, Н. С. Бурдельная, Н. Г. Голубева, М. В. Горбунов, З. П. Двойникова, Л. Р. Жданова, В. А. Жидова, Г. Н. Каблис, А. Ю. Лысюк, Б. А. Макеев, С. В. Матвиенко, А. Н. Мингалев, Т. А. Некучаева, Н. А.Никитин, Н. Н. Носкова, А. Н. Патова, И. А. Перовский, А. В. Плосков, Е. В. Сусол, А. Е. Сухарев, В. В. Уляшев, Р. И. Шайбеков, С. Н. Шанина, С. С. Шевчук, Р. А. Шуктомов, П. П. Юхтанов

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Президиум Уральского отделения Российской академии наук
Грант Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1310.2012.5

Предисловие

В сборнике представлены материалы очередного минералогического семинара, регулярно проводимого в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с 1976 года. Он посвящен обсуждению широкого круга проблем теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии и проходит в новом статусе — статусе Юшкинских чтений. Н. П. Юшкин был инициатором проведения и бессменным руководителем ставшего традиционным форума минералогов в г. Сыктывкаре.

Н. П. Юшкин родился 20 мая 1936 года в деревне Ивангора Калининской области. В 1955 году окончил Кировский горно-химический техникум, в 1965 году (заочно) — геологический факультет Ташкентского политехнического института. В 1968 году защитил докторскую диссертацию в Ленинградском горном институте. В 1987 году избран членом-корреспондентом АН СССР, в 1991 — академиком Российской академии наук. С 1985 по 2008 год Н. П. Юшкин возглавлял Институт геологии Коми НЦ Уральского отделения РАН. В 1996 году основал кафедру геологии в Сыктывкарском госуниверситете. 1999–2012 — вице-президент Российского минералогического общества, 2002–2010 — вице-президент Международной минералогической ассоциации.

Н. П. Юшкин заслуженно считался главой российской минералогии. Его идеи и работы в значительной степени изменили лицо этой науки, расширили её горизонты, минералогия проникла в наномир и пограничные области знания. Круг его научных интересов был чрезвычайно широк. Он охватывал десятки самостоятельных научных направлений — от естественных и философских до узкоспециальных. При этом важнейшими и определяющими были исследования минералов и минерального мира. Такой широкий взгляд на минералогию нашел отражение и в тематике юшкинских чтений, и в материалах, включенных в сборник.

Председатель оргкомитета
академик А. М. Асхабов

International Mineralogical Association
http://www.ima-mineralogy.org/

President:
Walter V. MARESCH
Institute for Geology Mineralogy & Geophysics
Ruhr-University Bochum
44780 Bochum, Germany
Tel. +49 (0)234 / 79880255 (home)

Secretary:
Richard GÖD
Center for Earth Sciences (EWZ)
UZAII, Althanstr. 14, A-1090 Wien
T +43 1 4277 53390
F +43 1 4277 9534
richard.goed@univie.ac.at

In Memory of Nikolay P. Yushkin (1936 – 2012)

The International Mineralogical Association joins family, friends, colleagues and former students of Academician Nikolay P. Yushkin in paying homage to his memory and in honouring this esteemed scientist at a Mineralogical Seminar dedicated to him.

Nikolay Yushkin served the International Mineralogical Association as Councillor from 1998 to 2001 and as 2. Vice-President from 2001 to 2010. It is with a keen sense of loss that we look back on the many years that he helped shape our society and prepare IMA for the challenges of the future. Nikolay Yushkin used his vast experience in the Russian Academy of Sciences to help develop our international association.

Despite his stature as a distinguished scientist, we came to know Nikolay Yushkin as a quiet and modest colleague who earned our great respect through his interest and his commitment in all topics concerning IMA. We will miss him.

(President) (1st Vice-President)

РОССИЙСКОЕ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

199106 Санкт-Петербург
В.О., 21-я линия, д. 2
Тел.: 328-86-40, 328-84-98
E-mail: rmo@minsoc.ru

Председателю Оргкомитета

академику А. М. Асхабову

Уважаемые участники Минералогического семинара «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии»!

Минералогическая интервенция, по образному выражению Николая Павловича Юшкина, в микро и наномир - важный этап развития современной минералогии. Сейчас открываются новые возможности уточнения представлений о генезисе пород и руд, выделения новых промышленных типов природных и техногенных месторождений, создания принципиально новых материалов с заданными характеристиками. Становятся промышленными считавшиеся ранее «пустыми» породы, резко возрастает возможность комплексного использования сырья известных месторождений, появляются новые возможности поисков, оценки и освоения нетрадиционных месторождений. Нам приятно отметить широкий круг вопросов, который предполагается обсудить на совещании, и инициативу минералогов Сыктывкара по его проведению.

От имени президиума РМО приветствуем вас, участников совещания «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии». Это первое большое совещание в Сыктывкаре, которое проводится без Николая Павловича, но которое, как и все последующие будут проводиться как Юшкинские чтения. И это естественная благодарная дань памяти ученому, благодаря энтузиазму и энергии которого отечественная минералогия получила мощный импульс развития, сам он стал общепризнанным лидером современной минералогии, указавшим на ведущие тенденции ее развития в 21-м веке, а Сыктывкар превратился в ведущий минералогический центр.

Желаем всем участникам семинара успешной работы и творческого вдохновения!

Президент РМО, акад. Д. В. Рундквист

Вице- президент, чл.-кор. РАН Ю. Б. Марин

1. История и философия минералогии. Современные проблемы минералогии

Проблема строительных единиц в кристаллогенезисе

А. М. Асхабов
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *xmin@geo.komisc.ru*

Вопрос «как растут кристаллы?» относится к числу фундаментальных естественнонаучных проблем, занимавших умы исследователей в течение всего двадцатого столетия. Еще в начале столетия стало ясно, что механизм роста кристаллов невозможно установить вне связи с размерами и природой строительных единиц, т. е. тех структурных единиц, присоединением которых формируется упорядоченное (кристаллическое) вещество из неупорядоченной окружающей среды. В рамках такого методического подхода к анализу процессов кристаллообразования наибольшее распространение получили две концепции. Первая из них сформировалась на идеях молекулярно-кинетической теории роста кристаллов Косселя-Странского-Каишева и полагает, что кристаллы растут путем присоединения отдельных атомов (ионов) или молекул. Эта концепция, которую часто называют косселевской, считается классической. Именно в ее рамках разрабатывалось большинство известных теоретических моделей роста кристаллов. Вторая (баларевская) концепция берет начало с работ Е. С. Федорова и в наиболее полном виде разработана Д. Баларевым (1964). Она утверждает, что рост кристаллов происходит за счет присоединения готовых кристаллических частиц (блоков).

Концепция микроблочного роста кристаллов была довольно популярной в 20–30-е годы. Данные о мозаичном, несовершенном строении кристаллов также, казалось, подтверждали предположение о формировании кристаллов из отдельных блоков. Однако в разгоревшейся дискуссии основные положения теории микроблочного роста кристаллов были подвергнуты серьезной критике и утратили свою популярность. В частности, теоретики — физики и химики, в отличие от минералогов и практиков-ростовиков полностью потеряли интерес к росту кристаллов из отдельных кристаллических частиц.

Вместе с тем на протяжении всего столетия происходило непрерывное накопление экспериментальных данных, свидетельствующих о микроблочном росте кристаллов. Благоприятный момент для «реабилитации» микроблочного роста, который наступил в 40-е годы, когда косселевская концепция потерпела крах, в одном из своих ключевых положений (практически нулевая вероятность образования нового слоя на растущем кристалле при малых пересыщениях) не был использован. Обнаружившееся противоречие между теорией и экспериментом могло быть легко разрешено в рамках микроблочного роста. Выход, как известно, нашли в модели дислокационного роста кристаллов, предложенной Ф. Франком в 1949 году. Идея микроблочного роста тогда не получила дальнейшего развития еще и потому, что на ее основе не удалось построить количественную теорию, которая с таким же изяществом, как это сделано в дислокационной модели, давала бы экспериментально проверяемую зависимость скорости роста кристаллов от движущей силы процесса (пересыщения). Микроблочный рост не давал также столь эффектных морфологических следствий, как спиральные холмики дислокационного роста. Кроме того, концептуальные предположения об ультра-микро-гетерогенном (коллоидно-дисперсном) строении реальных кристаллов не имели универсального подтверждения.

Тем не менее, у нас нет оснований для полного отказа от возможности формирования кристаллов в определенных условиях из отдельных кристаллических блоков. Более того, интерес к идеям, высказанным Е. С. Федоровым, Д. Баларевым, А. В. Шубниковым, Н. П. Шефталем, Н. П. Юшкиным, И. Сунагавой, периодически возрождается. К примеру, Н. П. Юшкин (1971) считает микроблочный рост единственно возможным механизмом роста из природных гетерогенных растворов. Как он утверждает: «... в природе мы постоянно встречаемся с прекрасно ограненными кристаллами труднорастворимых и нерастворимых в воде минералов, но выкристаллизовавшимися именно из водных растворов» (С. 4). В таких случаях косселевская концепция атомарного роста кристаллов в принципе не может быть использована для объяснения их генезиса. Следовательно, если в окружающей среде образуются или существуют кристаллообразующие кристаллические частицы, то мы, очевидно, не можем исключить и их участия в ростовом процессе. По этой же причине рост кристаллов путем присоединения образовавшихся в кристаллообразующей среде трехмерных зародышей, очевидно, также представляется вполне вероятным.

Эти рассуждения опираются на весьма простую логику. Если природа, строящая кристалл, подобна каменщику, складывающему стенку из кирпичей, то аналогично тому, как при наличии множества разновеликих кирпичей, требование рациональности действий такого каменщика, приводит к необходимости использования кирпичей разных размеров, генезис кристалла в силу энергетических соображений также может осуществляться строительными единицами разного масштаба. А это означает, что в теории крис-

таллогенезиса возникает необходимость рассмотрения наряду с ростом путем присоединения одиночных атомов, т.е. атомарным ростом кристаллов, и других, более сложных механизмов роста путем присоединения частиц разного размера и разной природы.

На этой основе сформировались различные модели, принципиально отличные как от концепции атомарного роста, так и от концепции микроблочного роста кристаллов. Речь в этих моделях идет о том, что в качестве строительных единиц могут служить различного рода молекулярные комплексы, ассоциации молекул, существование которых в кристаллобразующей среде сейчас практически никем не оспаривается. В частности, идея о росте кристаллов из молекулярных комплексов была высказана Р. О. Гриздейлом в 1968 году. В конечном итоге эти идеи трансформировались в различные модели кластерного роста кристаллов или предварительной кластерной самоорганизации в кристаллообразующих системах. Так, в концепции матричной сборки кристаллических структур, разрабатываемой Г.Д. Илюшиным (2003), ключевым строительным элементом является полиэдрический кластер – предшественник или супер (сверх) предшественник. При этом «просто ансамбль из n атомов, даже если атомы имеют плотную упаковку и характеризуются минимальной энергией в целом, не является сам по себе предшественником структуры. Для этого он должен обладать особыми кристаллографическими свойствами, чтобы быть интегрированным в трехмерно-периодические решетки» (С. 44).

В этом плане никаких структурных и симметрийных ограничений на строительные единицы не накладывает предложенная нами (Асхабов, 2004) принципиально новая концепция, в которой главными строительными единицами являются особые наноразмерные кластеры «скрытой фазы», названные кватаронами. Кватароны – это аморфные образования динамической структуры и преимущественно квазисферической формы. Расположение атомов и углы между ними в кватаронах строго не фиксированы. По этой и по ряду других причин они представляют собой идеальные образования в качестве строительных единиц в росте кристаллов. Необходимые для беспроблемного включения в решетку кристаллов комплементарные структуры потенциально уже существуют или легко могут сформироваться в кватаронах. Кватароны – это единственные неравновесные структуры из всех, рассматриваемых в различных концепциях и моделях строительных единиц роста кристаллов, который в свою очередь также происходит в неравновесных условиях.

Структурно-стабилизированные и энергетически минимизированные кластерные структуры, сформировавшиеся на основе кватаронов, например фуллереноподобные кластеры, не могут служить строительными единицами для роста кристаллов. Подобные образования в конденсированном виде формируют аморфные вещества. И их можно рассматривать как структурные единицы, формирующие минералоиды. Лишь очень редко они или их агрегаты образуют трехмерно упорядоченные объекты типа фуллеритов или благородных опалов (см. рисунок).

Таким образом, в силу разнообразия по природе и структуре строительных единиц, рост кристаллов представляет собой многомаршрутный процесс. В зависимости от условий роста, казалось бы, главенствующими могут оказаться те или иные строительные единицы. Однако следует заметить, что

Строительные единицы и основные концепции кристаллообразования

рост кристалла, происходящий с участием всех других типов строительных единиц, может быть интерпретирован в терминах кватаронной концепции. И в этом заключается неоспоримая относительная универсальность кватаронной концепции кристаллообразования и кватаронов, как основных строительных единиц при росте кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума РАН № 12-П-5-1027, НШ-1310.2012.5 и РФФИ № 11-05-00432а.

Литература

1. Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, 1984. 168 с.

2. Асхабов А.М. Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2011, № 3. С. 70-77.

3. Баларев Д. Строеж на реалнокристалните системи. София, 1964. 266 с.

4. Гриздейл Р.О. Рост кристаллов из молекулярных комплексов // Теория и практика выращивания кристаллов, 1968, С. 176-189.

5. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М. Едиториал. УРСС, 2003. 376 с.

6. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971, 52 с.

Вклад Н. П. Юшкина в развитие Геологического музея им. А. А. Чернова

И. С. Астахова, Л. Р. Жданова

ИГ Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; *astakhova@geo.komisc.ru*

Разносторонние интересы Н. П. Юшкина, широко и плодотворно проявившиеся в различных областях научного знания, затронули и геологический музей им. А. А. Чернова. На протяжении многих лет возглавляя и организовывая научно-исследовательскую работу в Институте геологии, Николай Павлович вместе с тем активно участвовал в создании музея, формировании его первых и последующих экспозиций, в разработке системы учета музейных фондов.

Официальной датой организации геологического музея им. А. А. Чернова принято считать 21 мая 1968 г., когда вышло в свет постановление № 9 Бюро Отделения наук о Земле АН СССР «Об организации с 1968 г. геологического музея в Институте геологии Коми филиала АН СССР». Региональная направленность при комплектации фондов и экспозиции нашего музея была предложена М. В. Фишманом. В архивном фонде геологического музея сохранилось распоряжение по Институту геологии от 25 декабря 1969 г., в котором указано на необходимость сдачи тематических коллекций в организуемый музей и принято решение о создании музейной комиссии для приема коллекций под председательством М. В. Фишмана. В состав комиссии вошли Д. М. Томова, Н. П. Юшкин, В. А. Молин, М. А. Плотников, Л. А. Фефилова, А. И. Елисеев, Я. Э. Юдович, В. А. Чермных, В. В. Буканов и Б. А. Голдин. Заместителем председателя комиссии по музею был назначен Н. П. Юшкин. Через четыре дня, 29 декабря на заседании Ученого совета института было заслушано его сообщение об организации работы геологического музея. На основании доклада было принято принципиальное решение об «оформлении коллекций для музея аналогично коллекциям Палеонтологического музея». Данная базовая структура учета и хранения каменного материала позволила сформировать уникальный научно-исследовательский коллекционный фонд, который в полной мере характеризует современную геологическую изученность Северо-Востока европейской части России и отражает основные научные достижения сотрудников Института геологии.

Помимо личного организаторского труда, Н. П. Юшкин внес огромный вклад и в пополнение минералогического фонда музея. В 1967 г. Николай Павлович исследовал вольфрамовую минерализацию на Приполярном и Полярном Урале. Материал этих полевых исследований был передан в музей и составил четыре коллекции объемом в 171 единиц хранения. Коллекция позволяет характеризовать металлогенические аспекты Торговского месторождения. Продолжительные полевые исследования (1968–1971 гг.) Пайхойско-Южноновоземельской провинции позволили Н. П. Юшкину собрать богатейший минералогический материал. В семи его коллекциях, общим объемом 324 образца, представлены породы рудных формаций и рудопроявлений Центрально-Пайхойского и Северо-Пайхойского регионального поясов, острова Южного Новой Земли и острова Вайгач. Углубленное изучение минералогии и генезиса флюоритовых месторождений Уральско-Новоземельской формации позволили сформировать четыре музейные коллекции объемом

более 200 образцов, охватывающие как саму флюоритовую минерализацию, так и вмещающие породы. Уникальные результаты по типоморфизму и парагенезису минералов, новые методики топоминералогического изучения территорий, опробованные и подтвержденные многолетними полевыми исследованиями, были обобщены Н. П. Юшкиным в монографии «Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция». Был сформирован минералогический кадастр провинции, который насчитывает более 160 минералов и их разновидностей. Совместные исследовательские работы с А. Б. Макеевым, А. Ф. Кунцем, Б. А. Остащенко, В. А. Петровским, Ю. Н. Ромашкиным, В. И. Силаевым и другими учеными позволили открыть и исследовать более 19 новых минералов и их разновидностей (сфалерит-Mn, вюртцит, тетраэдрит-Cd и др.). Дублирующий каменный материал по топоминералогическим исследованиям данной территории составляет 6 рабочих архивных коллекций объемом более 1,5 тыс. образцов и проб. Сотрудники института активно пользуются этими материалами и берут их за основу для научных исследований. Экспедиционные работы, проведенные в 2001-2007 гг. геологическим отрядом с участием Н. П. Юшкина на территории Вологодской области, позволили собрать коллекционный материал, характеризующий современные процессы травертинообразования. К научной публикации «Янтарь арктических областей» Н. П. Юшкиным в музей передана коллекция арктического янтаря из продуктивной залежи р. Песчаной, которая состоит из 16 проб. Образцы арктического янтаря представлены как неразрушенными первичными образованиями с естественными поверхностями смоляных выделений, так и их обломками, ограниченными поверхностями раковистого излома. Основная масса зерен имеет размеры 2–5 мм. Особое место в музейных коллекциях, сданных Николаем Павловичем, занимают импактные образования с Карской кольцевой структуры. Коллекция их по численности невелика (7 образцов), но эти породы нашли достойное место в экспозиции зала «Петрография».

Следует особо подчеркнуть, что многие образцы горных пород и минералов, переданные Н. П. Юшкиным в музей, имеют не только важное научно-исследовательское значение, но и являются эстетически привлекательным выставочным материалом, что немаловажно для их экспонирования. Например, эффектно смотрятся образцы кальцитовых гнезд в ассоциации с довольно крупными выделениями юшкинита (до 2 см) и редкой минерализацией, представленной сульванитом, сфалеритом-Cd, ванадиево-медными окислами (муз. № 666/775). Много предметов, характеризующих камнерезное искусство, передано им в зал «Самоцветы». Особо привлекает внимание нефритовая ваза высотой около 12 см, панно диаметром 80 см со вставками из флюорита, ожерелье из арктического янтаря. Украшением залов музея являются также привезенные Н. П. Юшкиным крупные штуфы пайхойского яшмоида и барита, причудливые конкреции.

С момента создания музея при комплектации фондов придерживались региональной направленности, однако для расширения кругозора посетителей был организован экспозиционный зал, в которой демонстрируются образцы и из других регионов мира. Благодаря Н. П. Юшкину в музее появились минералы из различных уголков Земли. Например, коллекция минералов с месторождений Южного Урала, Дальнего Востока, Карелии, Кольского полуострова и зарубежных стран (Болгария, Бразилия, Китай и др.).

С момента открытия геологический музей начал принимать посетителей, для которых проводились экскурсии и сотрудниками Института геологии. Николай Павлович на протяжении всей сорокапятилетней работы музея с удовольствием ежегодно проводил многочисленные экскурсии для различных категорий посетителей. За эти годы он принимал делегации из Китая, Венгрии, Швеции, Финляндии, Кореи, Норвегии, Канады, Франции, Польши, Болгарии, Индии, США, Германии, Чехословакии и других стран. На базе геологического музея Н. П. Юшкиным проводились встречи с членами Правительства Республики Коми, с главами администраций областей средней полосы РФ, с руководителями промышленных предприятий Северо-Западного округа. С особой гордостью Николай Павлович проводил экскурсии для коллег из других научных учреждений, приезжающих в Институт геологии на различные конференции и семинары.

Николай Павлович с неподдельным интересом участвовал в жизни геологического музея им. А. А. Чернова, и его новые и оригинальные идеи нашли отражение в фондовой и экспозиционной деятельности музея, которые вдохновляют на новые свершения.

В. И. Вернадский и Н. П. Юшкин о проблеме возникновения жизни

Ю. Л. Войтеховский
ГИ КНЦ РАН, Апатиты; *woyt@geoksc.apatity.ru*

Есть тема, объединяющая научное творчество двух выдающихся российских геологов — акад. В.И. Вернадского (1863–1945), 150-летие которого отмечается в этом году, и акад. Н. П. Юшкина (1936-2012), ушедшего в историю недавно. Это проблема возникновения жизни как космического, вселенского феномена. Ни один, ни другой, ни кто-либо ещё не дали ей удовлетворительного решения. Но следует отдать должное мыслителям, осмелившимся и сумевшим содержательно говорить о ней.

В. И. Вернадский обратился к проблеме жизни в рамках развиваемой им концепции биосферы, указав «на принадлежность жизни к таким же общим проявлениям реальности, как материя, энергия, пространство, время» [3, с. 155]. Он рассматривал жизнь на всех возможных уровнях иерархии: биологического индивида; биологического вида, проявленного в смене поколений; биоценоза; биокосной системы (например, почвы); биосферы; наконец, космического феномена. Нас, в первую очередь, интересуют два аспекта проблемы: вечность жизни и её специфическое отношение ко времени.

Первый аспект содержится в следующем эмпирическом обобщении. «Между живыми и косными естественными телами биосферы нет переходов — граница между ними на всём протяжении геологической истории резкая и ясная» [3, с. 172]. Действительно, если, согласно принципу Ф. Реди, живое не произошло от косного, а третьего не дано, то жизнь существовала всегда. Очевидная предпосылка тезиса — актуальная вечность вселенной [1].

Второй аспект обозначен, например, следующей формулировкой: «Для тела живого организма отделить время от пространства невозможно. Смерть организма, не существующая в косных телах биосферы, и есть такое отделение» [2, с. 191]. Из неё следует, что время дано живому не так, как косному. В отличие от косных, живые тела проживают отпущенное время активно (органично, имманентно). Окончание их времени обозначено качественным переходом (умиранием, прекращением жизни) без исчезновения их (жизни и времени) носителя – косного тела. Но тогда не является ли жизнь как таковая вселенским часовым механизмом, фиксирующим феномен времени жизнями биологических индивидов, видов, биоценозов, биосфер?..

Н. П. Юшкин обратился к теме «минералогия и жизнь» очень рано, ещё в дипломных работах, рассматривая происхождение месторождений самородной серы с участием бактерий. Одна из его первых работ в академических журналах – критический анализ книги М.В. Иванова «Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы» [5]. На собственном материале участие бактерий в образовании самородной серы было детально показано им в диссертации [6]. Постепенно эта тема стала одной из ведущих в его творчестве с целым рядом разделов: роль минералов в происхождении и обеспечении жизни, сингенез и коэволюция живого и минерального миров, витаминералогия (минералогия жизни) [4, с. 28].

Что принципиально отличает взгляды Н. П. Юшкина от взглядов В. И. Вернадского на проблему происхождения жизни? Казалось бы, «концепция углеводородной кристаллизации жизни» - попытка представить её как естественное окончание минералообразующего процесса [7–10]. Какая при этом может быть вечность жизни? Но так ли противоречивы их точки зрения? Пристальный взгляд скорее обнаруживает их согласованность. Действительно, вечность жизни, по В. И. Вернадскому, можно помыслить не иначе как интеграл по бесконечному числу рождающихся и исчезающих космических тел — носителей жизни. При этом логика естествоиспытателя требует признать, что известная нам форма жизни должна была зародиться хотя бы однажды (с последующей панспермией). Представляется, что именно эту возможность и пытался обосновать Н. П. Юшкин на примере планеты Земля.

Как быть с принципом Ф. Реди? По-видимому, противопоставление живого косному (а третьего не дано) в проблеме происхождения жизни не верно. Вероятно, естественные физико-химические (в том числе минералообразующие) процессы, подразумевающие потоки вещества и энергии (процессы самоорганизации), приводили к образованию всё более сложных высокомолекулярных соединений (структур), обладавших теми или иными свойствами живого (например, репликация, по Н. П. Юшкину). В некоторый момент совершился качественный скачок — образование естественных тел (по В.И. Вернадскому), носителей комплекса автокаталитических реакций, который мы и называем жизнью. Возможность структур на границе живого и косного доказывается существованием вирусов.

Литература

1. *Аксёнов Г. П.* В логике вечности жизни. М.: ИИЕТ РАН, 2011. 70 с.

2. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и её окружения. М.: Наука, 1965. 364 с.

3. *Вернадский В. И.* Философские мысли натуралиста. М.: Наука, 1988. 520 с.

4. Николай Павлович Юшкин / Сост. Л. А. Овчинникова и др. М.: Наука, 2011. 253 с.

5. Юшкин Н. П. О книге М. В. Иванова «Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы» // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 1. С. 134–136.

6. *Юшкин Н. П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Автореф. дис. уч. ст. к.г.-м.н. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1967. 18 с.

7. *Юшкин Н. П.* Концепция углеводородной кристаллизации жизни // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. Тез. докл. II межд. семинара. Сыктывкар, 17–22 июня 1996 г. Сыктывкар: Геопринт, 1996. С. 73–74.

8. *Юшкин Н. П.* Минеральный организмобиоз. Концепция углеводородной кристаллизации жизни // Лекции лауреатов Демидовской премии (1993–2004). Екатеринбург, 2006. С. 275–303.

9. *Yushkin N. P.* Natural polymer crystals of hydrocarbons as models of prebiological organisms // J. Crystal Growth. 1996. V. 167. N 1–2. P. 237–247.

10. *Yushkin N. P.* Hydrocarbon crystals as proto-organisms and biological systems predecessors // Instruments, methods and missions for astrobiology. San Diego. 1998. V. 3441. P. 234–246.

Северная научно-промысловая экспедиция: комплексные исследования Европейского Северо-Востока России в 1920–1925 гг.

А. А. Иевлев

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

4 марта 1920 г. приказом Высшего Совета Народного Хозяйства (ВСНХ) была образована Северная научно-промысловая экспедиция (Севэкспедиция) в системе Научно-технического отдела ВСНХ с целью научно-практического использования производительных сил на Крайнем Севере. Севэкспедиция получила право организовывать горно-геологические и другие исследовательские отряды. Все расходы по организации работ брал на себя ВСНХ. Во главе Севэкспедиции в 1920–1921 гг. стоял президиум из 3 человек (Р. Л. Самойлович, С. В. Керцелли, Н. А. Кулик), назначаемых президиумом ВСНХ. Руководил научной деятельностью Севэкспедиции ученый совет, помещавшийся в здании Академии наук в Петрограде. Во главе ученого совета стоял председатель — президент Академии наук А. П. Карпинский, его заместителем был академик А. Е. Ферсман. Членами ученого совета были президент Русского географического общества Ю. М. Шокальский, профессора Н. М. Книпович, Л. С. Берг, К. М. Дерюгин и др. Для связи с Петроградским ученым советом в Москве было создано ученое совещание во главе с профессором М. М. Новиковым (председатель) и членами: профессорами Г. В. Вульфом, А. Н. Реформатским, А. А. Черновым и др. В Архангельске, Мурманске и Вологде были хозяйственно-административные базы (отделения) Севэкспедиции для оказания помощи партиям (отрядам), выезжающим на весенне-летние исследовательские работы на места. Наиболее крупным было Архангельское отделение, где находилось и Межведомственное совещание при Севэкспедиции, в которое входили представители местных учреждений, председателем совещания был Р. Л. Самойлович. В 1925 г. председатель ВСНХ Ф. Э. Дзержинский подписал приказ о переименовании Севэкспедиции в НИИ по изучению Севера.

Назначение Р. Л. Самойловича руководителем Севэкспедиции было закономерным. В 1912 г. он участвовал в качестве горного инженера в экспедиции В. А. Русанова, направленной для исследования угольных богатств Шпицбергена и организации их эксплуатации. Он проявил себя инициативным и практичным исследователем, в различных местах архипелага было поставлено свыше 20 заявочных столбов. В 1912 г. в Петрограде было учреждено русское горнопромышленное товарищество «Грумант» для работ на Шпицбергене. Эта компания в 1913 г. поручила Р. Л. Самойловичу продолжить изыскания угля на Шпицбергене, намереваясь довести площадь своих владений там до 80 квадратных верст. Вместе с проведенными исследованиями на Шпицбергене в 1913 г. было попутно добыто 10 000 пудов угля, из которых 5 000 пудов на пароходе «Мария» было отправлено в Петроград. Анализы показали, что уголь был коксующимся, пригодным для металлургических целей. Ожидаемые запасы угля, оценивались в 100 млн. т.

Уже в 1920 г. Севэкспедиция развернула широкомасштабные по научному и территориальному охвату исследования. Среди них: научно-промысловые работы в Мурманском и Баренцовом морях; опыт рыборазведения в Архангельске; стационарные работы на Мурманской биологической станции; изучение биологии семги и сельди в Белом море; ихтиологические исследования на Печоре; геологическое изучение Хибинского массива; обнаружение и исследование магнитного железняка на Кольском полуострове; почвенно-ботанические исследования вдоль Мурманской железной дороги; оленеводная экспедиция в Большеземельской тундре; экономические исследования Мурманского района.

Еще более масштабны были работы Севэкспедиции в 1921 г.:

— в Хибинах работал геолого-минералогический отряд академика А. Е. Ферсмана;

— Новоземельский отряд под руководством Л. Р. Самойловича проверял сведения о находках угля на Новой Земле; в Крестовой губе отрядом был обнаружен каменный уголь во многих пунктах на побережье, но в коренных породах его найти не удалось, что позволило определить находку как имеющую лишь теоретический интерес;

— острова и побережье Ледовитого океана исследовал Карский отряд;

— в районе Кандалакшского залива Белого моря вел работы горно-разведочный отряд;

— Пинежский геологический отряд возглавлял М. Б. Едемский;

— Мурманский геологический отряд вел работы под руководством П. В. Виттенбурга;

— почвенно-ботанический отряд Н. И. Прохорова проводил изыскания в районе Мурманской железной дороги;

— Северо-Кольский отряд В. М. Кузьмина исследовал внутренние территории Кольского полуострова;

— Большеземельский отряд Д. Д. Руднева вел работы в районе р. Шапкиной; в среднем течении р. Шапкиной в речном аллювии был найден каменный уголь, что позволило сделать вывод о том, что где-то поблизости должно быть коренное месторождение угля (по р. Черной, в верховьях р. Шапкиной либо около Питкова Камня); эта находка была расценена руководством экспедиции как «отправной пункт для изысканий здесь угля»;

— гидролого-ихтиологический отряд Г. Ф. Друккера и Н. М. Книповича изучал рыбные запасы северных морей;

— Мурманская биологическая станция проводила исследования Баренцова моря;

— биотехнический отряд вел работы на о. Кильдин и на Мурманской биологической станции, изучая водорослевый и фаунистический материал морей;

— промышленный отряд С. Я. Мительмана выяснял возможность создания консервной промышленности на Мурманском побережье;

— Беломорский ихтиологический отряд В. В. Чернавиной изучал биологию и промысел семги и других промысловых рыб на Терском берегу Белого моря;

— Печорский ихтиологический отряд возглавляли В. К. Солдатов и С. А. Зернов;

— Н. С. Кононов и Н. Н. Волков исследовали промысловое судостроение в районе Онежского залива Белого моря;

— оленеводный отряд С. В. Керцелли обследовал оленеводство Лапландии и Карелии;

— Печорский этнографический отряд Д. Д. Травина вел работы в Усть-Цильме;

— художник Н. Г. Прохоров как сотрудник Обско-Енисейского этнографического отряда выполнил ряд графических и акварельных зарисовок быта местных жителей;

— Беломорский экономический отряд возглавлял В. В. Никольский;

— Мурманский экономический отряд вел работы под руководством Г. А. Мебуса;

— Печорский экономический отряд Н. В. Воленса провел предварительную экономическую рекогносцировку для будущего статистическо-экономического обследования района р. Печора и ее притоков, обследовав 19 населенных пунктов и составив поселенные описания;

— экономический отряд В. Э. Дена вел исследования района Мурманской железной дороги.

Кроме того, в 1921 г. от Севэкспедиции в бассейне р. Илыч (Северный Урал) вел работы Верхне-Печорский отряд А. А. Чернова (членами отряда были В. А. Варсанофьева, Т. А. Добролюбова, Т. И. Новикова, А. И. Погарская и Е. Г. Батюшкова) с целью поиска углей кизеловского типа в каменноугольных отложениях. Отрядом были исследованы здешние залежи графита. В отчете Севэкспедиции записано: «Графитовый сланец представляет метаморфизованные пласты угля, по-видимому, нижнекаменноугольного возраста... В настоящее время шансы на нахождение промышленного угля нужно считать более значительными: в нижнекаменноугольную эпоху были благоприятные условия для накопления мощных пластов угля в области западного склона Северного Урала. Вдали от магматических очагов, около которых произошла метаморфизация угля в графит, можно ожидать нахождение неизменных пластов каменного угля» [3, С. 23–24].

В 1920–1922 гг. Севэкспедиция издала 15 выпусков своих трудов, отражавших результаты собственных исследований по широкому кругу проблем освоения Севера.

В 1923 г. Севэкспедиция организовала 3 отряда на Печору: В. А. Варсанофьевой (геологические

исследования в районе р. Илыч и на Урале), Т. Н. Добролюбовой (изыскания в районе р. Подчерем) и А. А. Чернова (по маршруту Троицко-Печорск — Подчерем — Илыч — Троицко-Печорск). Именно в отчете о работах Печорского геологического отряда Севэкспедиции летом 1924 г. профессор А.А. Чернов впервые сформулировал судьбоносный для Республики Коми вывод: «Таким образом, в настоящее время начинают выступать на Северо-Востоке европейской части СССР неясные контуры большого каменноугольного бассейна, который естественно назвать Печорским» [4, С. 29].

Руководящие хозяйственные органы Страны Советов очень серьезно отнеслись к научному предвидению А. А. Чернова: «Бюро съездов по изучению производительных сил при Госплане СССР сообщило Северо-Восточной областной плановой комиссии, что разведка, произведенная проф. А. А. Черновым, дала положительные результаты. По его мнению, в настоящее время начинают выступать на северо-востоке Европейской части СССР неясные контуры каменноугольного бассейна» [1, С. 16]. Уже в июне 1925 г. Северо-Восточная областная плановая комиссия провела в Архангельске Первую конференцию по изучению производительных сил и народного хозяйства Северо-Восточной Области, первым вопросом повестки которой значилось «Залежи каменного угля на Севере и возможность их эксплуатации» [2, С. 12].

В 1926 г. в Трудах Института по изучению Севера, изданных НТО ВСНХ, была опубликована работа А.А. Чернова «Полезные ископаемые Печорского края», явившаяся первым обобщением имевшихся сведений о различных видах минерального сырья Коми края: нефти, угля, свинцового блеска, медных и железных руд, точильных камней и др.

Литература

1. Архангельская губерния. Выпуск первый: Материалы по вопросу о колонизации и внутреннем расселении Северо-Восточной области. Архангельск: Центральная типография ОМХ, 1925. 139 с. (Издание Областной и Архангельской губернской плановых комиссий).

2. К I-ой Конференции по изучению производительных сил и народного хозяйства Северо-Восточной Области и ко II-му Областному краеведческому съезду. Архангельск: Центральная типография ОМХ, 1925. 24 с.

3. Работы отрядов Севэкспедиции в 1921 г. Предварительный отчет. Петербург: Гос. изд-во, 1922. 95 с. (Тр. Северной научно-промысловой экспедиции. Вып. 14).

4. Угольная сокровищница Севера: Сборник документов и материалов. Сыктывкар, 1984. 312 с.

Кристаллографические «рельсы» Федорова

Е. В. Колониченко

Москва

«...По-видимому, федоровские группы являются очень глубокой константой природы, возможно, даже разумно не обобщаемой...»

Р. В. Галиулин [1]

Самым удивительным, после открытия немецкими физиками В. Фридрихом, П. Книппингом и М. Лауэ (Нобелевская премия 1914 года) в 1912 году дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и последующих расшифровок английскими физиками У. Г. Брэгга и У. Л. Брэгга (Нобелевские премии 1915 года) [2] структур кристаллов, было признание, что расшифрованные рентгеноструктурным методом структуры кристаллов были уже раннее установлены Е. С. Федоровым. Его фундаментальный труд «Симметрия правильных систем фигур» [3] вышел почти на четверть века раньше вышеозначенных событий. Такого триумфа научного предвидения удостоен был только Периодический закон Д. И. Менделеева.

Е. С. Федоров был также удивлен, что атом оказался в узле решетки: «...значит атом устроен тоже правильно...». Существует ли кристаллическая решетка без атомов, как физический феномен? Вопрос далеко не праздный, если учесть отношение Е.С. Федорова к эфиру: «...Если мы говорим о равенстве и параллелизме кристаллических молекул, то это относится также к эфиру...» [4]. Какую структуру должен иметь эфир, если принять, что любая, в том числе аморфная, структура твердого тела ложится на «рельсы Федорова» и движется в пространстве.

На рис. 2 показана схема (один из вариантов) вероятного «тупика», построенного из узловых прямых. Такая теоретически распространенная «дефектность», построенная на узловых прямых, имеет куда большие периоды, чем та, которая ограничена окружностью. Таков, возможно один из вариантов образования наноминерального объекта. «Поскольку число Федоровских групп в пространстве Лобачевского бесконечно, число разных видов наноминералов будет также бесконечно» (Галиулин, 2008).

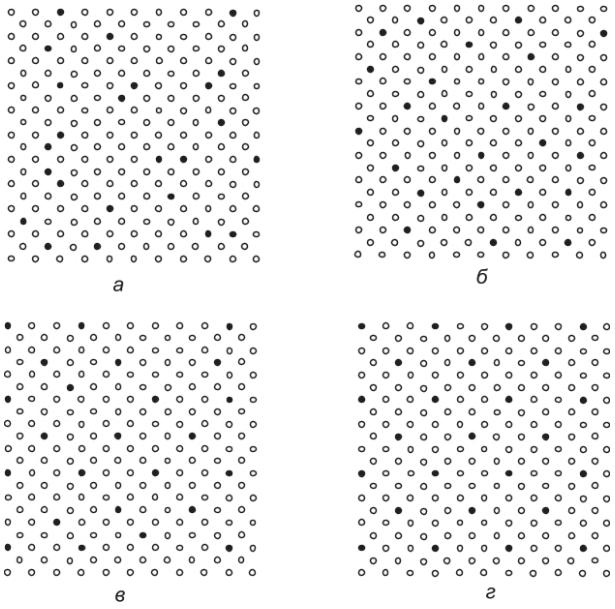


Рис. 1. Теоретические типы структур с примесными (черное) атомами (ионами) по Г. Б. Бокию: *а* — не упорядоченная; *б* — ближний порядок; *в* — не полно упорядоченная; *г* — упорядоченная

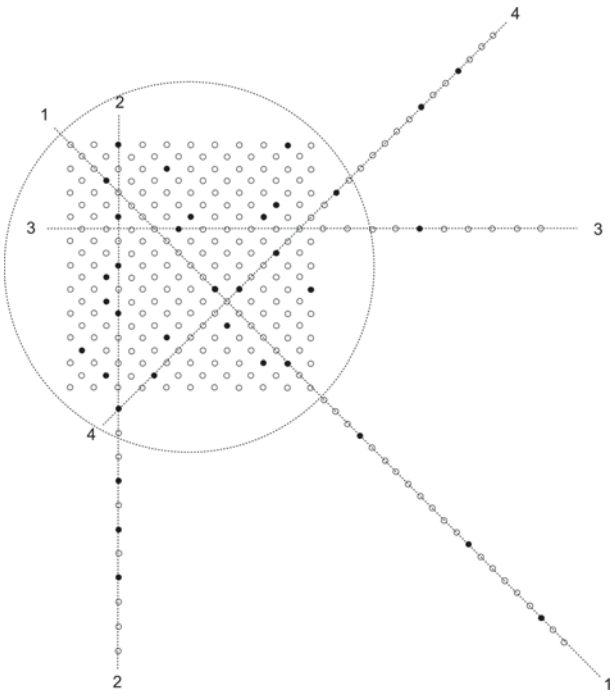


Рис. 2. Неупорядоченная структура в окружении упорядоченных узловых прямых. В удлинениях 1-1; 2-2; 3-3; 4-4, повторены узлы и дефекты самой неупорядоченной структуры

При разбиении вероятностного пространства [5–8], мы обратили внимание, что кристаллохимический анализ Е. С. Федорова [9] уже содержит как недостатки (всякий метод имеет ограничения), так и перспективы развития. Светоносный эфир как никакой другой подходит для исследований взаимодействий света и кристаллического вещества. Симметричные конструкции разбиений оказались идентичны светоделительным решеткам Дамана [10, 11]. На рис. 3 показано такое разбиение, используемое в качестве дифракционной решетки для исследования спектров рассеяния и отражения в минералах. Такая когнитивная графика претендует на возможную структуру вероятного эфира.

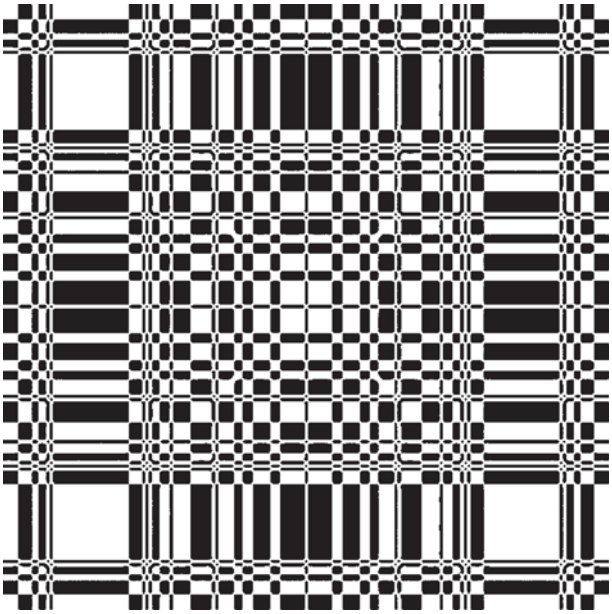


Рис. 3. Разбиение вероятностного пространства на секторы

Литература

1. *Юшкин Н. П., Шафрановский И. И., Янулов К. П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука. 1987. 335 с.

2. *Фолта Я., Новы Л.* История естествознания в датах: Хронол. обзор: Пер. со словац./ Предисл. и общ. ред. А. Н. Шамина. М.: Прогресс. 1987. 495 с.

3. *Федоров Е.С.* Симметрия правильных систем фигур. СПб.: Тип. А. Якобсона, 1890. [2], 148 с.

4. *Федоров Е. С.* Симметрия и структура кристаллов: основные работы / Под ред. А. В. Шубникова и И. И. Шафрановского. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 630 с. (Сер. Классики науки).

5. *Колониченко Е. В.* Структура вероятностного пространства, формально связанного с изоморфизмом минералов.// Структура и разнообразие минерального мира. Материалы международного минералогического семинара, Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 17–19 июня, 2008, С. 75–76

6. *Колониченко Е. В.* Разбиение вероятностного пространства, формально связанного с изоморфизмом минералов // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 3–6.

7. *Колониченко Е. В.* Статистическая теория изоморфизма как инструмент исследования // XI Съезд РМО «Современная минералогия: от теории к практике» и Федоровская сессия 2010, 12–15 октября 2010 г., СПб URL: http://www.minsoc.ru/2010-1-25-0.

8. *Колониченко Е. В.* Изоморфные ряды В. И. Вернадского: современное состояние и перспективы развития./ Наука и просвещение. Посвящается 150-летию со дня рождения академика В. И. Вернадского. Коллектив авторов. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 356с.

9. *Федоров Е. С.* Кристаллохимический анализ. СПб.: Изд-во Образование, 1914. 190 с. (Новые идеи в химии. Сб. 5. 1914). URL: http://e-heritage.ru/ras/view/publication/general.html?id=42051526

10. *Dammann H.* Color separation gratings // Applied Optics. 1978, Vol.17, № 15. PP. 2273–2279.

11. *Dammann H.* Spectral characteristics of stepped-phase Gratings // Optik. 1979. Vol. 53. PP. 409–417.

12. *Галиулин Р. В.* Кристаллография — наука всех наук. 10 лекций. Новогодний подарок школьникам. М. 2008. 59 с.

К вопросу о структуризации минерального вещества

О. С. Кочетков

Ухтинский Государственный Технический Университет, Ухта; *okochetkov@ugtu.net*

К настоящему времени практически следует считать доказанным, что физически разнофазовые состояния вещества одного химического состава могут иметь переходные, зачастую на наноуровне, зоны, что позволяет утверждать, что понятие «минерал» предполагает широкие структурные переходы одной фазы к другой и что замыканием кристаллического состояния, как обязательным признаком «минерала» руководствоваться [1–7], с обособлением некристаллического состояния в виде «минералоида», невозможно.

Весьма показательно, что такая разнофазовая позиция «минерала», как понятия, нашла «половинчатое» отражение в его последней официальной трактовке (Геологический словарь, 2010-2012 годов издания ВСЕГЕИ), что следует рассматривать как отступление от геологически более прогрессивных и чётких позиций в этом вопросе Вернадского В. И., Григорьева Д. П. [8], А. С. Бетехтина и других маститых учёных на единой генетической основе. Только в соответствии с широкой трактовкой понятия «минерала» сама наука «Минералогия» обретает полную фундаментальность, поднимаясь на один иерархический уровень с «Биологией», которая, со своей стороны, как фундаментальная наука, охватывает всё многообразие органического мира, выделяя один индивидуализированный объект систематизации «организм» без каких-либо «организоидов». В таком случае, как современные главные естественные науки «Биология» и «Минералогия» должны охватывать в своих системах всё планетарное, живое и косное, вещество планеты «Земля» и, возможно, сходных планет Вселенной, ещё нам неизвестных. Тем самым три царства мира Аристотеля будут отвечать природным системам «Минералогии» (минеральное царство) и «Биологии» (царства животное и растительное) в полном объеме.

Сегодня, принимая, как реализуемую, кватаронную концепцию Асхабова А. М. [9] об ультрамикронных частицах, можно констатировать, что она рассматривает структурные процессы кристаллизации и аморфизации в природе, как происходящие на одном конструктивном уровне минерального созидания (рис. 1).

Однако «зародышевая» стадия структуризации вещества в результате дальнейшего роста «зародышей» сопровождается наследованием формы «зародыша» по принципу структурного наследования. Тогда получаем два вида формы «зародышей»: 1) «полиэдрический» и 2) «сфероидальный». Они в процессе роста увеличиваются, но в разных масштабах. «Полиэдрическая» форма реализуется только при действии электромагнитных и частью межмолекулярных сил. А «сфероидальная» форма соответствует совокупному действию электромагнитных, межмолекулярных и затем гравитационных сил в условиях вращения. Симметрично-векторное наследование пространственно-структурной ориентации центрально-симметричного вида во втором случае обусловливает развитие сферичных форм в масштабе планеты, от начальной стадии, связанной с коллоидно-дисперсным состоянием минерального вещества, до размеров самой планеты, благодаря сочетанию разных форм энергетических и гравитационных сил связи и их центрально-симметричному действию (рис. 2). В условиях фазово-гравитационной дифференциации минерального вещества с выделением основных качественных уровней его дифференциации сформировались: атмосфера (газовая фаза), гидросфера (жидкая фаза), литосфера + мантия (твёрдая аморфно-кристаллическая фаза), ядро (твёрдо-плазменная фаза).

Глобальная геосферная дифференциация свидетельствует о значительных переменах в фазовом состоянии протоминерального вещества и его активном поведении в условиях ротации Земли, в частности, с образованием лито-мантийных сфероидов магмы, как пирозоля, называемых астенолитами. В

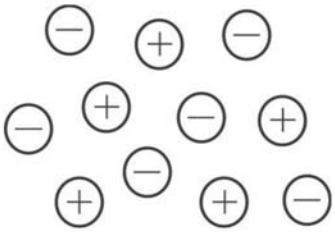
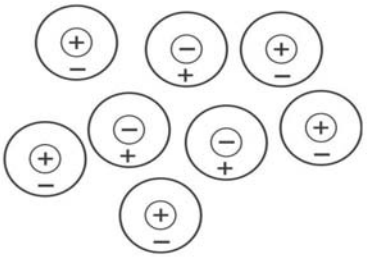
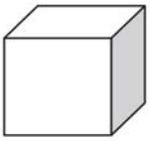
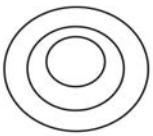
	Истинный раствор	**Коллоидный раствор**
Ультрамикронная структура раствора		
Температура раствора	T° — разная	T° — разная
Концентрация вещества	C — низкая	C — высокая
Механизм образования зародыша	кристаллизация	свертывание (сегрегация, слипание)
Осадок	кристаллическое вещество	коллоидное вещество
Структура осадка	кристаллы, размеры от микрона до десятков *м* 	глобулы , размер от микрона до диаметра космических тел (звёзд, планет) 

Рис. 1. Механизмы структуризации минерального аморфно-кристаллического вещества

Рис. 2

то же время вещественно-минеральное единение литосферы и мантии исключает вероятность их тангенциального смещения в пограничной зоне. Дискретность астеносферы в промежуточной и континентальной корах только способствует этому. Отсутствие латерального смещения не исключает вертикальных смещений, возможных вихревых движений вокруг «максимумов» и «минимумов» размещения центробежных гравитационных сил (изостазийных мегаблоков). В итоге глобальные горизонтальные перемещения, в виде дрейфа континентов, ставятся под сомнение, как и в целом, реализация гипотезы мобилизма в геотектонике [10].

Напротив, имеющиеся факты латерального смещения земного ядра относительно вышележащих геосфер вполне обоснованы, учитывая твердоплазменную структуру сверхплотного земного ядра и его колоссальную инерционную силу, способствующую латеральному торможению ядра в условиях ротации.

Подводя итог вышеизложенному, отметим тот факт, что два пути выделения из растворов, расплавов растворенных веществ указал М. В Ломоносов в своем труде «Введение в истинную физическую химию», назвав их «кристаллизацией и свертыванием». И тем самым, считает Ф. В. Чухров [1], он открыл коллоидное состояние минерального вещества и механизм его агрегации. Повсюдность распространения в природе газовых смесей, истинных растворов, а наряду с ними коллоидных растворов и расплавов, делает последние исходными источниками разнофазовых минеральных новообразований, т. е. минеральных видов и их агрегатов на протяжении всей эволюции Земли как планеты, базируясь на общепринятой гипотезе о холодном газопылевом коллоидно-дисперсном состоянии вещества протопланетного сгущения будущей Земли. В частности, она определила вещественно-минеральное единство «каменной» оболочки (литосфера + мантия), как срединной и каркасной в макропространстве ближнего космоса, сделало ее достаточно монолитной в последующих инверсиях Земли как планетарного тела со стабильным структурным каркасом [10].

Литература

1. *Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР. М., 1955 г., 472с.

2. *Голубев Е. А.* Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. ISBN5-7691-1659-5.155с.

3. *Кочетков О. С.* Минерал и его место в иерархии планетарного вещества. В сборнике «Геология и экономика минерального сырья Тимано-Печорского региона» Изд. «Наука». Ленинград, 1989 г., 6–14.

4. *Поваренных Ю. М.* «Являются ли минералоиды минералами?» В сборнике «Некристаллические состояния твердого минерального вещества» Материалы к международному минералогическому семинару. Сыктывкар. Изд .РАН. 2001 г., 270 с.

5. *Сидоренко Г. А.* «К сущности понятия «минералоид». Там же.

6. *Юшкин Н. П.* Твердое некристаллическое вещество литосферы» В сборнике «Некристалличесское состояние твердого минерального вещества». Материалы к минералогическому семинару. Изд. РАН, Сыктывкар, 2001 г., 270 с.

7. *Кочетков О. С.* К проблеме структуризации минерального вещества. Сборник научных трудов [Текст]: материалы научно-технической конференции (20 сентября 2011 г.): в 3 ч.; ч. 1/под редакцией Н. Д. Цхадая. Ухта: УГТУ, 2011. С. 101–105.

8. Геологический словарь. Т. 1. Изд. «Недра», М. 1973 г. 488 с.

9. *Асхабов А.М.* Кватаронный генезис некристаллических материалов. В сборнике «Некристаллическое состояние твердого минерального вещества». Материалы к Международному минералогическому семинару. Сыктывкар, Изд. РАН, 2001, 270 с.

10. Ротационные процессы в геологии и физике/*ответств. ред. Е.Е. Милановский,* М.: Комкнига, 2007. 528 с.

Минералогическая научно-педагогическая школа Н. П. Юшкина на кафедре геологии Сыктывкарского государственного университета

Т. П. Майорова
СыктГУ, Сыктывкар; *mayorova@geo.komisc.ru*

Классическое университетское геологическое образование в Республике Коми имеет недолгую историю. Оно зародились в 1996 году, когда в Сыктывкарском университете открылась новая специальность «Геология». Одновременно была создана кафедра геологии под руководством академика РАН, доктора геолого-минералогических наук, профессора Н. П. Юшкина, директора Института геологии Коми НЦ УрО РАН, который был организатором и идейным вдохновителем этого проекта [1]. При выборе специальности «Геология» из обширного списка геологических направлений Н. П. Юшкин, заинтересованные руководители производственных организаций и правительство республики руководствовались теми соображениями, что она дает фундаментальное геологическое образование и готовит специалистов, способных в будущем обеспечить развитие геологической съемки, поисков и разведки твердых полезных ископаемых [4]. Профессорско-преподавательский коллектив кафедры геологии был сформирован из высококвалифицированных научных сотрудников Института геологии Коми НЦ УрО РАН [2]. В 2011 году кафедра геологии отметила свое 15-летие [3].

Формирование дисциплин учебного плана специальности «Геология» осуществлялось согласно Государственному образовательному стандарту (ГОС), в котором с одной стороны были прописаны обязательные дисциплины (федеральный компонент), с другой — выделялся блок дисциплин специализации, устанавливаемый вузом, в котором находили отражение региональные и научно-педагогические особенности каждого высшего учебного заведения. Несмотря на то, что в Сыктывкарском университете была открыта специальность «Геология», возглавил кафедру геологии Н. П. Юшкин — лидер Сыктывкарской минералогической школы, широко известный в России и за рубежом ученый-минералог. Научные интересы Н. П. Юшкина нашли отражение в образовательной программе подготовки специалистов-геологов. В учебный план специальности «Геология» вошла группа минералогических дисциплин, отражающих современный этап развития минералогии. Базовый курс «Минералогия» на протяжении более 15 лет читал первокурсникам сам профессор Н. П. Юшкин. Дальнейшее расширение и углубление минералогических знаний осуществлялось в курсе «Топоминералогия» (Т. П. Майорова). Таким образом, закладывалась основа для восприятия авторского курса лекций Н. П. Юшкина «Витаминералогия — минералогия жизни», который он читал уже студентам 3 курса. Поскольку минералогические исследования требуют хорошего знания современных методов изучения вещества, в программу подготовки геологов вошли курсы «Современные методы физических исследований» (В. П. Лютоев) и «Методы структурных исследований вещества» (Г. Н. Лысюк). Кроме того, родственные минералогии дисциплины — «Геология полезных ископаемых» (Т. П. Майорова), «Геология рудных и нерудных полезных ископаемых» (С. К. Кузнецов), «Металлогения» (А. Ф. Кунц, С. К. Кузнецов), «Поиски и методика разведки месторождений полезных ископаемых» (М. Ю. Сокерин), «Космическая геология» (Г. Н. Лысюк), подготовлены и читаются учениками Николая Павловича, сотрудниками Отдела минералогии, который он возглавлял в течение многих лет. Таким образом, на кафедре геологии за время ее существования сложилась как научная, так и педагогическая школа академика Н. П. Юшкина, зарегистрированная в Министерстве образования и науки РФ как «Научно-педагогическая школа академика Н. П. Юшкина «Науки о Земле» (2002–2012 гг., код регистрации 712).

Типовая программа курса «Минералогия» разработана Учебно-методическим объединением по геологии и включает ряд фундаментальных разделов минералогии, но Н. П. Юшкин читал эту дисциплину в своей творческой редакции, уделяя особое внимание таким направлениям как «Анатомия и онтогения минералов» и «Эволюция минерального мира». Он не признавал современные методы чтения лекций с использованием компьютерных презентаций, предпочитая делать рисунки мелом на доске, чтобы студенты успевали рисовать их вместе с ним, а затем показывал и комментировал крупные фотографии реальных минералогических объектов из подборки материалов собственных исследований. Таким образом, студенты приобретали навыки зарисовки кристаллических структур, минеральных агрегатов, внутреннего строения кристаллов и т. д., которые демонстрировали не только при сдаче экзамена по минералогии на втором курсе, но и на

старших курсах, в том числе при выполнении курсовых и дипломных работ, во время производственных практик.

В авторском курсе «Витаминералогия — минералогия жизни» нашли отражение научные интересы Н. П. Юшкина последнего десятилетия в области биоминералогии, коэволюции живого и минерального миров, роли минералов в происхождении и обеспечении жизни [5, 6, 7].

В этих лекциях Николай Павлович рассматривал проблемы биоминералогии, выделял комплекс важнейших биоминералогических исследований, который позволяет существенно углубить знания о взаимоотношениях между живым и косным мирами, раскрыть новое междисциплинарное научное направление — минералогию жизни или «витаминералогию». Биоминералогические исследования могут дать фундаментальную информацию для познания механизмов происхождения жизни на Земле — проблемы, волнующей все человечество на протяжении многих веков и столь же далекой от решения, как и в начале. Большое внимание обращалось им на особенности структуры минерального и биологического миров, на изоморфизм и изофункциональность, биоминеральные гомологии, минеральные истоки жизни, минеральный организмобиоз, эволюционные инновации, проблемы коэволюции.

Он обращал внимание студентов на практическое значение нового направления. Оно определяется тем, что на основе биоминералогической информации развиваются новые технологические направления: биогеотехнология, биоминералургия, биосинтез минералов, возможно создание биосинтеза кристаллов. Биоминералогия будет полезной в решении ряда сложных проблем взаимоотношения человека и окружающей среды, экологических проблем.

Важность проблемы и включение этого курса в программу подготовки геологов обусловлена еще и тем, что, по мнению Н. П. Юшкина, необходима подготовка специалистов нового типа — биоминералогов, способных вести исследования на стыке биологии и минералогии, хорошо владеющих общей теорией естествознания, биологической и минералогической методологией.

Продолжением идеи о роли минералов в обеспечении жизни являлся еще один разработанный Н. П. Юшкиным курс лекций «Экологическая геология», который читался им студентам-геологам и в адаптированном виде под названием «Геоэкология» студентам-химикам.

Под влиянием научного авторитета и увлеченности минералогией самого Н. П. Юшкина и его учеников, а также наличия в Институте геологии современной приборно-аналитической базы, по минералогическому направлению студентами кафедры геологии выполнено 122 курсовые и 54 дипломные работы (около 30 % от всех, выполненных на базовой кафедре геологии). По материалам проведенных исследований студентами единолично и в соавторстве с преподавателями и сотрудниками Института опубликовано более 77 научных работ, как в материалах конференций разных уровней, так и в центральных журналах. Под руководством Н. - П. Юшкина и его учеников-минералогов защитили кандидатские диссертации по специальности 25.00.05 — «Минералогия, кристаллография», 10 выпускников кафедры геологии, большинство из которых продолжают минералогические исследования в стенах Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Таким образом, минералогическая составляющая в общем объеме дисциплин учебного плана и в подготовке специалистов-геологов на кафедре геологии достаточно весома. В этом выразилось влияние Н. П. Юшкина и других представителей его Сыктывкарской минералогической школы. За сравнительно короткое время существования кафедры геологии Н. П. Юшкиным создана научно-педагогическая школа, имеющая большой потенциал, в том числе благодаря тесным связям с направлениями научных исследований Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Майорова Т. П., Махлаев Л. В.* Становление университетского образования в Республике Коми // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы. Материалы XIII Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар, 1999. Т. IV. С. 272–273.

2. *Майорова Т. П.* Подготовка специалистов-геологов в Сыктывкарском государственном университете // Горный журнал, 2007. № 3. С. 96–98.

3. *Махлаев Л. В., Майорова Т. П.* Наша кафедра геологии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2011. № 5. С. 22–26.

4. *Пыстин А. М., Майорова Т. П., Махлаев Л. В.* Путь в геологию начинается в школе. Система подготовки геологических кадров в республике // Регион, 2002. № 7. С. 49–51.

5. *Юшкин Н. П.* Структура и проблемы биоминералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 20 с. (Программы фундаментальных исследований Российской академии наук. Отчет. сер.; вып. 18).

6. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия: (42-е чтения им. В. И. Вернадского). М.: Наука, 2002. 60 с.

7. Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров / отв. ред. Н. П. Юшкин, В. И. Ракин, О. В. Ковалева. Сыктывкар: Геопринт, 2007. 202 с.

В. И. Вернадский в Киеве: научно-организационная деятельность в области минералогии и смежных наук

В. И. Павлишин

Украинское минералогическое общество Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко;
v.i.pavlyshyn@gmail.com

Для меня и Украина, и Киев, и Украинская Академия дороги и близки, слились с моей старой личностью.
В. И. Вернадский

В. И. Вернадский был в Киеве несколько раз, но наиболее продолжительное (~ 19 месяцев) и продуктивное пребывание относится к 1918–1919 гг.

Предложение министра-профессора Н. П. Василенко и согласие В. И. Вернадского на создание под его председательством двух комиссий (для выработки законопроекта об учреждении Украинской Академии наук (УАН) и касательно деятельности научных учреждений и высшей школы) побудили Владимира Ивановича к размышлению: *«Все больше вдумываюсь в создание большого центра в Киеве, воспользовавшись благоприятной политической конъюнктурой»* (Вернадский В. И. Дневники, 1994; с. 86). В конечном итоге у него выкристаллизовалась мысль о будущей УАН как о мощном исследовательском центре (а не как обществе ученых), созданном с учетом опыта мировой науки.

П. Я. Стебницкий, который заменил Н. П. Василенко на посту министра, высоко оценил деятельность Комиссий В. И. Вернадского и довел до конца дело образования УАН в Киеве. 14 ноября 1918 г. гетьман П. Скоропадский утвердил принятый Советом министров Украинского государства «Закон об учреждении Украинской академии наук», состоялось первое учредительное Общее собрание УАН, на котором единогласно тайным голосованием избран Председатель-президент УАН В.И. Вернадский и её Непременный секретарь А. Е. Крымский.

В *«Записке В.И. Вернадского в Комиссию для выработки законопроекта об организации Музея и Института минералогии при УАН»,* написанной на украинском языке (июль-август 1918 г.), речь идет о важных новаторских для Украины организационных идеях. Прежде всего, в ней он отмечает, что Минералогический музей должен строиться с двух теснейшим образом взаимосвязанных между собой учреждений — собственно Музея и Минералогического института, однако имеющих разные задачи, отличающихся научной работой и методами ее организации. *«Одной из главных задач украинского минералогического музея* — считает В. И. Вернадский — *должно быть изучение минералогии Украины»* (Історія..., 1993, с. 84) поскольку в минералогическом отношении Украина фактически не изучена. *«Первым заданием Музея должно быть* — далее отмечает В. И. Вернадский — *издание минералогии Украины»* (Історія..., 1993, с. 84). Для достижения этой цели Музей должен оперативно собрать минералогический материал, иметь соответствующие средства для экскурсий и экспедиций, достаточное число минералогов и каталогизаторов, а также располагать карточным Каталогом минералов Украины, который постоянно будет пополняться и совершенствоваться. Образование такого музея, по мнению В. И. Вернадского, актуально еще и потому, что Украина стоит перед необходимостью использования природных ресурсов, которые будут играть большую роль в ее экономической жизни. Поэтому при музее должен быть *отдел прикладной минералогии*, в котором будут собраны все полезные минералы и руды Украины.

Впервые в Украине Владимир Иванович всесторонне обосновал научную и прикладную целесообразность создания в УАН Национального минералогического музея и сформулировал его основное задание. Придет время, и эта идея В. И. Вернадского будет воплощена в жизнь, которая в соответствии с требованиями времени, скорректирует содержание, структуру и задачи минералогического отдела Национального природоведческого музея НАН Украины.

«Другой характер должен иметь — продолжает В. И. Вернадский — *совмещенный с музеем Минералогический институт, созданный в соответствии с требованиями, которые предъявляются к исследовательским физическим и химическим институтам»* (Історія..., 1993, с. 85). Речь идет о *«Минералогическом институте, основанном на физике и химии»,* который должен иметь возможность получать высокие и самые низкие температуры, термостаты, иметь помещение, освещенное однородным светом, постоянный и переменный ток, возможность изменять давление во время химических реакций, магнитные и электрические поля, вольтовые дуги, оборудование для работы с газами, шлифовки и разрезания минералов, горных пород и для работы с рентгеновскими лучами и радиоактивностью. Для такого института должно быть построено отдельное здание, которое само по себе становится как бы научным аппаратом.

Прошло 50 лет и мы с удовлетворением констатируем, что в Киеве, практически по завету В. И. Вернадского и благодаря стараниям академика Н. П. Семененко, создан Институт геохимии и физики минералов АН УССР (ныне Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н. П. Семененко НАН Украины), в котором расцвела теоретическая, региональная, генетическая, экспериментальная и прикладная минералогия.

Исследование живого вещества и создание В.И. Вернадским биогеохимии полным ходом осуществлялось в Киеве, хотя известно, что начал он эту работу в Украине в 1916 г. Именно в Киеве он начинает и развивает новый этап научной работы — экспериментальный. Он создает первую в мире биогеохимическую лабораторию, результаты исследования которой показали (подтвердили), что живые организмы играют важную роль в геологических процессах, формирующих общий облик Земли, прежде всего ее биосферы. Родилось новое понятие — автотрофность организмов. По его мнению, граниты — «прошлое биосферы». Сформулированы минимум два важных для биогеохимии вывода: живому веществу свойственна химическая активность, живое вещество существенно влияет на процессы минералообразования (Павлишин В.И., 1988).

Литература

Вернадский В. И. Дневники. 1917–1921. Октябрь 1917–январь 1920. Киев: Наук. думка, 1994. 270 с.

Історія Академії наук України. 1918–1923. Документи і матеріали. К.: Наук. думка, 1993. 563 с.

Павлишин В. И. В. И. Вернадский — создатель генетической минералогии // Минерал. журн. 1988. 10. № 2. С. 20–31.

Развитие идей академика Н. П. Юшкина в научной школе по прикладной минералогии Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н. М. Федоровского

Б. И. Пирогов, Е. Г. Ожогина, В. И. Кузьмин

ФГУП «ВИМС», Москва; *vims-ozhogina@mail.ru*

В 30 годы XX столетия в СССР в связи с необходимостью формирования минерально-сырьевой базы страны, к чему в 1927 году призвал В. И. Вернадский, в Институте прикладной минералогии (ныне ВИМС) при совместной работе геологов, минералогов, геохимиков, обогатителей, химиков-технологов начал активно применяться метод Н. М. Федоровского по комплексному исследованию, оценке и освоению промышленностью новых видов минерального сырья. В основу метода было положено всестороннее изучение собственно минерала (глубокое изучение физических, физико-химических, химических, т. е. технологических свойств выявленного минерального сырья; разработка новых методов исследования; установление минералогических критериев поисков и оценки масштабности месторождений полезных ископаемых). Метод обеспечивал создание рациональных технологических схем обогащения и переработки минерального сырья [1]. Состоялось становление научного минералого-технологического направления как одного из основных в прикладной минералогии. Таким образом, именно Н. М. Федоровский положил начало созданию школы собственно технологической минералогии ВИМС, которую достойно и успешно развил со своими учениками и соратниками в 70-е годы прошлого века А. И. Гинзбург. С появлением в 1974 г. статьи А. И. Гинзбурга и И. Т. Александровой [2]. «Технологическая минералогия — новое направление минералогических исследований» метод Федоровского получил дальнейшее развитие с позиций новых достижений минералогии и технологии обогащения. К основным задачам этого раздела минералогии они справедливо отнесли исследования, направленные на более полное и комплексное использование минерального сырья. При этом более широкое развитие получили различные научные направления, выдвинутые, разработанные и реализованные под руководством А. И. Гинзбурга в геологоразведочной практике, что нашло отражение в монографии «Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ» [3]. В ней рассмотрены следующие проблемы: современные представления о реальных минералах; выявление новых видов минерального сырья; учение о типоморфизме минералов и методы изучения их типоморфных особенностей, поисковая и технологическая минералогия. Комплекс затронутых проблем позволил четко обозначить роль минералогии в практике геологоразведочных работ в связи с решением задач

поисковой и технологической минералогии. Появление в этот период монографий Н.П. Юшкина «Теория и методы минералогии» [4] и «Топоминералогия» [5], развитие идей генетико-информационного анализа сыктывкарской минералогической школой [6], несомненно, способствовало развитию нового этапа минералогии по широкому кругу перспективных теоретических и прикладных проблем.

Многие научные идеи и разработки Н. П. Юшкина нашли отражения и в развитии прикладной минералогии в ВИМС. Минералогическое картирование месторождений полезных ископаемых рассматривается Н. П. Юшкиным как основной метод топоминералогии. Им совместно с Матиасом В.В. [7] был предложен комплекс методических задач в системе: цель — элемент картирования — масштаб — генетический тип объекта — площадное или объемное картирование — сеть и количество точек опробования (наблюдения) — способ взятия и вес проб — способ обработки проб — вид анализа проб — способ обработки результатов анализа — способ изображения результатов — стоимость работ и сроки их выполнения. В качестве элементов картирования Н. П. Юшкин выделяет десять таких элементов, различая среди них две группы: непрерывные - образующие минеральные поля, и дискретные – встречающиеся в отдельных точках картируемого объекта [5]. Отнесение элементов к той или иной группе зависит от масштаба и минералогической природы объекта. А. И. Гинзбург, развивая эти идеи, предлагает для большинства объектов (особенно рудоносных) более простую следующую группировку элементов: минеральные ассоциации – отдельные минералы — типоморфные признаки минералов. При этом выбор при картировании различных типоморфных свойств минералов может быть очень широк [8]. Развивая идеи Н. П. Юшкина о взаимосвязи между минералом и минералогенетической средой (энергетические, вещественные, информационные), следует считать их во многом характерными и для технологической системы [4]. Выявление особенностей вещественного состава, текстурно-структурных признаков, физических и физико-химических свойств полезных ископаемых разных генетических типов с учетом законов минералогии — инерции — минералогической «памяти», резонанса, информационных взаимосвязей демонстрирует подобие процессов минералообразования — преобразования в Природе и Технологии. На основе данных технологических экспериментов, формируются представления о технологических свойствах минералов, а также и об их типоморфизме. В конечном итоге, это позволяет определять направленность тех или иных процессов минералообразования и их роль в формировании основных вещественно-технологических характеристик полезных ископаемых различного генезиса. Поэтому весьма важны новые научные подходы для решения проблем технологической минералогии, особенно при разработке экологически чистых технологических схем [9].

А. И. Гинзбург и В. И. Кузьмин [3, 10] выявили ряд высокоинформативных поисковых и поисково-оценочных минералогических критериев применительно к месторождениям ряда видов полезных ископаемых. Помимо разработки критериев, позволяющих на ранних этапах геологоразведочных работ прогнозировать и выявлять рудно-сырьевые объекты, минералогические исследования обеспечивают получение данных об особенностях вещественного состава разных видов минерального сырья, определяющих целесообразность его промышленного освоения. Прежде всего, это связано с оценкой технологичности, выдержанности основных характеристик состава руды в контурах месторождений полезных ископаемых, прогноза экологических последствий вовлечения объекта в эксплуатацию. В работах ВИМС показано, что данные минералогических исследований с использованием комплекса современных минералого-аналитических методов анализа, теоретических и методических основ расшифровки генетической информации в минералах повышают эффективность поисковых работ и вносят весомый вклад в общий прогнозно-поисково-оценочный комплекс, применяемый при региональном и локальном прогнозировании [11].

Научная школа технологической минералогии ВИМС (А. И. Гинзбург, Г. А. Сидоренко, Е. Г. Ожогина и др.) сегодня успешно развивается на основе идей минералого-технологической оценки минерального сырья, заложенных еще Н. М. Федоровским и учением Н. П. Юшкина о генетико-информационной минералогии, обеспечивая решение вопросов минералогического прогнозирования, поисков и оценки полезных ископаемых. В частности, продолжены системные исследования по вопросам формирования современных требований к изучению вещественного состава природного и техногенного сырья при его технологической оценке [12]. При этом учитывается, что показатели переработки полезных ископаемых определяются минеральным составом, текстурно-структурными характеристиками, контрастностью свойств и раскрываемостью минеральных агрегатов сосуществующих рудных и нерудных минералов на различных стадиях дробления и измельчения руд, эффективностью использования разделительных признаков на стадиях обогащения и физико-химическими свойствами минералов, влияющими на выбор оптимальных способов и реагентных режимов при химико-металлургическом переделе. Информация о конституции минералов, составе и свойствах руд, пород и продуктов их обогащения является базой для принятия стратегических и оперативных решений на различ-

ных стадиях геологического изучения с учетом экономических позиций (капиталовложения на производство геологоразведочных работ, проектирование и строительство горно-добычных и обогатительных предприятий). Такая информация должна отвечать достаточно жестким требованиям с учетом: полноты и комплексности; точности и достоверности; объективности и сопоставимости; систематизации и сохранности получаемой информации - необходимой достаточности объемов и видов исследований, соотнесенных с конечными целями; экономической целесообразности. Это тем более важно сегодня, когда к выполнению минералого-аналитических, технологических исследований и к отработке месторождений привлекаются организации различных форм собственности. Как показал многолетний опыт работ ВИМС и ЦНИИГеолнеруд, важнейшим методологическим фактором оценки природных и техногенных объектов является рациональное комплексирование методов минералого-аналитических исследований. В настоящее время этот комплекс включает в себя, кроме методов определения химического и изотопного состава сырья, высокоразрешающую оптическую и электронную микроскопию, рентгенографию, рентгенотомографию, магнитометрию, ЯГР-спектроскопию, оптическую, инфракрасную и люминесцентную спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс, рентгенорадиометрический, фотометрический, рентгенолюминисцентный, термический методы анализа, а также методы энергетического воздействия на полезные ископаемые для повышения эффективности их переработки. Постоянно в центре внимания при использовании этого комплекса методов находятся вопросы управления качеством минералого-аналитических исследований (аккредитация лабораторий; наличие нормативно-методических документов, стандартов, аттестованных методик количественного анализа и контроль качества измерений на всех этапах работ; аттестация методик массового анализа минералов руд и горных пород и прочее; средства метрологического обеспечения) [13].

Рассматривая перспективы развития минералогии, Н. П. Юшкин подчеркивал, что «с началом XXI века минералогия вступила в новый этап своего развития, обусловленный интеллектуальной и экономической потребностью человечества, необычайным прогрессом исследовательских технологий, потрясающей интенсивностью, скоростью, общедоступностью информационных потоков, внутринаучными и другими внутренними и общими факторами и механизмами научно-технического прогресса» [14]. Минералогия активно входит в понятия пограничья минерального мира — структурно-конституционные и пространственно-временные [15]. В технологических схемах все большую роль начинает играть размерный фактор сосуществующих минералов. Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных минералов на молекулярном и атомарном уровнях. В этом случае появляется возможность управлять технологическими процессами непосредственно при формировании полезных ископаемых [16]. Учитывая то, что значительное количество современных руд черных, цветных, редких и благородных металлов отличается не только полиминеральным составом, но и высокой дисперсностью минералов, будущее технологической минералогии видится в развитии нанотехнологий различных видов минерального сырья. Преобразование качеств минералов такого сырья реализуется в ряду: минералогия→технологическая минералогия→технология→материаловедение [17].

Дальнейшее развитие минерально-сырьевой базы страны сегодня может быть обеспечено за счет создания и применения новых, эффективных безотходных и малоотходных технологий добычи и переработки полезных ископаемых, предусматривающих комплексное извлечение всех полезных минералов (как главных, так и сопутствующих), замкнутый технологический цикл, утилизацию отходов и рекультивацию земель. В связи с этим возрастает роль минералого-технологической оценки сырья на разных стадиях геологического изучения и освоения недр, включая геологоразведочные работы, добычу, переработку и ликвидацию экологических последствий освоения месторождений. Это в свою очередь потребует новых подходов к минералого-технологической оценке комплексности, экологичности переработки полезных ископаемых, создания нестандартных методов их оценки, технологии добычи и обогащения.

В заключение следует подчеркнуть, что научно-практические идеи академика Николая Павловича Юшкина сегодня весьма актуальны и успешно претворяются в жизнь по многим направлениям прикладной минералогии.

Литература

1. *Федоровский Н. М.* Наши достижения в области прикладной минералогии. М.-Л.: Главная ред. геологоразведочной и геодезической литературы. 1935, 160 с.

2. *Гинзбург А. И., Александрова И. Т.* Технологическая минералогия — новое направление минералогических исследований. М.: Разведка и охрана недр 1974. № 3. С. 36–40.

3. *Гинзбург А. И., Кузьмин В. И., Сидоренко Г. А.* Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. М.: Недра, 1981, 240 с.

4. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977, 291 с.

5. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 283 с.

6. *Юшкин Н. П.* Теоретические и методические основы расшифровки генетической информации, содержащейся в минералах. // Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, 1983. С. 38–47.

7. *Юшкин Н. П., Матиас В. В.* Минералогическое картирование. // Минералогический журнал 1984. № 3. С. 62–73.

8. *Гинзбург А. И.* Основные проблемы и задачи региональной минералогии. // Минералогический журнал. 1983. № 2. С. 18–28.

9. *Пирогов Б. И.* Методология технологической минералогии и природа технологических свойств минералов. // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях ГРР. Петрозаводск: КарНЦ, 2006. С. 7–17.

10. *Кузьмин В. И., Болохонцева С. В., Ожогина Е. Г. и др.* Минералогические методы поисков и оценки месторождений рудных полезных ископаемых. М.: ВИМС, 1999, 195 с.

11. *Ожогина Е. Г., Рогожин А. А.* Применение комплекса минералого-аналитических методов для технологической оценки руд черных и цветных металлов // Разведка и охрана недр. 2005. № 4. С. 32–36.

12. *Рогожин А. А., Ожогина Е. Г., Кордюков С. В., Лыгина Т. З.* Современные требования к изучению вещественного состава при технологической оценке природного и техногенного сырья. // Обогащение руд. 2006. № 3. С. 34–37.

13. *Ожогина Е. Г., Мошкова М. В., Якушина О. А.* Метрологическое обеспечение минералогических исследований полезных ископаемых: состояние и проблемы // Разведка и охрана недр. 2012. № 1. С. 49–53.

14. *Юшкин Н. П.* Минералогические перспективы. // Минералогические перспективы. Сыктывкар: Геопринт. 2011. С. 7–9.

15. *Юшкин Н. П.* Современная минералогия и новые тенденции ее развития. // Новые идеи и конценции в минералогии. Сыктывкар: 2002. С. 8–9.

16. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. // СПб.: Наука. 2005. 581 с.

17. *Пирогов Б. И.* Будущее технологической минералогии // Записки Уекраінського міпералогічного товариства. 2011.Т.8. С. 153–157.

Памяти Николая Павловича Юшкина

А. М. Плякин

УГТУ, Ухта; *aplyakin09@yandex.ru*

17 сентября 2012 года мировая и российская наука потеряли выдающегося учёного-геолога, академика РАН, замечательного организатора науки, учителя и доброго отзывчивого человека — Николая Павловича Юшкина. Это невосполнимая потеря для всей геологической науки. Он обладал удивительным трудолюбием и любознательностью. Собранный им материал 6-летней работы по месторождениям серы в Средней Азии лёг в основу кандидатской диссертации. Глубина исследования, новые научные выводы дали основание оценить эту диссертацию как докторскую! Феноменально!

Мне посчастливилось в течение многих лет общаться, сотрудничать и дружить с Николаем Павловичем.

Как вспоминал он сам, одним из движителей молодёжной науки в Институте был созданный в Коми филиале АН СССР совет молодых учёных. Первая республиканская конференция, организованная этим советом, была проведена в 1965 г. Она привлекла внимание многих молодых геологов Коми АССР, стала стартом широкого научного молодёжного движения в республике. В 1970 г. был создан республиканский совет молодых учёных, который возглавил Николай Юшкин, которому было тогда 24 года. Тогда-то я и познакомился с ним, поскольку в совете мне довелось представлять геологов Ухты. Он никогда не кичился ни своей учёной степенью, ни должностью ст. научного сотрудника. В общении с нами он был простым и добрым

Н. П. Юшкин в Президиуме XIV съезда геологов РК в 2009 г.

человеком, охотно делился своим опытом и знаниями, помогал в создании планов работы секций.

После его назначения на должность директора Института геологии в 1985 г. встречи стали чаще, чему способствовал мой друг Вячеслав Васильевич Беляев, который к тому времени уже много лет дружил с Николаем Павловичем. Николай Павлович очень активно поддерживал сотрудников Института геологии на всех новых направлениях научных исследований. В качестве примеров такой поддержки можно привести и многолетние работы по изучению бокситов Тимана под руководством В. В. Беляева, и исследования россыпных месторождений Тимана под руководством А. Б. Макеева. Для усиления исследований тиманских алмазов по его ини-

В кабинете Н. П. Юшкина

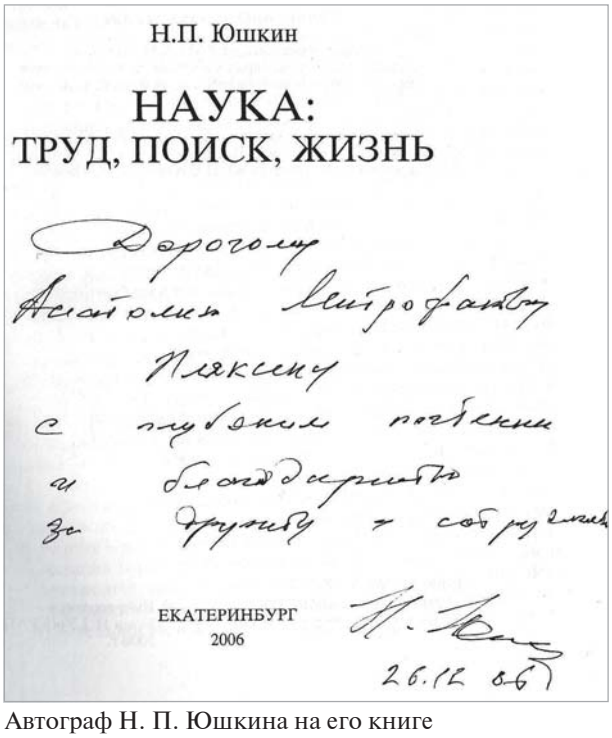
циативе была создана специальная Лаборатория минералогии алмазов. Его заботами лаборатории Института были обеспечены самой современной приборной базой. Благодаря этому, например, А. Б. Макеев на поверхностях граней кристаллов алмазов установил тончайшие плёнки различных металлов, что до постановки этих исследований известно не было.

Н. П. Юшкин был внимательным, заботливым и справедливым руководителем. Он правильно оценивал вклад каждого учёного в разработку выполняемых в Институте научных проблем. И этот вклад постоянно отмечался, по его представлению, высокими правительственными наградами сотрудников, присуждением им почётных званий. Он подготовил академика РАН А. М. Асхабова, 9 докторов геолого-минералогических наук, более 35 кандидатов наук, создав замечательную минералогическую школу.

По его инициативе и под его руководством в Институте был создан популярный не только в России, но и за её пределами журнал «Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН», ставший в последние годы изданием, рекомендуемым ВАКом. При его активном участии в Коми НЦ стало издаваться также ВАКовское издание — «Известия Коми научного центра УрО РАН». Он сам был автором более 700 научных публикаций, многочисленных монографий, редактировал огромное количество изданий, в то же время с интересом знакомился с работами других учёных из самых разных областей знаний.

В 2006 году была опубликована монография Н. П. Юшкина «Наука: труд, поиск, жизнь», в которой собраны его труды и интервью, объединённые в разделы: «Размышления о науке и жизни», «Минералогия. Зарождение и развитие идей. Разработка проблем», «Молодёжь в науке и подготовка кадров», «Север. Недра и ресурсы», «Региональная наука». Заголовки показывают широту интересов этого талантливейшего учёного и теснейшую его связь с Республикой Коми, его огромный интерес к молодой смене в геологической науке и практике, его постоянное внимание к проблемам открытия и изучения минерального сырья на Урале и Тимане. Николай Павлович подарил мне эту монографию со своей дарственной надписью.

Большое внимание он уделял истории геологии, геологических исследований, был членом Международной комиссии по истории геологических наук и с одобрением встречал научные публикации ухтинцев по истории открытия и изучения месторождений бокситов, россыпей, по истории создания и работы УГРЭ. На съезде геологов РК под его руководством проходила первая презентация подготовленной к изданию электронной версии двухтомника «Тиманский кряж», в состав редколлегии которого он входил. По его предложению в октябре 2008 г., на Черновских чтениях, посвящённых памяти Вячеслава Васильевича Беляева, был заслушан мой доклад об истории открытия и изучения бокситов Среднего Тимана. Я признателен Николаю Павловичу за его редактиро-



Автограф Н. П. Юшкина на его книге

ГАК и выпускники кафедры геологии Сыктывкарского госуниверситета

вание моего учебного пособия о тиманских россыпях, рецензирование в 2009 г. нашей с О. В. Ершовой статьи о минералогии и генезисе россыпей Тимана в «Записки РМО», а в конце 2011 г. – пособия по учебным геологическим практикам. Я глубоко благодарен Николаю Павловичу за внимательное доброе отношение и его отзывчивость. На двух съездах геологов РК, по его рекомендации, мне и моим ухтинским коллегам доверялось сопредседательствовать на разных секциях.

Николаю Павловичу выпало руководить Институтом геологи в самые тяжёлые для страны и геологии годы, когда разваливался СССР, а вместе с ним и государственная геологическая служба. Он приложил огромные усилия, позволившие не только сохранить все главные научные направления Института геологии, но и обеспечить их прекрасной лабораторной базой. Он стал основателем первой в Сыктывкаре кафедры геологии на базе Сыктывкарского государственного университета, что дало возможность готовить высококвалифицированные собственные геологические кадры. Давая геологическую подготовку на первых порах студентам-физикам, он обеспечил молодыми специалистами лаборатории Института.

По его предложению мне довелось в течение двух лет руководить ГАКом кафедры геологии Сыктывкарского университета. Я видел, как бережно, с каким вниманием и уважением он относился к своим выпускникам. Но при этом он оставался и весьма требовательным к ним.

На фуршетах во время работы съездов геологов и геологических конференций Николай Павлович всегда обходил всех участников этих мероприятий, фотографировался с нами, отмечал достижения за прошедшее время, мы обменивались мнениями по разным вопросам.

По его инициативе и при его активном участии и руководстве создавались и развивались разнообразные направления работы сотрудников Института геологии, праздничные и юбилейные мероприятия. В этом отношении можно вспомнить о создании им ежегодных тематических календарей с краткими биографическими справками всех юбиляров, стенда ветеранов Института и многое другое. Во всей деятельности Института геологии постоянно чувствовалось руководящее инициативное присутствие Николая Павловича. У него было много литературных трудов, он был постоянным автором институтских литературных альманахов. Помню, он участвовал в импровизированном конкурсе поэтических поздравлений по случаю юбилея В. В. Беляева, и сочинённое им короткое стихотворение отличалось удивительным лиризмом и точностью следования заданной теме. Его перу принадлежат сотни научно-популярных и публицистических статей, заметок, книг.

Николай Павлович впервые в истории нашей республики установил и успешно развивал прочные связи с мировой геологической наукой. Под его руководством сыктывкарские геологи принимали участие в самых разных международных конференциях, международных геологических конгрессах, знакомились с ведущими учёными планеты и принимали участие в международных экспедициях. Сам он пользовался непререкаемым авторитетом в мировом научном сообществе, в Российской академии наук, её Уральском отделении, не говоря уже о Коми научном центре и руководстве Республики Коми. Много лет его объединяла тесная дружба с Главой РК Ю. А. Спиридоновым. Минералогическая школа Н. П. Юшкина получила мировое признание. В течение ряда лет он был членом Совета и вице-президентом Международной минералогической ассоциации, почётным и действительным членом многих зарубежных научных обществ и академий.

Авторитет Николая Павловича Юшкина в нашей стране выражался в его неоднократном избра-

нии членом Национального комитета геологов России, вице-президентом Российского минералогического общества, членом Бюро Отделения наук о Земле РАН, членом Президиума Уральского отделения РАН, Коми научного центра.

Трудно смириться с мыслью о его кончине. Утрата невосполнимая и тяжелейшая. Это наглядно показали прощальная панихида в Институте и траурный митинг на Краснозатонском кладбище, волнительные и трогательные прощальные слова его коллег, руководителей академии, республики, совета ректоров РК. Память о Николае Павловиче сохранится в его многочисленных трудах, в нашей памяти, в названии уральского минерала *юшкинита*. Хорошо бы увековечить память о нём в названии одной из улиц Сыктывкара, назвать его именем Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Первым практическим шагом к увековечиванию памяти Николая Павловича Юшкина, осуществлённым его благодарными учениками, является организация Юшкинских чтений.

Знаменательно, что Первые Юшкинские чтения проводятся в 55-летнюю годовщину создания Института Геологии, УГТУ (УКП – УИИ – УГТУ) и Ухтинской ГРЭ, с которыми Николай Павлович поддерживал и развивал тесное сотрудничество.

К истории открытия и изучения редкометально-редкоземельных минералов на Тимане

А. М. Плякин

УГТУ, Ухта; *aplyakin09@yandex.ru*

Открытие редкометальных и редкоземельных минералов на Тимане относится, по имеющимся данным, к 1940-м годам. А. А. Чернов в своём отчёте о работах 1942 г. в бассейне р. Печорской Пижмы отметил, что им впервые установлены в девонских кварцевых песчаниках вместе с золотом ортит и монацит. При этом ортит встречается в редких зёрнах, а монацит «попадается нередко». В 1948 г. он продолжил изучение этих отложений [1], а И. А. Преображенский описал в их составе кроме минералов титана довольно распространённый монацит и редко встречающийся ксенотим. А. А. Чернов высказывал мнение о том, что «их местонахождение в древнейших породах связано с золотоносными толщами».

В 1946–1951 гг. были проведены работы на Четласском Камне Среднего Тимана «по поиску рудных месторождений» [2] . Работы выполнялись под непосредственным руководством О. А. Солнцева геологами Г. П. Савельевым и В. А. Левченко, минералогические и химические анализы — под руководством В. А. Калюжного. В 1950 г. Н. Г. Плаховой по этим материалам в составе гидротермальных образований жильного типа были выявлены впервые ниобиевые минералы ильменорутил и колумбит, а также редкоземельный минерал монацит. Кроме того, она определила здесь радиоактивный ферриторит. О. А. Солнцев и В. А. Калюжный связывали редкометально-редкоземельную минерализацию Среднего Тимана с проблематичными гранито-сиенитовыми комплексами, аналогичными установленным на Северном Тимане.

В 1953–1954 гг. бассейне рр. Печорская Пижма и Нерица Ф. Ф. Патрикеевым проведена геологическая съёмка с картировочным и структурно-поисковым бурением, а в 1956–1957 гг. — поисковые работы Ф. Ф. Патрикеевым и П. Т. Савинкиным. В результате в среднедевонских песчаниках были отмечены повышенные содержания минералов титана (лейкоксен, ильменит, брукит, анатаз, рутил, сфен) и высокие концентрации циркона (до 8–13 % тяжёлой фракции).

Изучение редкометально-редкоземельных руд, выявленных на Четласском Камне в 1946 г., продолжилось в конце 1950-х годов. Большой вклад в изучение их минералогии и генезиса на Северном и Среднем Тимана внёс А. Б. Наливкин, установив в их составе широкое развитие минерала редких земель иттриевой группы ксенотима (рис. 1) и минерала тория ауэрлита, ранее определённого Н. Г. Плаховой как ферриторит. При этом образование ауэрлита он объяснил результатом метасоматического изменения монацита. В колумбите содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 составило соответственно 73 и 2.3 %,

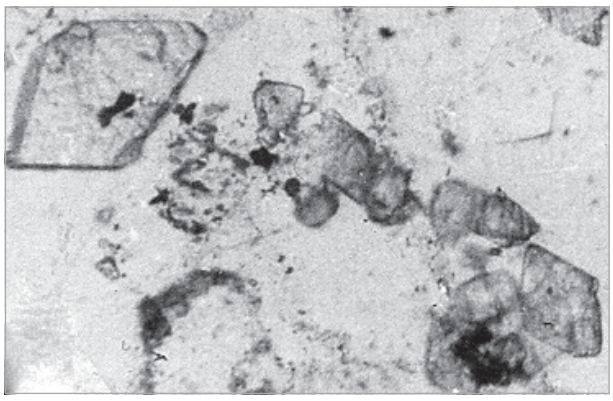


Рис. 1. Кристаллы ксенотима. Верхне-Мезенское месторождение

YTR — 0.25 %; U — 0.05 %, а в ильменорутиле — 12.7 и 1.9 %, Nb_2O_5 — 0.47 %. В составе ферриторита А. Б. Наливкиным определено содержание ThO_2 — 53.12 %; U_5O_8 — 0.06 %.

Большое внимание А. Б. Наливкин уделил изучению минералогии карбонатитов Косьюского месторождения. Им были впервые установлены пирохлор и кодаццит. Кроме того, он выявил в карбонатитах два совершенно новых минерала. Первый был определён им как фторогидрофосфат тория и редких земель, близкий по составу к смитсониту. В его составе выявлены иттрий, гадолиний, самарий, европий, торий и фтор. Второй минерал представляет собой арсенид никеля, близкий к чамиту, развивающемуся по раммельсбергиту и содержащему в своём составе серу.

В рудах этих же месторождений А. Б. Наливкиным были впервые установлены также кордилит, Y-содержащий паризит и бастнезит, а также тенгерит, который на Мезенском месторождении он относил к главному минералу иттрия, образовавшемуся в результате гипергенного преобразования ксенотима и гидрофосфата редких земель. Им же было установлено присутствие редких земель иттриевой группы в гидрогётите Октябрьского месторождения, а цериевой группы — в гидрогётите Ново-Бобровского и Косьюского месторождений [3].

Образование редкометально-редкоземельных и ториевых руд Тимана А. Б. Наливкин связывал с процессами сиенитизации и гранитизации пород протерозоя и выделил 5 стадий рудного минералообразования: 1) пирохлоровую, 2) колумбит-монацитовую, 3) циркон-торито-ксенотим-ильменорутиловую, 4) карбонатно-паризит-бастнезитовую, 5) гидрофосфатно-гематитовую. В заключительный этап образуются, по его представлениям, сульфиды и поздние кварц и биотит. Редкометально-редкоземельные месторождения отнесены к гидротермально-метасоматическим. Для Среднего Тимана А. Б. Наливкин выделил 4 главные типа редкометально-редкоземельных руд: 1) монацит-ферриторит-ильменорутил-колумбитовый; 2) пирохлор-колумбит-бастнезит-монацитовый; 3) колумбит-монацит-ферриторитовый; 4) ильменорутил-колумбит-ксенотим-ферриторитовый.

С 1958 по 1960 гг. поисковые работы на редкометально-редкоземельных месторождениях Четласского Камня проводили геологи Ухтинской ГРЭ, а научные исследования — учёные Института геологии Коми филиала АН СССР. А. М. Плякиным и И. Х. Школьниковым на Верхне-Мезенском и Октябрьском месторождениях были отмечены ранее не отмечавшиеся своеобразные сростки монацита и ксенотима с цирконом. При этом циркон выступает в качестве центра кристаллизации монацита и ксенотима: вокруг окатанных (или оплавленных?) зёрен циркона наблюдается нарастание кристаллов монацита (рис. 2) и ксенотима.

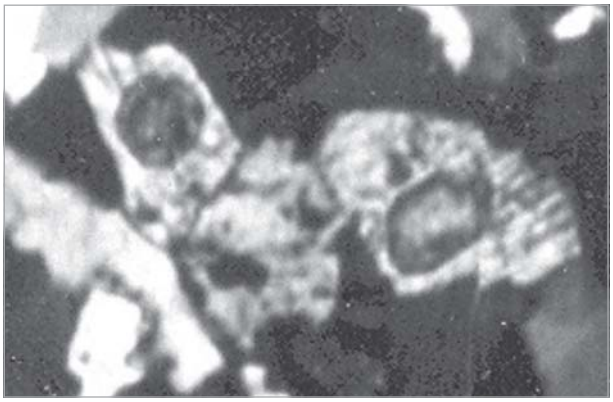


Рис. 2. Срастание монацита с цирконом

В 1960 г. изучением минералогии осадочно-метаморфических пород фундамента и среднедевонских терригенных отложений бассейна р. Печорская Пижма занимался О. С. Кочетков [4]. Он детально описал титановые и редкометально-редкоземельные минералы из этих отложений, связав концентрации титана и ниобия в них с лейкоксеном, рутилом, анатазом, сфеном и ильменитом. Примесь ниобия в рутиле дали ему первоначально основание назвать его ильменорутилом, позже отнёс его к гидратированной форме рутила.

Редкометально-редкоземельные элементы в парапородах он связывает с монацитом, цирконом и сфеном. В метасоматитах среднетиманских месторождений О. С. Кочетков на основании тщательного исследования отнёс колумбит к низкотемпературной разновидности — манганоколумбиту с содержанием 10.71 % MnO. В ильменорутиле определено 10.74–12.7 % Nb_2O_5 и 1.9 % Ta_2O_5. Среди монацитов им выделены две разновидности: одна позже отнесена к куларите, а среди цирконов — 3 разновидности, последовательно сменяющиеся от экзоконтакта к центру метасоматической зоны: бесцветный терригенно-обломочный — новообразованный полизональный столбчатый — новообразованный дипирамидальный.

В пижемских россыпях, связанных с базальными отложениями девонского возраста, О. С. Кочетковым [4] изучены и охарактеризованы минералы титана, редких металлов (циркон, 2 разновидности монацита и ксенотим), а также впервые в терригенных отложениях — торит. В среднедевонских отложениях Северного Тимана он отмечает изредка встречающиеся зёрна циркона с ксенотим-монацитовыми каймами, видимо, аналогично описанными А. М. Плякиным и И. Х. Школьниковым в 1960 г. на Верхне-Мезенском и Октябрьском месторождениях Четласского Камня (рис. 1).

В 1961 г. в редкоземельных рудах Ново-Бобровского месторождения в лаборатории ЦНИГРИ К. А. Шепелевой установлены по технологическим пробам (в вес. %%): колумбит (0.77–1.36), ильменорутил (0.93–1.53), монацит (0.41–0.48). Количество

ферриторита не превышает 0.04 %, циркона — до 0.03 %, а ксенотим встречается в единичных знаках. В 1991 г. в Тульском ГНИГП по этим же рудам определено: колумбита — 2.15 %; ильменорутила — 3.98 %, монацита — 0.23 %; куларита — 0.72 %; ксенотима — 0.06 %; циркона — 0.02 %. В составе ферриторита К. А. Шепелева определила содержание (в вес. %%): ThO_2 — 43.7; TR_2O_3 — 13.7; Nb_2O_5+Ta_2O_5 — 0.9; UO_3 — 1.6.

В последующем изучением редкометально-редкоземельной минерализации в позднедокембрийских породах Тимана занимались И. С. Сидорова (1963–1965 гг.); И. В. Швецова [5], выделившая с коллегами в породах быстринской серии рифея на Среднем Тимане ниобиеносную разновидность лейкоксена — ильменорутиловый лейкоксен; П. П. Битков и В. Г. Шаметько [6], В. А. Дудар [7], В. А. Дудар, А. М. Плякин [8], В. Д. Игнатьев и И. Н. Бурцев [9] и др.

Литература

1. *Калинин П. Д.* Геологическое строение и полезные ископаемые. Тиманский комплекс. // Производительные силы Коми АССР. Т. 1. Изд. АН СССР, 1953. С. 367–370.

2. *Солнцев О. А.* Меня можно назвать неудачником // Дорогами надежд и сомнений. История поисков месторождений нефти и газа в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. — Сыктывкар: ОАО «КРТ», 2000. С. 361–363.

3. *Плякин А. М.* Вклад А. Б. Наливкина в изучение минералогии редкометально-редкоземельных руд Тимана // История и философия минералогии. Сыктывкар, 1999. С. 83–84.

4. *Кочетков О. С.* Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, 1967. 121 с.

5. *Швецова И. В., Степаненко В. И., Лихачёв В. В.* Ильменорутиловый лейкоксен // Минераловедение и минералогенезис: Науч. тр. / Коми научный центр УрО АН СССР. Ин-т геологии. Вып. 66. Сыктывкар, 1988. С. 65–69.

6. *Битков П. П., Шаметько В. Г.* Девонская полиминеральная россыпь Ичетью на Среднем Тимане // Наследие А. Я. Кремса — в трудах ухтинских учёных. Сыктывкар, 1992. С. 136– 140.

7. *Дудар В. А.* Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы. 1996. №4. М.: ЦНИГРИ. С. 80–90.

8. *Дудар В. А., Плякин А. М.* Комплекс генетически связанных месторождений кор выветривания и россыпей на Тимане // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий: Тез. докл. XII Международн. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. М., 2000. С. 122–123.

9. *Игнатьев В. Д., И. Н. Бурцев.* Лейкоксен Тимана. Минералогия и проблемы технологии. С.-Пб.: Наука, 1997. 215 с.

150-летию со дня рождения
В. И. Вернадского посвящается

Новая жизнь старого определения понятия «Минерал» В. И. Вернадского. Возможность описания новых минералогических подцарств — наноминералов (кавикластов) и минералоидов

М. Ю. Поваренных
ИИЕТ РАН; *mpovarennykh@mail.ru*

Кристаллохимическая парадигма современной минералогии *(«минералы суть кристаллы или куски кристаллического пространства»)* в последнее время сталкивается с неразрешимыми проблемами. Использование **Общей теории Систем Урманцева** в минералогии позволяет перейти отныне принятой парадигмы к новой *(«минералы суть суперпозиции траекторий перемещений их поверхностей — элементарных слоёв»)* достаточно плавно, так как включает её в себя как составную часть и позволяет на новом витке развития науки вернуться расширительному определению понятия «Минерал» по **В. И. Вернадскому** (1923). Новая парадигма минералогии позволяет перейти к таким основополагающим понятиям «жизни минералов», как: а) *элементарный слой* (это понятие более первично, чем «элементарная ячейка»); б) *зонарно–секториальному внутреннему строению* любого минерального индивида; в) *росту и растворению любого минерала поверхность за поверхностью*; в) г) *эволюции онто– и филогенеза* (временнбя ось и кристаллическая решётка по определению не совместимы, и последняя не отвечает трём основополагающим постулатам синергетики природных процессов: необратимости, нелинейности и неравновесности), а также включить в Царство минералов подцарства минералоидов и кавикластов (наноминералов, см. таблицу) наравне с активно изучаемыми ныне кристаллами (рис. 1). Действительно,

Table 1. Scheme of the morphology-structural-chemical evolution variety of cavyclusts (by the example of carbon fullerenes, nanotubes and their noncarbon analogues) [Povarennykh, 1996]

Morphological	Structural: ENDO-type	Structural: EXO-type	Structural: Interbeding	Chemical: C	Chemical: B	Chemical: Si	Chemical: SiO_2
Fullerenes Single- and multi-walled	C_{60}@U C_{60}@K_2Cs C_{60}@La C_{60}@Rb_2Cs C_{60}@$He^{1)}$	$C_{60}(OsO_4)$ $C_{60}H_{36}$ $C_{60}H_{60}$ $C_{60}F_{36}$ $C_{60}F_{44}$	ONION-like structure (russian matrioshka type?)	C_{28} C_{60} C_{70} C_{80}...C_{240} C_{540} C_{960} C_{1500}	$B_{12}H_{12}$ $B_{16}H_{16}$ $B_{32}H_{32}$ $B_{12}H_{17}$	Si_{60} $Si_{60}C_{60}$ $Si_{60}H_{60}$	+
Nanotubes Single- and multi-walled: Chiral	groups (-COCl) (-$COCH_2(CH_2)_7NH_2$) Ni V_2O_5 TiC Fe_3C		Li K Rb Cs $FeCl_3$ Br_2 I_2 F_2 HNO_3 groops (-CO) (-COOH) (-COH) $BN^{1)}$ $BC_2N^{2)}$	+	BC_3		+
A-chiral: "Chair"	Cu[?] Ge[2)] $Cr^{3)}$ $Co^{3)}$ $Ni^{3)}$ Zn Cd B Al In Si Sn Pb Sb Ti Bi Nb Ta S Se Te Mo W Mn Fe Rh Pd Ru Y REE melts: PbO Bi_2O_3 V_2O_5 Ag_2O $AgNO_3$ $Co(NO_3)_2$ UCl_4 eutectic: KCl-UCl_4 MoO_3			+	+[?)]		
A-chiral: "Zigzag"				+	+[?)]		
BRANCHING				+[1)]			
RINGS							
BARRELENES	+						
CUBOIDS	+		+	+			
TETRAHEDRONS (?)							
	1)extraterrestial origin, in the Sudberry impact crater 2) as elements 3) as sulfides, the rest – as carbids		1)co-axial multi-layered C-...-C-BN-C-...C 2)co-axial	1)unclosed with R ≈ ≈ 0.3μ	*) due to topology	R=11-14Å	

(Table1 continuation)

It seems likely that in Nature three following cavyclust evolution scenarios exist and realise: 1) self-similar growth; 2) self-topological growth, and 3) self-affine growth

Chemical: BN	CN	BC_2N	Ti	P	GaN	GaSe	MoS_2	WS_2	WSe_2	$NiCl_2$	Si_3N_4	V_2O_5	NaIn	Cl-ds, I-ids, CN-ids of Cd and	Kaolinite, talc, asbestos, muscovite...
			Ti_8C_{12}										$In_{78}In_{48}Na_{12}$ $Ni@In_{110}@Na_{32}@In_7$		
+	+	+		+[o)]	+[o)]	+[o)]	+	+		+[3)]	+	+		+[@]	+[?]
							+[1)]								
							+[2)]								

o) estimated

1) in the form of "T" symbol
2) oupled straight

3) multilayered

@) iso-structural with $NiCl_2$

?) suggested by L.Pauling, 1930

Схема морфолого-структурно-химической эволюции кавикластов (на примере углеродных фуллеренов, нанотрубок и их неуглеродных аналогов) [М. Ю. Поваренных, 1996]. В Природе, по-видимому, существует и реализуется три сценария эволюции кавикластов: 1) самоподобный (self-similar) рост — послойный (нормальный) и дислокационный (тангенциальный); 2) гомеоморфный или самотопологический (self-topological) рост; 3) искривлённый (self-affine) рост — топологически связная трансформация

вся история «жизни» минерала от зарождения до распада — онтогенез — запечатлен в его поверхностях, и кристаллическое (или некристаллическое) «тело» минерала — это, по существу, область развития былых или ныне существующих его поверхностей. Минерал создается перемещением поверхностей и по сути является суперпозицией траекторий этих перемещений. Любая точка внутри минерала была в определённый момент времени точкой его былой поверхности. Именно на поверхностях минерала «записывается» вся генетическая информация как мера неоднородности в пространственно–временном распределении энергии и вещества в минералообразующей среде, которая закрепляясь в строении растущего минерала, проявляется в его свойствах и определяет в каждом конкретном случае меру негэнтропии.

Новая парадигма в отличие отныне принятой даёт возможность ввести понятие временнуй оси в минералогию, что позволяет перевести её в ранг фундаментальных наук наряду с физикой, химией, биологией и астрономией, исследующих эволюции вещества Вселенной. Предложенная концепция позволяет описывать во всей полноте минеральное разнообразие и строго определять, являются ли такие ныне спорные природные объекты как опал, керит, шунгит, угольные мацералы, жидкая ртуть и др. минералами или горными породами и по-новому проинтерпретировать такие природные явления минерального онтогенеза как смешаннослойность, квазикристалличность, метамиктность и другие (рис. 2 и 3).

Литература

1. *Урманцев Ю.А.* Эволюционика или общая теория развития систем природы, общества и мышления. Пущино: ОНТИ НЦБИ АН СССР. 1988. 79 с.

2. *Вернадский В. И.* История минералов земной коры. Т. 1. Петербург. 1923.

3. *Поваренных М. Ю.* Развитие представлений о минерале // Идея развития в геологии. Вещественный и структурный аспекты. Новосибирск: Наука.1990. С. 92–104.

4. *Поваренных М. Ю.* О применении Общей Теории Систем ОТС(У) в минералогии // Тез. докл. II Всес. совещ. «Теория минералогии». Т. 1. Сыктывкар. 1991. С. 30–32.

5. *Поваренных М. Ю.* Фуллерены как протоминералы // Зап. ВМО. 1996. N 5. С. 97–103.

6. *Поваренных М. Ю., Оноприенко В. И.* О сущности минерала // Геол. журн. 1986. Т.46. N5. С. 53–57.

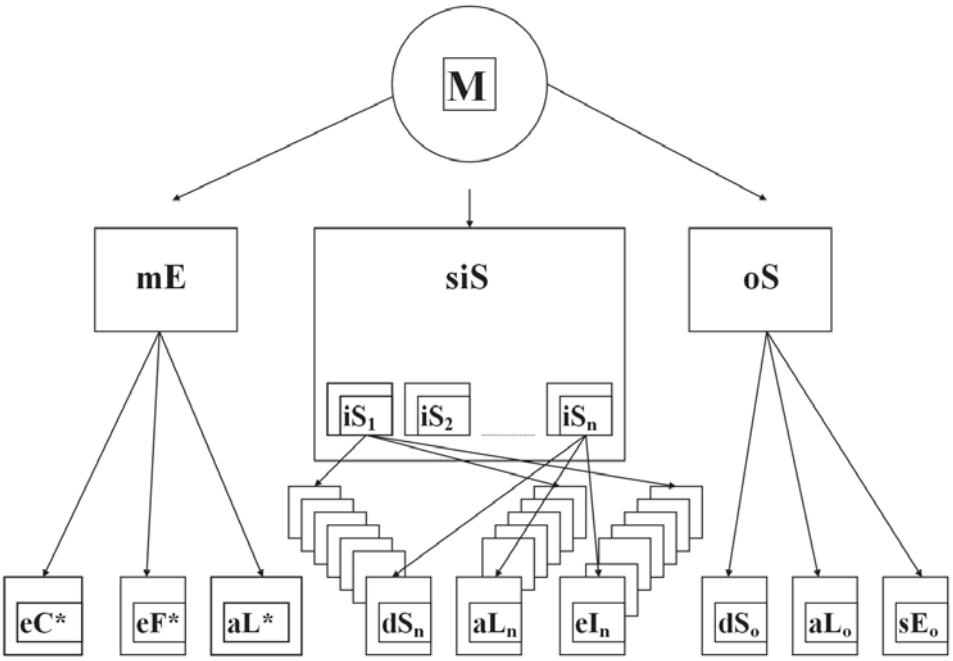


Рис. 1. Трихотомия (триадность) объект-системы «Минерал» (M): зародыш минерала или протоминерал (**mE** — mineral Embryo), система вложенных друг в друга поверхностей (**siS** — system of inner Surfaces) и внешняя поверхность (**oS** — outer Surface), включающая в себя область структурированного околокри-стального пространства минералообразующей среды. Члены этой главной триады элементов, в свою очередь, состоят из триад подэлементов. Протоминерал mE включает в себя замкнутую область пространственно-временного континуума, возможно, обладающей неевклидовой метрикой (**eC*** — enclosed Continuum), облекающую ее первичную поверхность — сюрфасеаль (**eF*** — early Film, surfaceal) Ї квази-жидкую квази-твердую пленку, стабилизированную первичным адсорбционным слоем (**aL*** — adsorption Layer). Каждая из системы внутренних поверхностей siS является замкнутым четырехмерным образованием, состоящим из поверхности, неоднородной по степени насыщения связей между ее составляющими атомами (**dS_n** — disordered Surface), адсорбционного слоя (**aL_n**) и включений минералообразующей среды (**eI_n** — environment Inclusions). Взаимодействие минерала и минералообразующей среды происходит по обе стороны от фазовой границы, где проявляется их взаимное вещественное, энергетическое и информационное влияние (**sE_o** — structured Environment). Внешняя неоднородная поверхность (**dS_o** — disordered Surface) и адсорбционный слой (**aL_o**) находятся в резко неравновесных условиях и отличаются от подобных образований в (siS) более высокой степенью ненасыщенности связей

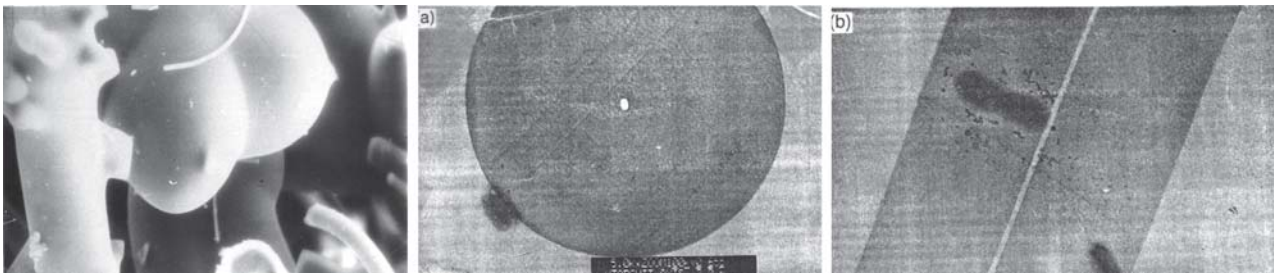


Рис. 2. Фибриллярные и сосцевидные формы роста керита (Камерный пегматит, Волынь, Украина). Фото в атомно-силовом микроскопе. Размер по диагонали — 10 микрон

7. *Povarennykh M. Y.* Fullerenes as protominerals // Proc. Intern conf. «Fullerenes and atomic clasters». St-Petersburg. 1997. Abstr.

8. Теория минералогии. Л.: Наука. Ленингр. отд. 1988. 142 с.

9. *Поваренных М. Ю.* От протоминерала к Периодической Системе минералов //Система Планета Земля. М.:МГУ. 2000. С. 63–72.

10. *Садовский М. А.* О распределении размеров твердых отдельностей // ДАН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 69–72.

11. *Mikhail Povarennykh.* On The New Paradigm of Mineralogy For Description of The Mineral Diversity // Proc. IV Int. Conf. Sofia. 2007. Abstracts. P. 39–40.

12. *Шубников А. В.* Кристалл-индивидуум и кристаллическая среда / Академику В.И.Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. Т.1. Изд-во АН СССР. 1936. С. 97–108.

13. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л.: Наука. 1977.

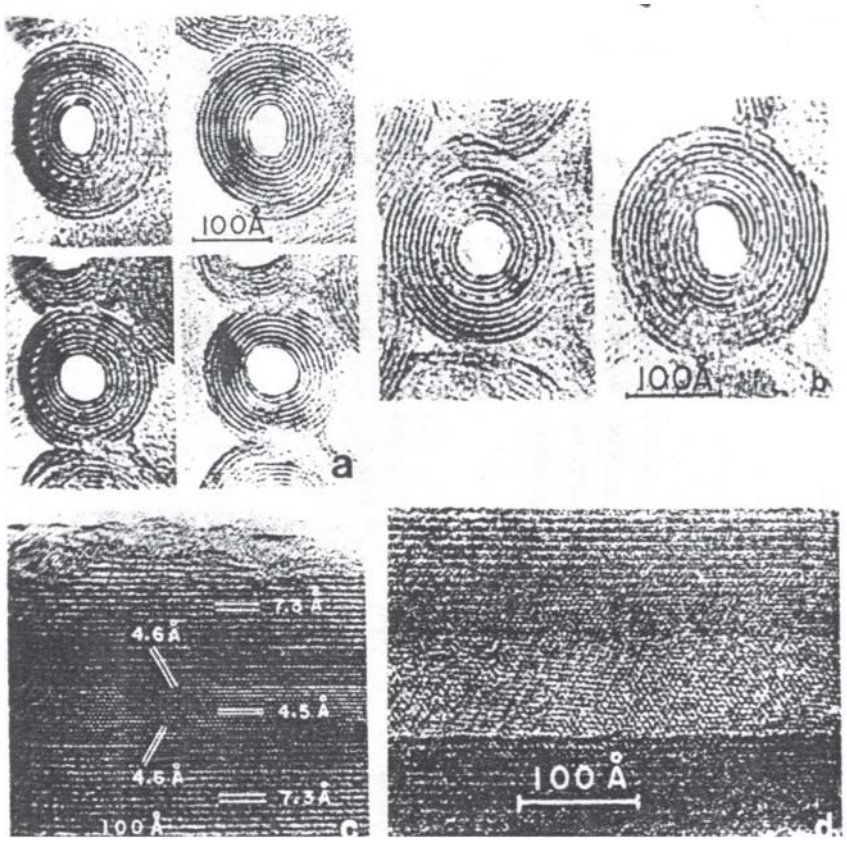


Рис. 3. Внутреннее строение хризотил–асбеста как супертонкозернистой горной породы: агрегат свёрнутых в многослойные трубки-фибриллы (10ч15-нанометрового диаметра и микронычдесятки микрон в длину) – подлинные индивиды асбеста

14. *Юшкин Н. П.* История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей // Научные доклады Коми ФАН СССР. 1984. Вып. 102.

15. *Эстерле О. В.* Эволюция косного и живого вещества Земли с точки зрения статистической химии // Идея развития в геологии. Вещественный и структурный аспекты. Новосибирск. 1990. 105–110.

16. *Поваренных М. Ю.* Минеральные ритмы и циклы//В сб.«Система Планета Земля».М.: МГУ. 2002. С. 45–52.

Судьбоносность встреч с академиком Николаем Павловичем Юшкиным

А. К. Полиенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск; *polienkoa@yandex.ru*

Из моих встреч с разными людьми особенно запомнились встречи, значение которых осмысливается по истечении определённого времени и в связи с определёнными событиями.

О таких встречах с необыкновенным человеком, Великим Жителем Земли, Николаем Павловичем Юшкиным говорят почти все его коллеги и друзья. Несомненно то, что Николай Павлович сыграл огромную роль как в развитии целого ряда научных направлений в области геологии, минералогии, биоминералогии, так и в судьбах многих людей, близких ему по духу. Каждый, кто хоть однажды повстречался с Николаем Павловичем, сохранил в себе огромный заряд положительных и тёплых эмоций, которые мог передать только Николай Павлович!

Впервые я увидел Николая Павловича Юшкина тридцать лет назад, в феврале 1983 года, когда приехал в Сыктывкар из далёкого Томска на минералогический семинар с докладом о результатах своих исследований в области биоминералогии. В то время я был молодым аспирантом, руководителем минералогического музея геологоразведочного факультета Томского политехнического института. Направлением моих исследований было изучение особенностей онтогении мочевых камней. Николай Павлович, будучи директором Института геологии, находил время уделять пристальное внимание развивающимся новым направлениям научных исследований. Меня приятно удивило то, что каждому участнику семинара Николай Павлович уделял особенное внимание, проявлял искренний интерес к задачам и результатам конкретных исследований.

Вопросами биоминералогии в то время в Институте, возглавляемом Николаем Павловичем, уделялось особое внимание. Рассматривались теоретические, методологические, практические и другие вопросы, связанные с биологической минералогией.

Отлично помню, что к моему сообщению по минеральному составу, структуре и морфологическим особенностям мочевых камней было привлечено внимание научной общественности как Института геологии, так и участников конференции, приехавших из разных регионов страны. Это — Фёдор Васильевич Зузук (Луцк, Украина), Алексей Александрович Кораго (Ленинград), Аркадий Григорьевич Жабин (Москва) и др.

Сотрудники Института геологии Валентина Ивановна Каткова, Владимир Николаевич Каликов, Валерий Иванович Силаев и другие также проявили живой интерес к рассматриваемым проблемам в нашей работе и предложили свою помощь в проведении отдельных экспериментов.

Город Сыктывкар стал для меня судьбоносным, и в этом огромная заслуга Института геологии и, в первую очередь, Николая Павловича Юшкина. Когда наступило время для выбора ведущей организации для оценки моей диссертационной работы, у меня и моего научного руководителя профессора А. Г. Бакирова не было никакого сомнения. В Советском Союзе был единственный институт, который в полной мере соответствовал всем критериям в развитии научных взглядов, методов и подходов в области биоминералогии. И таким институтом был именно Институт геологии в городе Сыктывкар!

На добрую память об Институте геологии

Во время обучения в аспирантуре я дважды побывал с Сыктывкаре, выступал с докладами. И каждый раз я был принят в этом удивительном городе и Институте геологии как у себя дома! А, может быть, даже и лучше!

Николай Павлович, будучи прозорливым учёным, методистом, педагогом, поразил меня ещё и тем, что высказал мнение о том, что мне необязательно приезжать в Институт с докладом по своей диссертационной работе. Он сказал, что меня и мои публикации хорошо знают по предыдущим конференциям и минералогическим семинарам, и поэтому заключение Института геологии, как ведущей организации, будет подготовлено и без моего приезда. И заключение было написано с положительными оценками!

Так, благодаря неоценимой поддержке Николая Павловича Юшкина, мне была утверждена дорога в науку. Моменты встреч с выдающимся Академиком (с большой буквы, и не иначе!) постоянно вносили в мою судьбу определённый значительный вклад, и они были действительно судьбоносными!

Последняя моя встреча с Николаем Павловичем состоялась в канун его 75-летия. Я довольно длительное время в связи с различными обстоятельствами не приезжал в Сыктывкар, но постоянно старался принимать участие в проводимых Институтом геологии конференциях и семинарах. И когда появилась информация о Международном минералогическом семинаре, посвящённом 75-летию Николая Павловича Юшкина, я с огромным удовольствием принял приглашение Оргкомитета принять участие в торжествах. Приготовил доклад по некоторым результатам своих исследований и поехал в командировку в Сыктывкар.

Тёплые объятия с Академиком Н. П. Юшкиным

В первый же день приезда в Сыктывкар меня поразило, что через много лет моего отсутствия в Сыктывкаре Николай Павлович узнал меня! По его коротким вопросам о моих научных исследованиях я понял, что он очень хорошо осведомлён о многих вопросах, изучаемым в биологической минералогии.

И каждая встреча с Николаем Павловичем вносила определённые изменения в моей судьбе, т.е. он был Судьбоносным в полном смысле этого слова! Он нёс изменения в судьбы многих людей, которые с ним общались и питались от него доброй энергией. После встреч с Николаем Павловичем я ощущал огромный эмоциональный заряд в своей деятельности и в своём отношении к предмету своих исследований, что невольно проникался ещё большим уважением к тому, чему я посвятил вот уже более тридцати лет своей жизни.

Очень печально, что нет с нами сегодня этого Великого Человека... Он ушёл в иной мир из жизни в полном расцвете своего творчества. Но после себя он оставил неимоверное число учеников, единомышленников, почитателей и последователей, которые будут бесконечно вспоминать его как Учителя, Друга, Наставника и просто Человека именно с большой буквы.

Николаем Павловичем за годы его жизни было высказано множество идей и теорий, большинство из которых уже при его жизни были подтверждены практикой научных исследований, и получили доказательство многие его теории. Ученики Николая Павловича продолжают работать в тех направлениях научных исследований, которые были заложены их Учителем и получили развитие в делах его последователей.

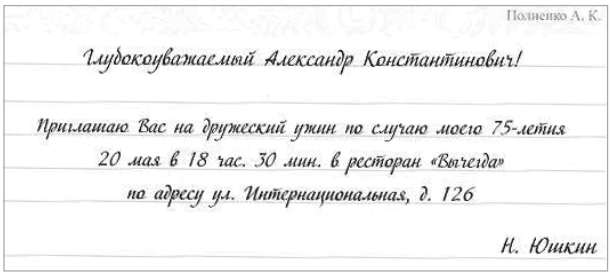
Приветливая улыбка, открытый, проницательный взгляд, глубочайшее внимание к словам собеседника — это лишь некоторые из очень многих человеческих качеств, отличающих Николая Павловича Юшкина от остальных людей. Он умел привлекать к себе окружающих, заряжать их своей энергией, находить единомышленников и направлять усилия коллектива на выполнение ближайших задач и создание научного задела для решения долгосрочных проектов.

А наука «Биоминералогия» при жизни Николая Павловича значительно продвинулась вперёд! Необыкновенный, замечательный и своеобразный северный город Сыктывкар стал Судьбоносным для многих учёных, как очень известных, так и для начинающих свой путь в науке, каким я был в далёком 1983 году...

Закономерная череда минералогических семинаров, конференций с международным участием (здесь приведены лишь некоторые из большого числа мероприятий): региональная минералогическая школа «Топоминералогические проблемы медицинской минералогии» (1991 г.), международный семинар «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия» (1996 г.), международный минералогический семинар «История и философия минералогии» (1999 г.), международный минералогический семинар «Теория и методология минералогии: «Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии» (1996, 2000 гг.), Российское совещание по экспериментальной минералогии (2005 г.), Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы» (2011 г.), организованные и проводившиеся под руководством Николая Павловича, оказала неоценимую поддержку в работе многим учёным, работавшим над разработкой минералогических проблем.

А 75-летний Юбилей Николая Павловича явился для всех участников конференции ярким продолжением научных диспутов.

Я храню как память о последней встрече с этим необыкновенным Человеком приглашение Николая


Полиенко А. К.

Глубокоуважаемый Александр Константинович!

Приглашаю Вас на дружеский ужин по случаю моего 75-летия
20 мая в 18 час. 30 мин. в ресторан «Вычегда»
по адресу ул. Интернациональная, д. 126

Н. Юшкин

Павловича на дружеский ужин по поводу его 75-летия в ресторан «Вычегда» г. Сыктывкара.

Как при жизни Николай Павлович собирал вокруг себя многочисленных единомышленников и единоверцев, так и сейчас в память о нём в Институте, основанном им, продолжаются встречи маститых и молодых учёных. В первую очередь, свидетельством этому является Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013), посвящённый памяти Николая Павловича Юшкина.

Кумиры не уходят, кумиры остаются…

Познавать суть явлений,
Чтобы их объяснить...
У подобных стремлений
Бесконечная нить...

Не нужно никаких полемик,
Научных споров и дебатов,
Кумир Н. Юшкин — Академик,
Науке преданный Солдат он!

Дороже служенья Отчизне
Нет ничего на свете,
Делом своей жизни
Он доказал это!

М.В. Ломоносов и проблемы динамики изменений элементного состава при преобразовании углей

С. В. Рябинкин

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

В исследовании Михаила Васильевича Ломоносова «О слоях земных» [6] сделано гениальное предположение о том, что « ... твердо помнить должно, видимые телесные на земли вещи и весь мир не в таком состоянии были с начала от создания, как ныне находим; но великие происходили в нем перемены... Напрасно многие думают, что все, как видим, сначала творцом создано; буто не токмо горы, долы и воды, но и разные роды минералов произошли вместе со всем светом; и потому де не надобно исследовать причин, для чего они внутренними свойствами и положением мест разнятся. Таковые рассуждения весьма вредны приращению всех наук, следовательно, и натуральному знанию шара земного, а особливо искусству рудного дела, хотя оным умникам и легко быть философами, выучась наизусть три слова: бог так сотворил; и сие дая в ответ вместо всех причин». И тут же им были впервые высказаны идеи о том, что [6] « ...легко представить можно, что должно воспоследовать с турфом. Ибо излишняя влажность первою теплотою сквозь тонкую крышку должна выступить и так турф заготовить к обращению в уголь. Потом верхнею тягостью от кровли сжатая материя от умножившегося жару перегарает и, будучи в глухом огне без вольного воздуха без пламени углем, остается». Это последнее и является предметом наших исследований.

Прежде чем переходить к изложению темы, было бы уместно кратко описать общие закономерности познания природы, (не претендуя на их всестороннее раскрытие). Высказывание М. В. Ломоносова является краеугольным камнем всего научного метода и именно в них содержится то, что двигает вперед человеческое знание. Так в своей работе А. Шопенгауер [13] отмечает, что «... Если вещи слагаются таким образом, то главное условие для того, чтобы произвести нечто великое, что пережило бы свое поколение и свой век, состоит в том, чтобы не обращать никакого внимания ни на своих современников, ни на их мнения и воззрения и вытекающие из этих последних похвалу и порицание. Это условие, однако же, появляется всякий раз само собою, коль скоро стекаются все прочие; и это счастие. Если бы кто-нибудь, произведя великое творение, вздумал принять во внимание общее мнение или приговор сотоварищей по деятельности, то они на каждом шагу сбивали бы его с истинной дороги. Поэтому кто хочет предстать пред потомством, тот должен уклониться от влияний своего времени, но за то, конечно, отказаться и от влияния на свое время и быть готовым славу веков купить ценою похвалы современников. Когда именно появляется на свете какая-нибудь новая парадоксальная, а потому и противоречащая всему принятому основная истина, то ей повсюду начинают упорно и по возможности постоянно противодействовать и даже тогда ее отвергают, когда уже колеблются и почти в ней убедились. Между тем она продолжает в тиши действо-

вать и, как кислота, съедает все вокруг себя, пока не пошатнутся основы: тогда раздается треск, старое заблуждение рушится и внезапно, как обнаженный монумент, воздвигается новое здание мысли среди общего признания и удивления. Конечно, все это совершается обыкновенно весьма медленно. Ибо того, кого стоило бы послушать, люди, по обыкновению, замечают лишь тогда, когда уже его нет, так что возглас «Hear, hear!» раздается после того, как оратор сойдет с трибуны... ».

Для подлинного проникновения духом естественно-технической науки чрезвычайно важно отрешиться от ложного убеждения, будто, в ней (науке) в области элементарных явлений нечего уже больше делать, будто все здесь исследовано до конца и не может быть интереса останавливаться на рассмотрении подобных азбучных (тривиальных) положений. «Если вы хотите дать нечто действительно большое в науке, — говорил своим ученикам знаменитый французский физик Ле-Шателье, — если хотите создать нечто фундаментальное, беритесь за детальное обследование самыми казалось бы, до конца обследованных вопросов. Эти-то на первый взгляд простые и не таящие в себе ничего нового объекты и являются тем источником, откуда вы при умении сможете почерпнуть наиболее ценные и порой совершенно неожиданные данные» [10] .

М.Л. Левенштейн в работе специально отмечал что, «Метаморфизацию органического вещества и образование углеводородных флюидов следует рассматривать как две стороны единого процесса» [3]. Здесь надо отметить, что не только углеводородные флюиды, но также и двуокись углерода и вода, безусловно, должны входить (наравне с углеводородными флюидами) в этот единый процесс образования угля (и даже месторождение антрацитов и графита!), в том числе и из торфа. Существует некоторые исследователи, которые подвергают сомнению само существование этого процесса [9] .

Так получилось, что угольные исследования начинались в разных странах по-разному и вообще в различное время, поэтому и были предложены различные классификации углей. Например, на работы [12, 14 и др.] в которых указывается наиболее распространенные классификации. Однако в этих и вообще, по–видимому, всех классификациях, совершенно отсутствуют ссылки на изменение элементного состава основных торфо- и углеобразующих элементов — углерода, водорода и кислорода. С другой стороны, Д. В. Ван-Кревелен [1], С. И. Панченко, И. К. Клопотов [8], C. A. Seyler (к сожалению, в России не было возможности ознакомиться с этой работой и поэтому сошлемся [1]), И. Е. Лейфман [5], И. Е. Лейфман и Н. Б. Вассоевич [4] в ряде своих исследованиях уделяли основное внимание как раз эволюции именно основных углеобразующих элементов – именно углерода, водорода и кислорода.

Для того чтобы разрешить это противоречие надо просто добавить в Международную классификацию углей по типам [1] и Единой классификации углей [2] информацию по эволюции основных углеобразующих элементов — углерода, водорода и кислорода, но это не исключает и дополнительно включить информацию и об эволюции также азота и серы. Это позволило начать изучение обеих Классификаций и с геохимической точки зрения. Это было бы замечательным развитием идей Михаила Васильевича Ломоносова, о чем сказано в замечательной работе [7].

Литература

1. *Ван Кревелен Д. В., Шуер Ж.* Наука об угле. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955

2. *Еремин И. В., Броновец Т. М.* Оценка качества спекающихся углей по показателю свободного вспучивания // Уголь, № 9. С. 44–45.

3. *Левенштейн М. Л.* Основные проблемы регионального метаморфизма углей // Геология угольных месторождений / Т.1. М.: Наука, С. 113–123.

4. *Лейфман И. Е., Вассоевич Н. Б.* Новая диаграмма для сопоставления горючих ископаемых и их предшественников по атомным соотношениям водорода // ДАН СССР, 1980. Т. 253, № 03. С. 674–678.

5. *Лейфман И. Е.* Графостатистический анализ мацералов угля по атомным соотношениям водорода // Химия твердого топлива, 1988. № 4. С. 9–17.

6. *Ломоносов М. В.* О слоях земных другие работы по геологии. М.-Л.: Госгеолиздат,1949. 212 с.

7. *Мазор Ю. Р.* Развитие идей М. В. Ломоносова о превращении углей // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология, № 05. С. 43–52.

8. *Панчеко С. И., Клопотов И. К.* Классификации спекающихся углей // Кокс и химия, 1959. № 03. С. 6–14.

9. *Песков Е. Г.* Геологические проявления холодной дегазации Земли. Магадан: СВК НИИ ДВО РАН, 2000. 279 с.

10. *Перельман Я. И.* Знаете ли Вы физику. М.-Л.: ОНТИ, 1935. 339 с.

11. *Рябинкин С. В.* Коэффициент Лейфмана–Вассоевича и некоторые закономерности углефикационного флюидообразования // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано–Уральского региона. (Тр.Ин.-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 111). Сыктывкар. 2002. С. 118–126.

12. *Тайхмюллер М. и Р.* Катагенез угля (углефикация) // Диагенез и катагенез осадочных образований / *Под редакцией Ларсена Р. и Чилингара Дж. В.* М.: Изд. Мир. 1971. С. 353–377.

13. *Шопенгауэр А.* Афоризмы и максимы. Л.:, 1991. 288 с.

14. *Robert P.* Organic metamorphism and geothermal history. Dordrecht-Boston-Lankaster-Tokyo. Elf-Aquitane and D.Reidel Publishing Co. 1988. 311 p.

Геологические исследования Коми края

М. Б. Тарбаев[1], А. А. Иевлев[2], Н. Н. Тимонина[2], А. М. Плякин[3], И. С. Астахова[2]

[1] Управление по недропользованию по Республике Коми, Сыктывкар; *mtarbaev@mail.ru*
[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *museum@geo.komisc.ru*
[3] Ухтинский государственный технический университет, Ухта; *aplyakin09@yandex.ru*

Геологические исследования территории Коми берут начало с 1491 г., когда Великий князь Иван III направил первую в истории России государственную экспедицию на р. Цильма для поиска серебряных и медных руд. Древние рудознатцы обнаружили и вовлекли в использование точильные камни на р. Печоре, каменную соль в Серегово, железные руды Кажима, Нючпаса и Нювчима. С XVIII в. пытались организовать добычу нефти на р. Ухте.

В 1771 г. И. И. Лепехин исследовал бассейны Вычегды, Летки и Лузы. В 1799–1809 гг. ухтинский доманик и печорский уголь изучал Т. С. Борноволоков. В 1837 г. совершил маршрутные исследования на Тимане А. И. Шренк. В 1841–1842 гг. геологические исследования на Тимане вел Р. Мурчинсон. В 1843 г. в бассейне р. Печоры работала экспедиция А. А. Кейзерлинга и П. И. Крузенштерна, в 1847–1850 гг. на Северном Урале — экспедиция Э. К. Гофмана. В 1857 г. в крае вел работы горный инженер А. Антипов 2-й. В 1864 г. экспедиция Н. П. Барбота де Марни выполнила изучение пермских и четвертичных отложений по р. Вычегде. В 1874 и 1876 гг. в бассейне р. Печоры вел исследования П. И. Крузенштерн. В 1874 г. экспедиция А. А. Штукенберга проводила геологическое изучение Тиманского Камня и бассейна р. Сысола. В 1887–1889 гг. на Северном Урале вел геологическую съемку Е. С. Федоров. В 1889–1890 гг. Тиман и Ухтинский район был исследован экспедицией Ф. Н. Чернышева. В 1902 г. в бассейне р. Вычегды проводил работы В. А. Русанов. В 1902 и 1904 гг. в Печорском крае вели изыскания А. П. Павлов и А. А. Чернов. С 1902 по 1914 гг. проводил исследования А. В. Журавский.

В 1909–1913 гг. Горным ведомством была произведена планшетная съемка центральной части Ухтинской нефтеносной площади. А. Н. Замятиным в 1911 г. была составлена геологическая карта района. В 1911–1913 гг. на средства казны под руководством горного инженера В. И. Стукачева были пробурены 4 разведочные скважины глубиною до 200 сажен, позволившие получить данные о глубинном строении Ухтинского нефтеносного района.

С 1921 г. исследования территории Коми проводили А. А. Чернов, В. А. Варсанофьева, Т. А. Добролюбова и Е. Д. Сошкина. С 1929 г. Ухтинской экспедицией ОГПУ были начаты планомерные геологические исследования. Поворотным пунктом в промышленном освоении края стало открытие в 1930 г. Г. А. Черновым Воркутского угольного месторождения. В изучение Печорского угольного бассейна большой вклад внесли К. Г. Войновский-Кригер, П. И. Полевой, М. С. Волков, А. П. Ротай, Г. М. Ярославцев, Н. В. Шмелев, Г. А. Коньков, Б. Г. Коновалов, С. А. Вишератин, С. А. Голубев, Г. Г. Богданович, Б. Л. Афанасьев и др.

В 1926 г. А. А. Черепеников и М. Н. Воробьев обнаружили выходы природного газа в бассейне р. Ухты. В 1933 г. И. Н. Стрижов составил «План разведки и добычи гелия на Тимане». В 1935 г. было открыто Седьельское месторождение, ставшее ресурсной базой Ижемского гелиевого завода.

В 1926 г. А. А. Черепенников установил повышенную радиоактивность воды из скважины № 1 «Казенная» в Ухтинском районе. В 1930 г. разведку месторождения проводила Ухтинская партия Инцветмета. В изучение радиевого месторождения большой вклад внесли И. И. Гинзбург, Д. Г. Хомяков, Н. Н. Тихонович, Ф. А. Торопов и др.

Геологические исследования в связи с нефтегазоносностью начались в 1930-х гг. Ухтинской экспедицией ОГПУ под руководством Н. Н.Тихоновича. Были заложены основы изучения нефтегазоносности, открыты Чибьюское, Ярегское нефтяные и Седъельское газовое месторождения. В 1938 г. было создано Научно-исследовательское бюро, в 1941 г. оно преобразовано в Центральную научно-исследовательскую лабораторию (ЦНИЛ), далее в Ухтинскую тематическую экспедицию (УТЭ), затем ТПО ВНИГРИ и ТП НИЦ. В 1940-е гг. были выявлены основные черты геологического строения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНГП), заложены основы стратиграфии нефтегазоносных отложений, установлены закономерности размещения месторождений, проведена типизация нефти и газов. Наиболее значимый вклад сделали: в области тектоники — А. Н. Розанов, В. А. Левченко, З. И. Цзю, в нефтяной геологии — О. А. Солнцев, в литологии — Л. Н. Добротворская, В. А. Калюжный, в стратиграфии — В. А. Разницын.

После войны велись работы на Восточном склоне Южного Тимана и Верхне-Ижемской впадине, с 1955 г. — на всей территории республики. Была дана оценка перспектив нефтегазоносности разных зон ТПНГП, подготовлены рекомендации по закладке параметрических и опорных скважин. Значительный вклад внесли В. Я. Авров, В. П. Бархатова, Э. Э. Фотиади, О. А. Калинина, Б. Н. Любомиров, В. А. Калюжный, Т. И. Кушнарева, Г. П.Мар-

тынова, А. В. Дуркина, Н. В. Сазонов, Т. Г. Карасик и др.

В 1960-е гг. было организовано Ухтинское территориальное геологическое управление (УТГУ). Под руководством А. Я. Кремса были выполнены геологические обобщения материалов по строению и нефтегазоносности основных структурных элементов ТПНГП, определены направления геологоразведочных работ. В середине 1970-х гг. к изучению геологического строения ТПНГП подключились ученые Института геологии Коми ФАН СССР В. А. Дедеев, Л. З. Аминов, В. П. Якуцени, И. В. Запорожцева, Н. И. Тимонин, Г. Я. Удот и др. Большой вклад в изучение ТПНГП в 1980-е гг. внесли В. И. Богацкий, Г. В. Важенин, Н. И. Никонов, З. В. Ларионова, Л. В. Пармузина, И. З. Калантар, В. А. Жемчугова, С. В. Мельников и др. Геофизические исследования вело ОАО «Севергеофизика». Глубокое бурение территории осуществляло ПГО «Ухтанефтегазгеология».

В 1930-х гг. А. Н. Алешковым были обнаружены хрусталеносные кварцевые жилы на Приполярном Урале. В 1943 г. было открыто месторождение Николай-Шор, в 1955 г. партией под руководством В. Г. Голдина — месторождение Желанное. Были обнаружены месторождения аметиста (Хасаварка, Педы-Я), цитрина (Желанное, Пелингичей, Гранитное, Николай-Шор, Юбилейное), раухтопаза и кварца-«волосатика».

В 1939 г. в песчаниках Ярегского нефтяного месторождения М. А. Кирсанова установила повышенное содержание лейкоксена. В 1940–1950 гг. работы на месторождении проводили геологи Ярегского шахтоуправления и Ухтинской ГРЭ: В. А. Калюжный, Е. Я. Юдин, В. Н. Мишаков, Е. И. Гуров, К. Г. Болтенко, Г. П. Левин, Т. Г. Фотиев, А. П. Сушон, Н. Д. Борисенко, С. В. Огурцов, О. К. Комаров и М. А. Генс.

В 1940-х гг. С. В. Тихомиров выделил в бассейне р. Печорская Пижма титаноносные слои с лейкоксеном. Ф. Ф. Патрикеев в 1956–1958 гг. отметил в них повышенное содержание двуокиси титана. Работами 1963–1965 гг. под руководством И. С. Сидоровой была открыта Пижемская полиминеральная россыпь.

В 1950–1960 гг. геологами Воркутинской ГРЭ и Института геологии Коми ФАН СССР была доказана золотоносность аллювия водотоков западного склона Урала, выявлены точки золотой минерализации. С середины 1970-х гг. были организованы поисковые работы на россыпное золото на Приполярном Урале. В 1978–1979 гг. в бассейне рр. Кожим и Балбанью под руководством А. А. Котова были проведены успешные поиски россыпей. В 1980 г. под редакцией И. С. Бредихина была выполнена «Прогнозная оценка россыпной золотоносности Кожимского района Коми АССР». В 1981 г. была составлена «Комплексная программа проведения геологоразведочных и научно-исследовательских работ на Приполярном Урале в 1981–1985 гг». Запасы месторождений Балбанью и Таврота были утверждены ГКЗ СССР.

В 1983 г. П. П. Битковым и В. П. Савельевым в девонских песчаниках Умбинской площади (Средний Тиман) было подтверждено промышленное содержание золота. С 1984 г. были развернуты поисковые работы, обнаружено и оценено проявление Ичетъю. В 1988–1989 гг. В. А. Дударом, В. Г. Шаметько и П. П. Битковым в бассейне р. Кыввож были выявлены золотоносные россыпи.

В 1954 г. Г. В. Матвеева и А. В. Поздняков выполнили обобщение материалов по алмазоносности Тимана, что стало стартом поисковых работ. В 1970-е гг. геофизическими исследованиями были выявлены многочисленные локальные магнитные аномалии. одна из них при наземной проверке в 1976 г. М. И. Острижным и Б. С. Шутовым оказалась кимберлитовой трубкой. В последующем было открыто еще 2 трубки. В 1984 г. при обогащении крупнообъемной пробы песчаников проявления Ичетъю было установлено промышленное содержание алмазов.

В 1961–1970 гг. геологами Ухтинской ГРЭ была открыта Тиманская бокситорудная провинция. Первые бокситовые залежи — Тимшерская-2я и Западная были вскрыты в 1961 г. Затем были открыты 1-я и 4-я Тимшерские и Северная залежи. Большой вклад в их открытие и разведку внесли Ю. К. Крылов, И. С. Сидоров, Б. И. Костюшко, Г. П. Гуляев, В. Г. Дрига, В. А. Зинченко, В. Г. Колокольцев, В. М. Тарссин. В северной части Южного Тимана бокситы были открыты в 1967 г. Были открыты Верхне-Ухтинская, Ваповская и Лоимская залежие (Кедвинское месторождение). Основной вклад в изучение и разведку внесли П. С. Петров, Г. П. Гуляев, В. И. Петренко, В. Г. Колокольцев, М. А. Миклашевский, Л. Н. Ходневич и В. И. Рахубовский, В. В. Беляев, Ю. А. Гуляницкий и В. Н. Дёмина.

На Среднем Тимане первые находки девонских бокситовых пород были сделаны А. М. Плякиным (1965 г.) и В. М. Пачуковским (1969 г.). В 1970 г. были вскрыты латеритные бокситы в коренном залегании. Затем были открыты залежи Вежаю-Ворыквинского месторождения (В. М. Пачуковский, А. М. Плякин, В. П. Абрамов, Г. П. Гуляев, М. И. Ферапонтов и А. А. Лютоев). Позже были открыты Восточное, Верхне-Шугорское, Светлинское и Заостровское месторождения. Большой вклад в их изучение внесли геологи Ухтинской ГРЭ В. Г. Смирнов, Б. А. Яцкевич, И. Ф. Любинский, В. И. Сиротин, Г. К. Шароева, В. Г. Дрига и др. Минералогическое исследование провели В. В. Беляев, В. В. Лихачёв, В. А. Броневой, Б. М. Михайлов, С. И. Бенеславский, В. А. Теняков, О. В. Шумов, А. М. Скловский, В. Н. Дёмина.

В 1987 г. геологами ПГО «Полярноуралгеология» было открыто Парнокское железо-марганцевое месторождение. В конце XX в. Н. В. Лютиковым, А. И. Волозазским, Б. Я. Дембовским было открыто Хойлинское месторождение барита.

Главным академическим геологическим учреждением в Республике Коми является Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Учеными получены принципиально важные результаты в области геологического изучения региона: заложены основы современных знаний о геологическом строении и истории геологического развития Северо-Востока европейской части России и севера Урала; разработаны представления о происхождении и типах тектонических структур; установлены важнейшие геохронологические рубежи геологических событий; сформированы базисные представления о литологии, стратиграфии, палеонтологии, петрографии, геохимии, минералогии и металлогении.

К истории использования терригенных минералов в седиментологических и палеогеографических исследованиях

Э. С. Щербаков

КГПИ, Сыктывкар; *sherbakoved@yandex.ru*

Начало изучения акцессорных минералов связывают с находками драгоценных камней в аллювиальных или морских песках, но уже в восемнадцатом веке диагностика минералов основывалась на химических анализах, магнитной сепарации и форме кристаллов. Затем появились иммерсионный, рентгеноструктурный и другие методы исследований, в связи с чем, в развитии терригенной минералогии можно выделить пять этапов [2]:

1. Диагностико-описательный, длившийся примерно до 1870–1880 годов.

2. Петрофондовый, в котором исследования заканчивались сведениями о предполагаемом источнике сноса.

3. Корреляционно-стратиграфический, начавшийся приблизительно в 1915 году.

4. Генетический, характеризующийся тем, что примерно с 20 годов XX века ассоциации терригенных минералов стали использовать для реконструкции не только источников сноса, но и для определения рельефа, климата и динамики среды осаждения.

5. Современный, использующий весь арсенал литологии.

Указанные отрезки времени трудно назвать этапами потому, что границы между ними расплывчаты, а возникавшие новые лабораторные возможности порождали идеи, развиваемые и в наши дни. Поэтому, в истории использования терригенных минералов для палеогеографических построений целесообразно рассмотреть последовательность возникавших литологических идей.

После 1870 года методом разделения минералов в тяжёлых жидкостях в песках стали выделять минералы легкой и тяжелой фракций, которые до сих пор используются для определения источников сноса. Поляризационный микроскоп позволил изучать горные породы и минералы в шлифах и проводить корреляцию разрезов с помощью тяжелых минералов по керну скважин. Но выяснилось, что так коррелировать разрезы можно лишь на больших расстояниях, а в близко расположенных скважинах содержания тяжелых минералов резко меняются. Ф. Петиджон (1976, стр. 44) отметил, что тяжелые минералы вряд ли можно использовать для обычной стратиграфии.

В. П. Батурин (1931, 1937) сформулировал понятия о терригенно-минералогических и питающих провинциях, т. е. о петрофонде в современном понимании. Относительная простота корреляции разрезов, определения положения источников сноса и картирования минералов на площади, привлекли к В. П. Батурину большой круг последователей.

В. А. Гросгейм (1961,1964) обобщил материалы, собранные многочисленными исследователями при изучении терригенных минералов в мезозое и кайнозое Северного Кавказа и Предкавказья, и предложил ввести понятия о надпровинциях и подпровинциях. В его понимании, ассоциации минералов надпровинций различаются составом легких фракций, отражают общий тип изменения минерального состава в отложениях платформ и геосинклиналей. Терригенно-минералогические провинции характеризуются одинаковым комплексом терригенных минералов, прежде всего, в тяжелых фракциях. Терригенно-минералогическая подпровинция — часть соответствующей провинции, которая отличается более буйным составом минералов или примесью минералов соседней провинции. Отличие минерального состава подпровинций контролируется особенностями условий седиментации, но не сменой состава в источниках сноса. Выделение про-

винций и подпровинций предлагалось устанавливать по максимальным значениям содержаний ведущих минералов.

В. П. Петелин (1955, 1957) выделил в осадках дна материковой отмели Охотского моря 24 терригенно–минералогические провинции и разделил все минералы на две группы. Калиевые полевые шпаты, сине-зеленая роговая обманка, кислые плагиоклазы и буровато-зеленая роговая обманка являются главными и более-менее равномерно рассеяны по всему бассейну; основные плагиоклазы образуют кольцевидное скопление вокруг центральной части бассейна и их распределение на площади указывает на то, что по мере удаления от берега, в направлении пелагической зоны, переносились зерна с убывающей плотностью и возрастающей плавучестью. Циркон, титанит, эпидот, гранат, магнетит, накапливались вблизи локальных источников питания или образовывали языки, вытянутые вдоль берега по направлению течений. На их распределение главное влияние оказывали повышенная плотность и величина зерен, что привело в условиях природного шлихования в Курило-Камчатском регионе к накоплению магнетита в крупноалевритовой, а пироксенов в песчаной фракции. У западного и северного берегов Охотского моря источники сноса другие, и в крупноалевритовой фракции осадков накапливаются магнетит, циркон, гранат, титанит, эпидот и сине-зеленая роговая обманка, а в песчаных фракциях присутствуют гранат, титанит и буро-зеленая роговая обманка, что объясняется слабым развитием химического выветривания на суше и недостаточной дифференциацией обломков при их небольшом перемещении по дну бассейна. Исследования В. П. Петелина показали, что терригенные минералы могут быть использованы не только для определения положения источников сноса и состава пород в них, но и для выяснения особенностей динамики водной среды и характеристики процессов выветривания на суше.

Дальнейшие изучения условий концентрации тяжелых минералов охватили участки значительной части побережий Черного и Азовского морей, побережья Балтийского моря, некоторых районов Берингова, Японского морей и островов Курильской дуги (Ульст, 1959), Аксенов, Невесский, Павлидис, Щербаков [1]. Принималось, что хорошая сортировка песка в прибрежной зоне означает равенство размеров и форм зерен тяжелых минералов и кварца и приводит к разделению зерен минералов по удельному весу, т. е. к грануло-минералогической дифференциации. Поэтому в зоне разрушения волн, где придонные скорости движения воды являются сдвигающими для зерен легкой фракции и неразмывающими для тяжелых частиц, возникает кажущееся погружение тяжелых минералов на некоторую глубину в толщу наносов и образование концентратов тяжелой фракции на вершинах подводных валов и их склонах обращенных к морю. На береговом склоне образуется два-три вала с рудными концентрациями, создающими продольную литологическую зональность.

На пляже, благодаря прибойному потоку, возникают условия природного шлихования с образованием пятен или полос обогащенных тяжелыми минералами. Нередко такие концентраты образуются в разные фазы развития шторма и имеют наибольшее практическое значение, равноценное рудной залежи.

В береговой зоне при подходе волн к берегу под определенным углом, при соответствующем профиле динамического равновесия и достаточных запасах песка возникают вдольбереговые *потокинаносов,* движение материала в которых является прерывистым и состоит из множества подвижек, разделенных периодами тихой погоды (Зенкович, 1962). Вблизи устьев рек большое количество тяжелых минералов в песке испытывает шлихование, а при абразии берегов концентрация рудных минералов сдвигается от клифа в направлении потока.

На пляже, при абразии берега и переносе материала, т.е. при дефиците осадков, песок обогащается рудными минералами, а более легкий материал уносится далее в направлении перемещения наносов. На участках размыва или же концевых участках свободных аккумулятивных форм так же могут концентрироваться рудные минералы.

В песках и алевритах кварц и легкие минералы крупнее зерен сопутствующих тяжелых минералов (селективная сортировка по Босуэллу, 1933). Руби (1933) объяснил её возникновение, пользуясь формулой Стокса, и показал, что минералы с удельным весом менее 4 должны скапливаться в мелкопесчаных фракциях, тогда как минералы с удельным весом более 4 должны концентрироваться в крупноалевритовой фракции. Опираясь на этот вывод, В.В. Руби предложил понятие «принцип гидравлического эквивалента», по которому зерна кварца, турмалина и магнетита будут эквивалентны, если их диаметры соотносятся как 1 : 0.89 : 0,63 (Страхов, 1971).

Разница диаметров зерен легких и тяжелых минералов, падающих в осадок одновременно, позволила судить о свойствах среды осаждения. Л. Б. Рухин [5] предложил сравнивать медианные диаметры минералов легкой и тяжелой фракций, а их разность, умноженную на 100, называть коэффициентом смещения. Для современных водных песков коэффициент смещения колебался от 3 до 10, а для эоловых песков не превышал 2. Вслед за этим в зарубежной литературе появилось более полутора десятков публикаций, посвященных методикам определения генезиса песков по данным гранулометрического и минералогического анализов. Н. Н. Верзилин и Н. С. Окнова [3] обобщили эти работы и

предложили использовать коэффициент медианных отношений легких и тяжелых минералов или сравнивать их моды на графике.

В советской литологической литературе используется понятие «гидравлическая крупность», т. е. скорость осаждения зерен в стоячей воде (U = см/с) в зависимости от плотности, крупности и формы минеральных зерен. Гидравлическая крупность контролирует распределение минералов в водной среде и образование минеральных ассоциаций в осадке (Львович, 1938; Фоменко, 1956; Мацуев, 1960; Шило, Шумилов, 1970; Шумилов, Шумовский, 1965; Невретдинов и др., 1979; Шило, 1981 и др.). Б.М. Осоветский [4], изучая тяжелую фракцию аллювия, показал, что значения гидравлической крупности минералов в узкоразмерных гранулометрических фракциях уменьшаются от крупного песка к алевриту, где все они максимально сближаются, но в средне- и крупнозернистых фракциях наиболее тяжелые минералы (рутил, циркон, ильменит) могут отсутствовать. Он предложил понятийную модель процесса накопления тяжелых минералов в речных песках, согласно которой зерна популяции А от 0.05–0.15 до 0.5–1 мм, переносимые сальтацией, осаждаются в режиме переходном от турбулентного к ламинарному. Зерна популяции В, менее 0.05–0.15 мм, переносятся в суспензии и осаждаются при ламинарном режиме падения. Обломки популяции С, крупнее 0.5–1 мм, переносятся волочением или перекатыванием по дну в верхней части активного слоя. В водном потоке зерна сортируются по гидравлической крупности и в каждой популяции достигается гидравлическая эквивалентность между легкими и тяжелыми минералами.

В зависимости от того, как происходит осаждение популяций, одновременно или поочередно, в осадке формируются терригенно-минералогические ассоциации, отражающие динамику водной среды. В тяжелой фракции аллювия пироксены, амфиболы, эпидот, кианит, ставролит, лейкоксен, т.е. минералы с низкой гидравлической крупностью, преобладают в мелко-, средне- и крупнозернистых фракциях песков, тогда как, минералы с высокой гидравлической крупностью, такие как, ильменит, циркон, магнетит, рутил, хромит, монацит и другие скапливаются в мелкопесчаной и крупноалевритовой фракциях вместе с ними выносятся в моря, где могут концентрироваться в виде прибрежных россыпей, образующих полосы шириной 20–50 м, при длине до 2.5 км и мощности в десятки см.

В монографии Б. М.Осоветского [4] показано, что в реках Прикамья, Кубани, Днепра, Онеги, а так же Нила, Миссисипи и др., при постоянном составе пород, размываемых рекой, ассоциация тяжелой фракция аллювия сохраняется от верховий до нижнего течения, т. е. прослеживается на сотни и тысячи километров. Изменение набора минералов и названия ассоциации на отдельных участках течения реки связывают с влиянием боковых притоков или уменьшением содержаний тяжелой фракции в осадках нижнего течения рек. На морских пляжах[1] на участках абразии берегов и транзита наносов в тяжелой фракции преобладают минералы с высокой плотностью, а на участках аккумуляции — минералы с плотностью меньше 4, но большие по размерам.

Особое внимание привлекают отношения процентных содержаний цветных минералов (пироксены, амфиболы и др. с Р менее 4) и темных рудных +рутил и циркон, которые, в аллювии обычно намного превышают 1, на аккумулятивных пляжах близки или равны 1, а на участках абразии берегов и транзита наносов меньше 1.

Автор считает, что приводимые отношения указывают на смену динамики среды аккумуляции осадков и могут быть использованы для построения динамической диаграммы [6].

Литература

1. *Аксёнов А. А., Невский Е. Н., Павлидис Ю. А., Щербаков Ф. А.* Вопросы образования прибрежно-морских растений // Перемещение наносов и генезис россыпей тяжёлых минералов в береговой зоне моря. Тр. Института океанологии т. 76. С. 5–53

2. *Бергер М. Г.* Терригенная минералогия. Москва. Недра. 226 с.

3. *Верзилин Н. Н., Основа Н. С.* Принцип гидравлической эквивалентности и его использование при палеогеографических реконструкциях.// Вестник Ленинградского университета. 1977. Выпуск 1, № 6. С. 12–23

4. *Осоветский Б. М.* Тяжёлая фракция аллювия. Иркутск. Изд-во Иркутского университета. 1986 г. 256 с.

5. *Рухин Л. Б.* Новый метод определения условий отложения древних песков. Пробл. Сов. Геологии, т. VII, № 11. 1937

6. *Щербаков Э. С.* Терригенный девон западного склона Северного Урала. «Наука». Л. 1977, 159 с.

Проблемы осадочных марганцевых карбонатов

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *yudovich@geo.komisc.ru*

В фаменских яшмоидах Пай-Хоя Н. П. Юшкиным описаны родохрозит, олигонит и Fe-Zn-родохрозит [7, с. 109]. Эти же минералы, а также Mn-сидерит, Fe-кутнагорит, Ca-родохрозит и Mn-кальцит впоследствии были отмечены в конкрециях и конкрецоидах и нами, но в более широком стратиграфическом интервале, а именно, в выделенных нами **марганценосных геохимических горизонтах** D_2, D_3^2–C_1^1, $C_1^{2\text{-}1}$ (?), C_2–P_1^1 [3]. Литологические и изотопные исследования В. Н. Кулешова и А. А. Беляева [3, с. 191–197] показали, что только Mn-карбонаты D_3^2–C_1^1 можно считать седиментационными (величина $\delta^{13}C_{карб}$ в них близка к таковой для нормальных осадочных карбонатов), тогда как все прочие Mn-содержащие карбонаты — диагенетические (величина $\delta^{13}C_{карб}$ в них сильно облегчена).

Проблемы минералогии марганцевых карбонатов заключаются в следующем:

(1) В природе встречаются карбонатные образования (как правило – низкотемпературные конкреционные и реже гидротермальные — жильные), представленные либо преобладающим одним карбонатом, либо бинарной смесью двух карбонатов (в соизмеримых долях), либо еще более сложной смесью сосуществующих трех–четырех карбонатов. Однако условия образования тех или иных карбонатных ассоциаций – не ясны. Нам неизвестны примеры термодинамического моделирования сложной карбонатной системы Ca^{2+}–Mg^{2+}–Fe^{2+}–Mn^{2+}–CO_3^{2-}, а в экспериментах изучали, как правило, только бинарные системы. Эта проблема особенно актуальна для молодых осадков, где карбонатная диагенетическая система еще не достигла термодинамического равновесия, на что еще 40 лет назад указывал Н. В. Логвиненко [1]. В черносланцевых палеозойских толщах Пай-Хоя мономинеральные карбонатные конкреции с резким доминированием одной карбонатной фазы встречаются реже, чем двух-трехчетырех фазные, где при преобладании какого-то одного (или двух) карбонатов – в ощутимых количествах присутствует еще одна-две карбонатные фазы (см. таблицу). Можно думать, что формирование таких конкреций обязано двум факторам: либо (а) ранней литификации, приведшей к консервации термодинамически неуравновешенной полифазной диагенетической системы, либо (б) стадийности процесса, когда разные карбонаты в конкреции принадлежат к разным генерациям. В последнем случае в конкрециях может проявляться минеральная зональность, или присутствуют поздние прожилки.

(2) Обширные материалы, полученные нами при изучении Mn-карбонатов (главным образом, конкреционных) в палеозое сланцевой зоны Пай-Хоя [3] показывают, что Mn-карбонаты с кальцитовым и доломитовым типом структуры, как правило, встречаются порознь и реже – находятся совместно в составе одних и тех же конкреционных тел (таблица). В настоящее время, в результате геологического доизучения Пай-Хоя в масштабах 1:50000 (А. С. Микляев, 1988–1995 гг.) и 1:200000 (Е. В. Старикова, 2006–2008 гг.), установлено, что в фаменской марганценосной формации два минеральных типа марганцевых карбонатов пространственно разобщены и совместно, как правило, не встречаются. По свидетельству петербургских геологов [2, с. 252], кутнагоритовые руды распространены преимущественно в Каро-Силовском районе, *«где наблюдаются как в составе горизонта яшмоидов, так и в перекрывающей углеродистой кремнисто-карбонатной пачке. Сидерородохрозитовые руды установлены севернее (Карская площадь), где наблюдаются исключительно в верхней части разреза формации»*. **Мы считаем, что наблюдаемые различия можно истолковать в терминах диагенеза.** В монографии-1998 [3] мы предположили, что формирование карбонатов с тем или иным структурным типом определялось соотношением Mg/Ca в поровых водах и щелочным резервом. Как известно, формирование диагенетических доломитов требует высокого щелочного резерва. А это, в свою очередь, зависит от интенсивности сульфатредукции, конечными продуктами которой являются «биогенные» CO_2 и H_2S. Поэтому логично допускать, что при прочих равных условиях кутнагориты формировались в средах с более мощной сульфатредукцией в отличие от олигонитов и др. карбонатов с кальцитовым типом структуры. Режим сульфат-редукции должен был быть таким, чтобы Fe^{2+} находился в поровых водах в значительном избытке по отношению к иону S^{2-}; это возможно только в условиях ограниченной диффузии в осадок сульфата из наддонной морской воды. Эти соображения подсказывают, что для формирования кутнагорита были благоприятны «закрытые системы» диагенеза, в которых часто сохраняются реликтовые метастабильные минералы [4–6]. Напротив, Fe-Mn-карбонаты кальцитового типа формировались в условиях низкого щелочного резерва поровых вод, что могло происходить при свободной диффузии CO_2 из осадка. Однако режим диагенеза был таким, что не приводил и к массовому образованию пирита вследствие быстрого возвратного окисления сульфид-

Некоторые характеристики марганцевых карбонатов в конкрециях и конкрецоидах из палеозойских черносланцевых толщ Пай-Хоя. Составлено по данным [3]

Образец	Описание	Карбонатные фазы и их рефлексы (Å) на дифрактограммах	Расчетная формула преобладающей карбонатной фазы
Существенно однофазные карбонаты с кальцитовым типом структуры			
Ка75/1327	Однотипные «вороненые» с поверхности карбонатные конкреции в сланцах падейской свиты D_2 из района о-ва Марей-Го с пиритом или без, обычно зональные, а также аналогичные по составу и облику конкрецоиды, имеющие вид «поленьев» разной длины (это форма будинирования компетентных прослоев конкрецоидов в пластичных сланцах)	2.80 Å – Mn-сидерит	$(Fe_{0.556}\ Mn_{0.245}\ Mg_{0.148}\ Ca_{0.050})\ CO_3$.
Ка77/1489		2.79 Å – Mn-сидерит	$Fe_{0.60}\ Mn_{0.20}\ Mg_{0.14}\ Ca_{0.06})\ CO_3$
Ка75/1460		2.79 Å – Mn-сидерит	$(Fe_{0.68}\ Mn_{0.28}\ Ca_{0.04})\ CO_3$
Ка75/1461		Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2.80 (олигонит):3.02 (кальцит) = 7.1:1.0.	Олигонит: $(Fe_{0.49}Mn_{0.31}Mg_{0.12}Ca_{0.08})\ CO_3$
Ка75/1328		2.81 Å – Mn-сидерит–олигонит	$(Fe_{0.478}\ Mn_{0.300}\ Mg_{0.141}\ Ca_{0.081})\ CO_3$
Ка75/1462а		2.80 Å – олигонит	$(Fe_{0.461}\ Mn_{0.363}\ Mg_{0.088}\ Ca_{0.088})\ CO_3$
. Ка75/1466		2.80 Å – олигонит–Fe-родохрозит	$(Mn_{0.414}\ Fe_{0.389}\ Mg_{0.127}\ Ca_{0.070})\ CO_3$
Ка21/394	Конкрецоидный прослой в черносланцевой пачке непосредственно над фаменскими яшмоидами	Соотношение интенсивностей рефлексов 2.82 Å (Fe -родохрозит):2.88 Å (доломит) = 8.3:1	Fe-родохрозит: $(Mn_{0.64}\ Fe_{0.28}\ Ca_{0.06}\ Mg_{0.02})\ CO_3$
Ка21/390	Прослой белого мраморовидного конкрецоида в фаменских яшмоидах толщиною 0.05–0.15 м	Доминирует Mn-кальцит (3.00 Å) с малой примесью олигонита (2.80 Å).	
Ка57/1027	Зональная округлая конкреция 0.10х0.05 м в турнейских фтанитах, руч. Грома-Шор	Доминирует Ca-родохрозит (2.82 Å)	Ca-родохрозит: $(Mn_{0.785}Ca_{0.127}Fe_{0.056}Mg_{0.032})\ CO_3$
Ка57/1026	Крупная зональная конкреция (0.75х 0.35 м) из черных турнейских сланцев на руч. Грома-Шор	Резко доминирует Fe-Ca родохрозит (2 .82 Å) при ничтожной примеси Mn-кальцита (3.00 Å)	Fe-Ca родохрозит: $(Mn_{0.76}\ Fe_{0.14}\ Ca_{0.09}\ Mg_{0.01})\ CO_3$
Существенно однофазные карбонаты с доломитовым типом структуры			
Ка77/1480	Сильно раздробленный карбонатный конкрецоид в девонских песчаниках на борту «кальдеры» Марей-Го	Кутнагорит: рефлексы 3.71, 2.91, 2.69, 2.42, 2.03, 1.818 Å	Примесь цинка – 400 г/т
Ка41/676а	Линза карбонатного конкрецоида в среднекарбоновых кремнисто-глинистых сланцев	Резко преобладает кутнагорит (2 .899 Å) при следовых количествах кальцита (3.03 Å)	
Ка75/1468	Бертьерино-кремнисто-карбонатная мегаконкреция 2.5 х 1.0 х 0.2 м, с мелким пиритом, в девонских сланцах по левому берегу Кары выше Марей-Го	Кроме кварца и небольшого количества кал ьцита (3.033 Å). преобладающей карбонатной фазой является Mn-анкерит или кутнагорит: 3 .689–3.699, 2.904–2.896, (2.704), 2.412–2.415, 2.023, 1.817, 1.787 Å	
Ка75/1470	Длинный прослой бертьерино-кремнисто-карбонатного конкрецоида в алевросланцах, толщиной 0,05–0,10 м		

Смешанные карбонаты – с кальцитовым и доломитовым типами структуры			
Ка15/256	Прослой конкрецоида в кремнисто-глинистых сланцах, видимой длиною более 1 м.	Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2.91 (Mn-доломит):2.79 (Mn-сидерит):3.02 (кальцит) = 7.3:1.2:1.0. 1200 г/т цинка (в Mn-сидерите?)	Mn-доломит: $(Ca_{0.49}\ Mn_{0.26}\ Mg_{0.19}\ Fe_{0.06})\ CO_3$.
Ка16/287	Прослой сильно окварцованного и окисленного по трещинкам конкрецоида, толщиною 0.10 м. из девонских сланцев падейской свиты в районе устья Брусь-Яхи на Каре	Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2.82 (Ca-родохрозит?):2.91 (кутнагорит):3.01 (Mn-кальцит) = 5.1:4.4:1.0.	Ca-родохрозит: $(Mn_{0.84}\ Ca_{0.09}\ Mg_{0.05}\ Fe_{0.02})\ CO_3$.
Ка16/272	Линзовидное конкрецоидное тело длиною 1.5 и толщиной от 0.05–0.07 до 0.10 м. Там же	Доминируют родохрозит (2.84 Å) и Mn-анкерит (2.91 Å).	
Ка16/289	Сплющенное «полено» неясной длины, сечением 0.15–-0.17 х 0.05–0.07 м, с обильным крупным пиритом по периферии. Там же	Mn-доломит (2.91 Å), Mn-кальцит (2.99 Å), Fe-Ca-родохрозит (2.86 Å) и олигонит или Fe-родохрозит (2.80 Å).	
Ка16/290	Сильно окварцованное конкреционное тело 0.35х0.0.05 м. Там же	Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2.91 (Ca-Fe-родохрозит):2.82 (Mn-доломит) = 2.6:1	Ca-Fe-родохрозит $(Mn_{0.55}\ Fe_{0.27}\ Ca_{0.13}\ Mo_{0.05})\ CO_3$.
Ка16/292	Обломок «полена» видимой длиною 0.3 м, сечением 0.25 х 0.18 м, с крупным пиритом по периферии. Там же	Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2,92 (Mn-доломит):2.84 (родохрозит):2.79 (Mn-сидерит) = 11.6:5.4:1.0	Mn-доломит: $(Ca_{0.46}Mg_{0.28}Mn_{0.17}Fe_{0.09})\ CO_3$.
Ка21/378	Крупная колесообразная конкреция размером 0,30 х 0.20 х 0.05–0.06 м, в тонкослоистых фамен-турнейских фтанитах	Соотношение интенсивности рефлексов 2.89 (Mn-доломит):3.01 (Mn-кальцит) = 2.6:1	Mn-доломит: $(Ca_{0.50}Mg_{0.39}Mn_{0.08}Fe_{0.03})\ CO_3$
Ка21/401	Прослои черных конкрецоидов в турнейских фтанитах	Соотношение интенсивностей (Å) 2.90 (Mn-доломит): 3.00 (Mn-кальцит) = 3.9:1	Mn-доломит: $(Ca_{0.50}\ Mg_{0.31}\ Mn_{0.14}\ Fe_{0.05})\ CO_3$
Ка23/445		Соизмеримые количества фаз 2.88 и 3.00 Å	
Ка21/400	Конкрецоидный прослой толщиною 0.05 м в черносланцевой пачке над фаменскими яшмоидами	Доминирует Mn-доломит (кутнагорит) – 2.89 Å, присутствует родохрозит (рефлексы 3.66, 2.85, 2.18, 2.00 Å и некоторые др.), при резко подчиненной примеси Mn-кальцита (2.998, 1.862 Å).	
Ка77/1487	Конкреция в девонских углеродистых аргиллитах, р-н о-ва Марей-го	Соотношение интенсивностей (Å) 2.80 (олигонит): 2.90 (Mn-доломит) = 3.3:1	Олигонит: $(Mn_{0.36}Fe_{0.32}Ca_{0.17}Mg_{0.15})\ CO_3$

иона. Такие условия могли быть обеспечены только при очень медленной седиментации, порождавшей диагенез т.н. «доманикового типа» [4, с. 191–192]. Напротив, условием возникновения «закрытой системы» в диагенезе является быстрая изоляция осадка от наддонной воды, что требует не замедленной, а быстрой седиментации; это напоминает «оксфордский тип диагенеза» [4, с. 195]. Итак, вполне возможно, что, изучая распределение по разрезу конкреций и конкрецоидов с преобладанием того или иного структурного типа карбонатов, мы получим ключ к расшифровке динамики процесса седиментации.

Литература

1. *Логвиненко Н. В.* Состав и генезис карбонатов железа и марганца в осадочных образованиях // Литол. и полез. ископаемые, 1972, № 3. С. 86–96.

2. *Старикова Е. В., Сорокин Р. А.* Фаменские марганцевые руды Лемвинской зоны Пай-Хоя // Геология и минеральные ресурсы европейского Северо-Востока России. Т. III: Матер. XV Геол. съезда Республики Коми (Сыктывкар: 13–16 апр. 2009 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 251–253.

3. *Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П.* Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998. 366 с.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.

5. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.

6. *Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И.* Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с.

7. *Юшкин Н.П.* Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с.

Марганец как индикатор процессов диагенеза. Аналитический обзор

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис

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

Диагенез в геохимии марганца играет исключительную роль как один из важнейших факторов его распределения. За исключением Sr (в карбонатных осадках), трудно назвать другой химический элемент, содержания которого изменялись бы после завершения седиментации столь сильно, как у марганца. В данных тезисах, основанных на обобщении значительной литературы, большинство ссылок на источники опущено; их можно найти в монографии «Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия)» [8].

О мощи диагенетической миграции марганца говорит, например, тот факт, что присутствие марганца в ааленских (J_2^1) сидеритах Сев. Кавказа отражается в явно повышенном против кларкового среднем содержании Mn в разрезе — 0.25 %. Расчет показывает, что в сидериты переместилось более половины всего кларкового марганца вмещающих осадков. Вместе с Fe и Mn происходит диагенетическое стягивание Ca и Mg. В результате диагенетического перераспределения, содержание Mn в сидеритах возрастает в 5–10 раз по сравнению с вмещающими породами. Поэтому недооценка фактора диагенеза может приводить к серьезным ошибкам при интерпретациях геохимических данных, касающихся марганца [8].

К истории изучения диагенетических миграций марганца. Первые догадки о мощном влиянии диагенеза на формирование морских железо-марганцевых конкреций (ЖМК) появились у Я. В. Самойлова еще в 1917 г. [7, с. 27].Тогда же он обратил внимание на явное отличие иловых вод от наддонных по содержаниям марганца. [7, с. 54]. В начале 1960-х гг., при изучении трех колонок осадков (одной в Карибском море и трех в Атлантике) было замечено обогащение марганцем фораминиферовой фракции карбонатного вещества — по мере углубления в осадок. Были получены значимые коэффициенты корреляции величины $Mn_{карб} \times 10^3/CaCO_3$ с глубиной пробы в колонке. Это было проинтерпретировано (в очень осторожной форме!) как указание на диагенетический привнос марганца в фораминиферовую фракцию (скорее всего — в ее карбонатное вещество). В 1968 г. советские океанологи получили четкие данные о распределении марганца в двухзональной колонке осадков кислородной зоны Черного моря, из которых следовал вывод о мощной диагенетической миграции марганца. Здесь выделяется верхняя окислительная пленка и лежащий под нею слой восстановленных осадков; часть химических элементов (Fe, Mn, P) перемещается из него вверх и фиксируется, впоследствии еще сильнее концентрируясь в Fe-Mn конкрециях. С развертыванием Программы глубоководного бурения и получения массовых данных о составе пелагических осадков океана, огромная роль диагенеза в распределении Mn стала уже совершенно очевидной. Одним из важнейших было исследование Ван дер Вайдена и др. [10]. В 10 колонках (длиной от 1.5 до 4 м) осадков Сев. Атлантики среднее содержание Mn составляет 0.13 %. Однако верхний окисленный слой (0–5 см), как правило, богаче Mn (1000–4000 г/т), чем нижние восстановленные слои (обычно меньше 1000 г/т). Сильные колебания содержания Mn в колонках коррелируются с колебаниями Eh, замеренными в образцах керна. Судя по диаграмме, построенной в 1965 г. Д. Линном и Е. Бонатти для системы «Mn — H_2O» при T = 0 °C, p = 600 бар, pH 7.0–7.5 и

при активности Mn^{2+}, близкой к таковой в морской воде, равновесие между твердыми фазами оксидов марганца и растворенным Mn^{2+} существует в интервале Eh от 325 до 425 mV. Это значит, что при Eh <325 mV поддержание равновесия требует увеличенной активности иона Mn^{2+}, т. е. марганцевые оксиды будут растворяться. Это приведет к «перекачке» ионов Mn^{2+} из восстановленного осадка к поверхностному окисленному слою. Согласно обзору Г. Н. Батурина [1, с. 91], выделяется не менее пяти типов вертикального распределения Mn в колонках морских и океанских осадков — в зависимости от режима редокса. *1. Полностью восстановленные терригенные и биогенные осадки*. Содержания Mn низкие, распределение относительно равномерное. *2. Полностью окисленные пелагические осадки*. Содержания Mn повышенные, распределение относительно равномерное. *3. Двухзональные осадки: вверху окисленные, внизу восстановленные*. Распределение Mn контрастное: высокие содержания вверху и низкие — внизу. Пределом такого (неконкреционного) накопления Mn в верхнем слое окисленных осадков считают 4–5 %, но в морях, видимо, и до 8–14 %. Все более высокие концентрации обязаны присутствие в осадках микро-ЖМК. *4. Полизональные осадки со сложной редокс-историей*. В колонке чередуются окисленные слои, обогащенные марганцем, с восстановленными обедненными, что порождает «пестрое» пилообразное распределение. *5. Осадки с присутствием у основания слоя осадков, резко обогащенных марганцем — древних аналогов современных металлоносных илов*. Этот тип особый, потому что обусловлен не редоксом, а гидротермальным привносом Mn.

Марганец в поровых (иловых) водах. В итоге зональное распределение марганца в колонках осадков с очевидностью указывает на высокую подвижность марганца в диагенезе, что имеет прямое подтверждение в поразительно высоких содержаниях Mn в поровых водах осадков — на порядки превышающее таковые в наддонной воде. Обобщая огромную (хотя и очень противоречивую) информацию о содержаниях марганца в поровых водах, Г. Н. Батурин заключает [1, с. 108]: «*содержание марганца в поровых водах морских и океанских осадков различных типов колеблется от 0.04 мкг/л до 264 мг/л, т.е. в пределах семи порядков и в целом значительно превосходит содержание марганца в водной толще морей и океанов* < >». К настоящему времени объем информации о составе поровых вод значительно увеличился, в том числе — и благодаря фундаментальным исследованиям поровых вод осадков внутренних морей, изложенных в двухтомной монографии Ю. Н. Гурского [3]. Полученные данные выявили чрезвычайную сложность диагенетического распределения марганца — его зависимость от целого ряда факторов. В числе этих факторов: характер водоема, тип осадка, наличие гидротермальных источников, физико-химические параметры диагенеза и др. [2]. Если знать коэф. распределения Mn^{2+} и Fe^{2+} между диагенетическим кальцитом и поровым флюидом (величины, определяемые экспериментально и принятые соответственно равными 15 и 4) и концентрации Mn и Fe в кальците (величины, определяемые анализом, например, микрозондовым), то (в предположении равновесия) можно вычислить концентрации Mn^{2+} и Fe^{2+} в былых поровых флюидах.

«Марганцевое дыхание» осадков. Создающийся градиент концентрации марганца в двухзональных осадках порождает замечательный геохимический феномен — направленный из осадка вверх мощный диффузионный поток растворенного марганца. В пелагической зоне океана (площадью, по А. П. Лисицыну, 276.2 млн км^2) он составляет (0.8–180) мкг/см^2 за 1000 лет, а в периферической (87.6 млн км^2) — не меньше чем на два порядка больший. Эти потоки в сумме многократно превосходят массу растворенного марганца, привносимого в океан речной водой! Таким образом, оказывается, что, проходя стадию восстановительного диагенеза, терригенный материал морских и океанских осадков *«может терять до 30 % первоначально содержавшегося в нем марганца»* [1, с. 112].

«Тайный» диагенез пелагических осадков. Согласно концепции В. С. Савенко (1984–2004 гг.) в пелагических осадках, которые выглядят полностью окисленными, и где, как раньше считали, диагенез «практически запрещен», в действительности восстановительный диагенез происходит — но в столь тонкой поверхностной пленке (порядка долей миллиметра), которая при существующей методике опробования донных осадков просто не фиксируется [6, с. 59]. С формированием этой эфемерной марганценосной пленки (где происходит микробиологическое окисление марганца) В. С. Савенко связывает генезис океанских ЖМК.

Длительность пелагического диагенеза. В верхнеюрских радиоляриевых глинах Центр. Японии, на границе с перекрывающими их черными сланцами, находится пачка тонкого переслаивания черных сланцев и силицитов, где встречаются примазки оксидов Mn в силицитах и родохрозитовые конкреции. Огромная разница между изотопным возрастом радиоляриевых глин (готерив, 128–129 млн лет) и их биостратиграфическим возрастом (титон, 145 млн лет) отвечает длительности диагенеза — 17 млн лет. За это время опал раковинок радиолярий заместился кварцем, а внутренние полости заполнились скрытокристаллическим агрегатом кремнезема (25 %), хлорита (25 %) и слюды (50 %) [9]. Думается, что этих 17 млн лет было более чем достаточно и для формирования диагенетических карбонатов марганца.

Изотопный состав диагенетических карбонатов. Согласно исследованиям (В. Н. Кулешов) изотоп-

ного состава Mn карбонатов ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) из современных осадков разной фациальной принадлежности (Гватемальской впадины и Центрально-Американского желоба в океане, Балтийского и Белого морей и оз. Пуннус-Ярви на Карельском перешейке), во всех них было доказано значительное участие углекислоты, генерированной $C_{орг}$. Конечный изотопный состав Mn карбонатов определялся первичным соотношением седиментогенного карбоната и добавок диагенетического CO_2 из $C_{орг}$.

Различие диагенетического поведения марганца и железа. Многократно отмечалось большое отличие редокс-поведения железа от поведения марганца. Так, изучение поровых вод в углеродистых сероводородных (до 2.0–2.8 мМоль/л S^{-2} на глубине 60 см) осадках (в среднем 5.5 % $C_{орг}$) эстуария Loch Duich в СЗ Шотландии показало, что большая часть железа (если не всё Fe) присутствует в них в форме $Fe_{орг}$ — в составе комплексов с высокомолекулярной фракцией гумусовых кислот. Напротив, на долю $Mn_{орг}$ приходится всего 3–17 %, а большая часть растворенного марганца находится в форме неорганических комплексов.

Диагенез карбонатных фоссилей. В 1974 г. Я. Вайцер показал, что в 43 ростpах белемнитов из отложений $J–K_1$ Вост. Германии содержания Mn были тем больше, чем больше его во вмещающей породе. Такие же соотношения выдерживаются и для Fe, что свидетельствует о некотором диагенетическом перераспределении Mn и Fe — из вмещающего осадка в ростры. Степень диагенетического привноса марганца в ростры была оценена по количеству вторичного кальцита, заполнявшего поры; она составила около 10 % всего марганца. В 1976 г. Я. Вайцер и П. Фриц предложили *количественный критерий* степени изменения ростров, которым с тех пор литологи пользуются для оценки пригодности палеонтологического материала для изотопных исследований. Сибирские исследователи изучали химический состав в девяти образцах ископаемых и современных кораллов и шести образцах вмещающих их карбонатных пород или осадков в диапазоне геологического возраста от ордовика до современного [5, с. 10]. Обработка этих данных показывает, что в геохимическом отношении кораллы и вмещающие породы образуют единую совокупность со средними содержаниями MnO 48 г/т (кораллы) и 53 г/т (вмещающие породы) и Fe_2O_3 соответственно — 0.77 и 2.00 %. По этим данным получаем средние значения марганцевого модуля ММ = Mn/Fe: 0.113 (кораллы) и 0.038 (породы). Трактовка резкого повышения величины ММ в кораллах может быть двоякой. С одной стороны, ее можно отнести за счет большей железистости вмещающих пород (очевидно, вследствие силикатной примеси). Но можно предположить (по аналогии с ростpами белемнитов), что происходила преимущественная диагенетическая миграция Mn в кораллы из вмещающей породы, тогда как железо оставалось неподвижным.

Марганец в пресноводном диагенезе. Процесс пресноводного (метеорного) диагенеза характерен для рифов и других мелководных карбонатных осадков, поднятых к дневной поверхности, в особенности — для осадков приливно-отливной зоны океанов [8, с. 428–431]. Кроме того, пресноводный диагенез претерпевают и озерные существенно карбонатные осадки, такие как сапропелевые. Одним из ведущих процессов пресноводного диагенеза является растворение первичного арагонита и замещение новообразованным кальцитом, что сопровождается нарастанием содержания Fe и Mn [8, с. 429].

Диагенез вулканогенно-осадочных марганцевых руд. В Магнитогорском палеовулканическом поясе на Южном Урале А. И. Брусницыным выделены два генотипа гидротермально-осадочных руд марганца: проксимальный, приближенный к очагам разгрузки былых гидротерм (месторождения Кожаевское, Уразовское, Кызыл-Таш, Биккуловское, Южно-Файзулинское) и дистальный, удаленный от устья гидротерм (Северо-Файзулинское, Кусимовское, Ниязгуловское-2, Габдимовское). Важное отличие этих двух, первично-оксидных генотипов, заключается в том, что в проксимальных месторождениях присутствовало обильное органическое вещество (вероятно, генетически близкое к тем, что обнаружено в современных глубоководных «оазисах» в океане возле рудных «курильщиков»). Это обстоятельство обусловливает существенно разное протекание диагенеза в марганцевых рудах.

Литература

1. *Батурин Г. Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.

2. *Батурин Г. Н., Савенко В. С.* О диагенетическом формировании пелагических железомарганцевых конкреций // Условия образования рудных месторождений. Т. 2. М.: Наука, 1986. С. 722–727. (6-й Симпоз. МАГРМ. Тбилиси: 6–12 сент. 1982. Тр.).

3. *Гурский Ю. Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС, 2003. 332 с. Т. 2. М.: ГЕОС, 2007. 450 с.

5. *Козлова Л. Е., Краснов Е. В., Глебовская Е. А и др.* Сравнительное изучение скелетного вещества ископаемых и современных кораллов // Палеобиохимия морских беспозвоночных. — Новосибирск: Наука, 1980. С. 3–23.

6. *Савенко В. С.* Физико-химический анализ процессов образования железо-марганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с.

7. *Самойлов Я. В., Титов А. Г.* Железо-марганцевые желваки со дна Чернаго, Балтийскаго и Баренцова морей // Тр. геол. и минерал. музея им. Петра Великого Российской АН, 1922, т. III (1917–1918), вып. 2. С. 25–112.

8. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с.

9. *Muzutani S., Shibata K.* Diagenesis of Jurassic siliceous shale in Central Japan // Siliceous Deposits Pacific Region. — Amsterdam e.a., 1983. P. 283–297.

10. *Van der Weijden C. H., Schruiling R. D., Das H. A.* Some geochemical characteristics of sediments from the North Atlantic Ocean // Mar. Geol., 1970, vol. 9, № 2. P. 81–99.

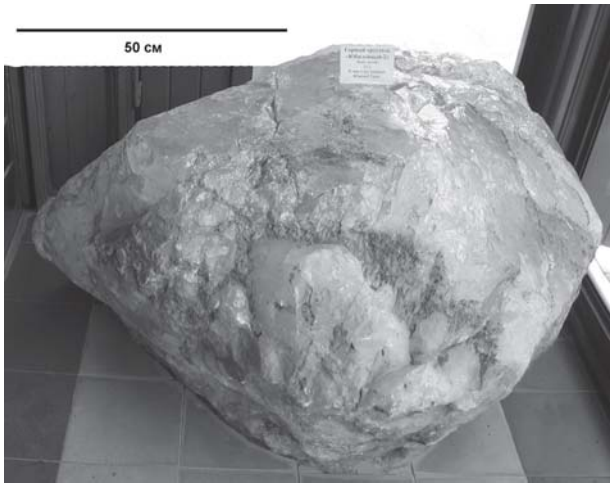
Гигантские кристаллы кварца Урала в музеях России

П. П. Юхтанов

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

Почти в каждом геологическом музее есть крупные кристаллы кварца. Однако, концентрированной информации о крупных и даже уникальных по размерам кристаллах, имеющихся в музеях России, нет. Не претендуя на полноту охвата всех музеев России, в этой статье даются сведения о некоторых кристаллах-гигантах кварца.

Какие кристаллы считать крупными? А какие гигантскими? Все познается в сравнении. На сегодняшний день самым крупным в мире кристаллом кварца является кристалл, обнаруженный в горах Намибии (Африка). Его вес (расчетный) более 220 т. Долгое время самым крупным в мире считался кристалл кварца из пегматитов Казахстана, найденный в 1959 г., описанный Г. А. Юргенсоном (1961), и зарисованный известным специалистом-кварцевиком А. И. Захарченко. Вес этого кристалла был более 70 т. В минералогической литературе описаны находки кристаллов кварца в 20 и 40 т. Такие, весившие многие десятки тонн кристаллы, вряд ли можно было вывезти в геологические музеи, но сохранение их in situ вполне возможно и они могли бы стать объектами природного геологического наследия. К сожалению, не нашлось ни средств, ни доброй воли для сохранения минералогических уникумов.



Кристалл «Юбилейный-2». Вес около 2.7 т. Музей «Самоцветы», Москва

Исходя из имеющихся в литературе сведений о природных кристаллах кварца, можно принять следующую градацию их размеров: крупные — 50–500 кг; гигантские — 500–5000 кг; супергигантские — свыше 5 т.

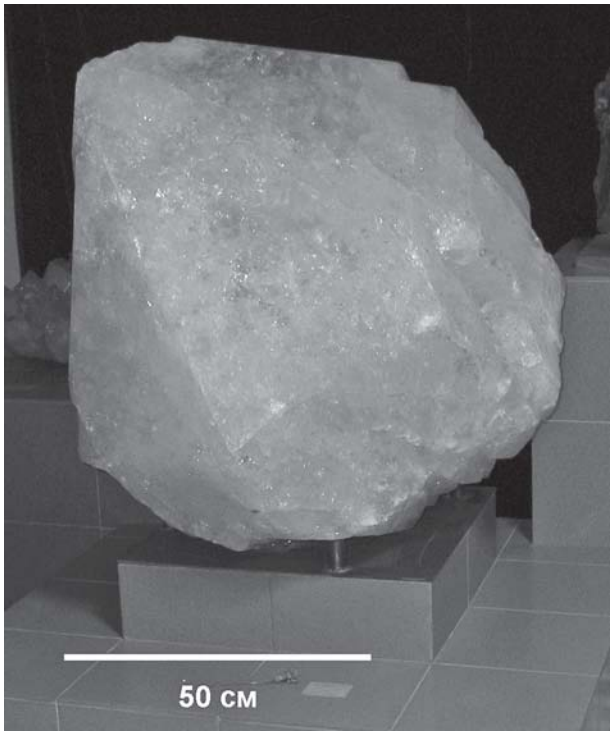
Более восьмидесяти лет (с 1927 года) известны промышленные месторождения пьезооптического кварца на Урале (Приполярный и Южный Урал), который стал одной из крупнейших в мире провинций, поставляющих высококачественное кварцевое сырье. Главной ценностью провинции первые три десятилетия было пьезооптическое сырье, поставляемое в виде бездефектных монокристальных блоков. Чем крупнее бездефектная область, тем выше цена каждого килограмма сырья. Объемы добычи, по сравнению с другими полезными ископаемыми, были совершенно мизерными, от десятков до первых сотен килограммов в год. Тем не менее огромная потребность промышленности в пьезоэлементах застав-

Кристалл «Памяти геологов-кварцевиков». Вес около 1.7 т. Корпорация «Центркварц», Москва

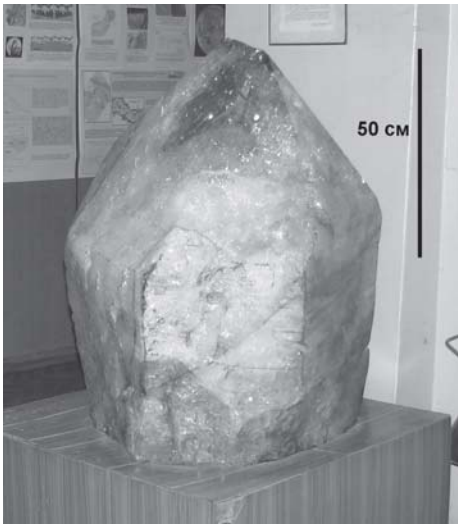
	Местонахождение	Месторождение	Морфология	Окраска	Дата добычи, имя	Размеры L_3/L_2, см	Вес, т
1.	Музей «Самоцветы», Москва	Южный Урал, Светлинское	Крупный обломок кристалла, частично сохранились две грани призмы и две грани ромбоэдра	Бесцветный	1967?, «Юбилейный-2»	120x100	2.7
2.	Корпорация «Центркварц», Москва	Южный Урал, Астафьевское	Тригогально-остро-ромбоэдрический, обелисковидный	В основании дымчатый, Вершина – бледно-цитриновая	«Памяти геологов-кварцевиков»	143x85	Более 1 т (расчет 1.7)
3.	Геологический музей ИГЕМ, Москва	Приполярный Урал, Додо	Псевдогексагонально-призматический, короткостолбчатый	Дымчатый	1930-е гг., Дар геологов-кварцевиков первооткрывателю А.Н. Алешкову	105/100	Более 1 т. (расчет 1.3)
4.	Геологический музей им. А.А.Чернова (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар	Приполярный Урал, Додо	Псевдогексагонально-призматический, короткостолбчатый, двуголовик	Бесцветный, молочно-белый	1987, «Витязь»	130x110	1.16
5.	Площадь перед зданием администрации, г.Инта, Республика Коми	Приполярный Урал, Желанное	Псевдогексагонально-призматический, столбчатый,	Дымчатый	1986?, Дар Кожимской ГРЭ, (нач. А.А. Юсипов)	120x70	Более 1 т
6.	Уральский геологический музей, Екатеринбург	Южный Урал, Теренсайское	Тригонально-призматический, столбчатый	Бледно-дымчатый	1966, «Малютка»	170x70	0.784

ляла платить за каждый килограмм высококачественного кварца высокую цену, (выражая ее через сегодняшние условные единицы) — это до нескольких тысяч у. е. за 1 кг. Первые десятилетия добыча кварца проводилась из элювиальных россыпей небольшими расчистками, карьерами. Если под россыпью обнаруживалось гнездо с кристаллосырьем, то карьер углублялся или проходили небольшие штольни. В 60-80 гг. XX столетия месторождения пьезокварца превратились в крупные горно-добычные предприятия.

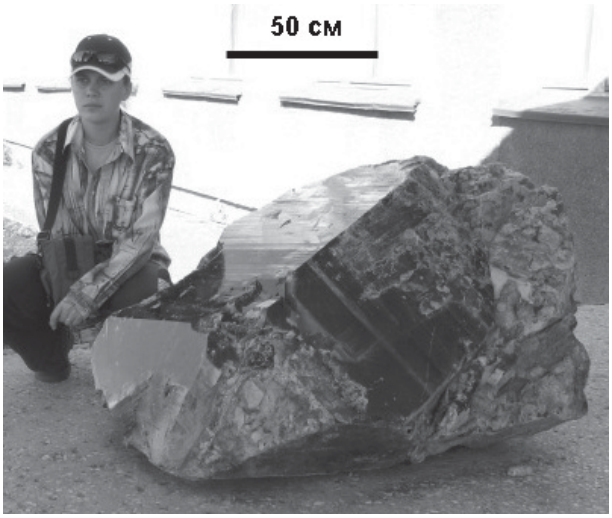
Кристалл «Малютка» . Вес 784 кг. УГМ, Екатеринбург



Кристалл «Витязь». Вес 1.16 т. Музей им. А.А.Чернова, Сыктывкар



Кристалл «Дар Алешкову». Вес около 1.3 т. Музей ИГЕМ, Москва



Кристалл у здания администрации г. Инты. Вес около 1 т

На Астафьевском месторождении (Южный Урал) кристаллы кварца добывались открытым способом — глубина карьеров достигала более чем 300 м. На месторождениях Приполярного Урала (Пелингичей, Желанное, Додо, Пуйва) добыча производилась горизонтальными подземными горными выработками — штольнями. Общая длина штольневых горизонтов по отдельным месторождениям достигала нескольких десятков километров. В России крупные месторождения кристаллов кварца имеются на Алдане, на Колыме, а в странах СНГ — в Казахстане, на Памире, на Украине (Волынь), тем не менее основным источником крупных, а особенно гигантских кристаллов кварца для геологических музеев России был Урал.

В таблице приведены сведения о гигантских кристаллах кварца, хранящихся в музеях или сохраняющихся организациями и предприятиями.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН. Проект № 12-И-5-2018.

Kostov's crystal-structural and paragenetic classification of minerals completed (Dedicated to the 100th anniversary of the birth of academician Ivan Kostov)

R. I. Kostov

University of Mining and Geology «St. Ivan Rilski», Sofia, Bulgaria; *rikostov@yahoo.com*

The dual, crystal-structural and geochemical-paragenetic principle, introduced by Bulgarian mineralogist academician professor Ivan Kostov (1913-2004), is applied to a rational classification of the classes of minerals [1-6]. Kostov's idea was to put forward a brief method for differentiation of both structurally evolved crystal forms and naturally observed crystal forms and habits. Kostov's classification of minerals was proposed since 1954 and displayed in his monographic "Mineralogy" (translated in English and Russian languages), as well as in a lot of publications on classification of different classes of minerals.

The main divisions (associations) are based on geochemically allied metals in the composition of these minerals (metallic assemblages based on paragenetic cationic subdivisions among the main anionic subdivisions and native elements — mineral classes), and the subdivisions (axial, planar, pseudoisometric and isometric types) — on their overall structural anisometricity. The latter provides both structural similarity and genetic information, as manner of crystal growth in geological setting under different conditions of crystallization.

For example, among the class of sulphides and related minerals (with one of the subclasses metallic; the rest — sulphosalts, semimetallic and oxisulphides) are distinguished the following geochemical associations Pt-Pd, Ni-Co-Fe, Tl-K-Mn, Mo-W-Sn, Zn-Cu-Pb, Ag-Au-Hg, and among the class of oxides and hydroxides (metallic) — the geochemical triads Be-Al-Mg, Fe-Mn-V, Ti-Nb-Zr and Zn-Cu-Pb(U) [5].

The structural anisometricity may conveniently be presented by the c/a ratio of the minerals with high symmetry and by the $2c/(a+b)$, $2b/(a+c)$ and $2a/(b+c)$ ratios for the low symmetry minerals. The respective ratios can be less, approximately equal or above 1.00. The corresponding unit cells or sub-cells and structure types are denoted as axial or A-type, pseudo-isometric or (I)-type and planar or P-type, as introduced by Niggli but for the corresponding crystal habits of minerals and not for the crystal stuctures, and for the structures themselves Niggli makes use of the terms chain-like, frame-work and sheet-like types, some of them closely related to the corresponding crystal habits (respectively ino-, tecto- and phyllo-type structures) [6]. The crystals of the cubic system are isometric or I-type. The degree of anisometricity (axiality, pseudoisometricity and planarity) depends on the repetition of equal or analogous patterns, which in certain cases require use of sub-cells in order to obtain a 'true morphological ratio'.

The notations A, (I) and P offered can be further on enriched by adding as superscript the direction of structural anisometricity for the low symmetry minerals – A^c, A^b and A^a, $(I)^c$, $(I)^b$ and $(I)^a$, and P^c, P^b and P^a. Use is made of the indices (hkl) of the crystal habit form and [uvw] symbols for elongation added as subscripts. Combinations of both indicate variability of form and elongation. The two subscripts are sufficient to demonstrate different variations observed on the crystal habits of a particular mineral, which undergoes flattenning or elongation [6]. Other lettering (subscripts) may be used for certain morphological types of mineral individuals or mineral aggregates.

In the cubic system, the habit can be presented only by dominant crystal form Ihkl. When two forms dominate the crystal habit, they are used both and can be denoted as I(hkl)(h'k'l').

The crystal chemical approach to the classification of minerals (chemical-structural classification) has been applied in some general mineralogical works as that of Strunz [7] and Povarennykh [8]. Some of the basic criteria used for such type classification of minerals are summarized by Lima-de-Faria [9], Strunz [10] and Godovikov [11].

The original crystal-structural and paragenetic classification is applied to the main mineral classes, thus completing the general mineralogical system – oxides [12], silicates [13], sulphides [14], phosphates, arsenates and vanadates [15], sulphates [16], borates [17], carbonates [18], as well as nitrates, iodates and organic minerals [19].

For a general view on all the classes of minerals subdivided in groups according to the proposed geochemical and crystal-structural classification one can refer to the last edition of Kostov's textbook «Mineralogy» [5], which has been entirely revised and updated, as well as to his monograph «Crystal Habits of Minerals» [6], depicting a rich variety of morphology and crystallogenetic trends for some of the most important minerals from a genetic and industrial point of view.

In this edition of «Mineralogy» the classes of minerals are listed in the following order: elements; sulphides and related compounds; oxides and hydroxides; halides; silicates; borates; phosphates, arsenates and vanadates; tungstates and molybdates; sulphates, selenates and tellurates; chromates; carbonates; nitrates and iodates; or-

ganic minerals. In the classes are described geochemical associations (usually triads), followed by structural types (axial, planar, pseudoisometric and isometric) and then by groups with the corresponding mineral species (for the class of silicates the subdivision is based also on an additional crystal-structural base).

Kostov's classification is considered as a more natural and rational system (compared to the chemical and structural classifications) of importance for earth scientists (geologists and mineralogists) and it fits better minerals with their variability of crystal forms and habits (structure and morphology) in different geological environments and superimposed phenomena (genesis).

References

1. *Kostov I.* On the stability of the crystal forms of minerals // Zapiski Vses. Mineral. Obsht., 1960. Vol. 89, N 1, P. 90–93 (in Russian).

2. *Kostov I.* Crystal habit and mineral genesis // Bull. Inst. Geol., Sofia, 1965. Vol. 14, P. 33–49.

3. *Kostov I.* Notation and genetic significance of crystal habits // V General Meeting, International Mineralogical Association, Cambridge, Papers & Proceedings, 1968. P. 100–109.

4. *Kostov I.* Crystal chemistry of the minerals: relationship between crystal structure, condition of crystallization and growth morphology // Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 1977. Vol. 7, P. 3–21.

5. *Kostov I.* Mineralogy. 4th Rev. Ed., Sofia: Technika, 1993. 734 p. (in Bulgarian)

6. *Kostov I., Kostov R. I.* Crystal Habits of Minerals. Bulgarian Academic Monographs 1. Sofia: Pensoft Publishers and Prof. Marin Drinov Academic Publishing House, 1999. 415 p.

7. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1941. 308 S.

8. *Povarennykh A. S.* Crystal-Chemical Classification of Mineral Species. Kiev: Naukova Dumka, 1966. 547 p. (in Russian)

9. *Lima-de-Faria J.* A proposal for a structural classification of minerals // Garcia de Orta, Ser. Geologia, 1983. Vol. 6, N 1–2, P. 1–24.

10. *Strunz H.* Chemical-structural mineral classification. Principles and summary of system // Neues Jahrbuch fьr Mineralogie, Monatshefte, 1996. H. 10, S. 435–445.

11. *Godovikov A. A.* Structural-Chemical Systematics of Minerals. Moscow: Russian Academy of Sciences, 1997. 240 p. (in Russian)

12. *Kostov I.* The classification of oxides // Aspects of Theoretical Mineralogy in the U.S.S.R. New York: Pergamon Press, 1964. P. 221–224.

13. *Kostov I.* Crystal chemistry and classification of the silicate minerals // Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 1975. Vol. 1, P. 5–41.

14. *Kostov I., Minueva-Stefanova J.* Sulphide Minerals. Crystal Chemistry, Parageneses and Systematics. Sofia: Bulgarian Academy of Sciences; Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1982. 212 p.

15. *Kostov I.* Crystallogenetic trends in a rational systematics of phosphate and related minerals // Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 1986. Vol. 22, P. 3–13.

16. *Kostov I.* Mineral classifications re-visited with emphasis on a paragenetic-structural system // Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 2000. Vol. 37, P. 5–11.

17. *Kostov I., Kostov R. I.* Structural-paragenetic classification of borate minerals // Mineralogicheskii Zhurnal, 2002. Vol. 24, N. 1, P. 5–9.

18. *Kostov I., Kostov R. I.* Systematics and crystal genesis of carbonate minerals // Annual of the University of Mining and Geology «St. Ivan Rilski», 2006. Vol. 49, Part I, P. 111–118.

19. *Kostov R. I.* The crystal-structural and paragenetic classification of minerals revisited (classes of nitrates, iodates and organic minerals) // Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 6, 2010. P. 497.

2. Минералогия месторождений полезных ископаемых. Топоминералогия

Минеральный состав тиманских отложений юга Печоро-Кожвинского мегавала

В. Н. Абрамов[1], Л.П. Черкес[2], Т. В. Антоновская[1]

[1] Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Ухта; *t.antonovskaya@sng.vniigaz.gazprom.ru*

[2] Центр исследований керна и пластовых флюидов, Архангельск; *laryla@yandex.ru*

Тиманский горизонт в южной части Печоро-Кожвинского мегавала представляет интерес для исследований из-за присутствия неантиклинальных ловушек, содержащих залежи нефти и газа в терригенных коллекторах порово-трещинного и трещинного типа. Особенности минерального состава и взаимного расположения обломочной части и цемента в породах, а также значительные глубины (3000-3500м) и близость Припечорской зоны разломов, повлияли на фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) тиманских отложений, что и обусловило наличие неаниклинальных ловушек. Породы-коллекторы, представленные песчаниками, расположены в виде линз и линзовидно-пластовых тел среди плохопроницаемых алевролитов и аргиллитов. В результате исследований шлифов Югидского и Северо-Югидского месторождений уточнён минеральный состав отложений тиманского возраста.

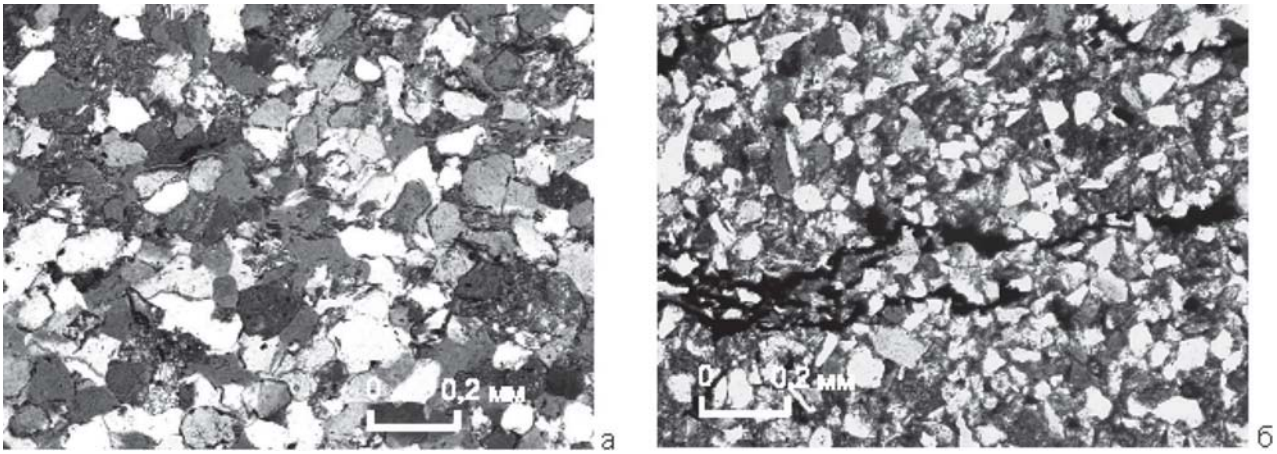
Песчаник олигомиктовый кварцевый мелкозернистый серый со слабым коричневатым оттенком из-за присутствия нефти, с примесью алевритового материала от 5 до 20 %; со смешанным цементом, количество которого варьирует от 3 до 15 % (рис. 1).

Обломочная часть сложена зёрнами кварца изометричной и удлиненной формы, полуокатанными и угловатыми, редко — окатанными (крупные зёрна). Размер минералов кварца варьирует от 0.04 до 0.75 мм, преобладает мелкозернистая фракция 0.1–0.25 мм. Среднезернистая фракция (0.25–0.5 мм) присутствует во всех пластах песчаников, однако её количество не является преобладающим, составляет 20–30 % от обломочной части. Крупнозернистые разности не превышают 5 %. Широко развит процесс регенерации отдельных зёрен кварца, иногда встречаются зерна полевого шпата с каёмками кварцевого состава. Ширина каёмки 0.02–0.06 мм. На участках с карбонатным цементом отмечается краевая коррозия зерен цементирующим веществ, иногда зерна корродированны глинистым материалом. Кварц составляет 80–90 % обломков, с нормальным погасанием. В подчиненном количестве присутствуют три основных вида обломков: 1) обломки пород разного генезиса (7–10 %), 2) полевые шпаты (3–7 %), 3) чешуйки слюд (2–5 %). Среди обломков пород разного генезиса встречаются обломки кремнистого состава с разной степенью раскристаллизации вещества, обломки хлоритизированных пород неясного генезиса. В небольшом количестве (1–2 %) есть слюдяные микросланцы (филлиты) и обломки глинистого состава. Полевые шпаты представлены плагиоклазами, в разной степени изменёнными процессами серицитизации, каолинитизации и карбонатизации, чистые разности встречаются крайне редко, а также зёрнами калиевого полевого шпата, как правило, пелитизированного. Среди слюд преобладают хлоритизированные и гидратированные чешуйки, реже присутствует чистый мусковит и крупные чешуйки биотита.

Цементирующее вещество имеет разный минеральный состав. Преобладает карбонатный цемент, сложенный минералами кальцита и доломита, коррозионный порового типа. Первичный глинистый гидрослюдистый и хлорит-гидрослюдистый цемент плёночного типа, участками пигментированный битуминозным веществом коричневого цвета встречается в виде реликтов. Каолинитовый и сульфатный — порового типа наблюдаются в крайне малых количествах: в поровом пространстве между зёрнами отмечается тонкоагрегатный каолинит, изредка — гипс или барит мелко-среднезернистый. Присутствует также цементация контактового типа с конформными и инкорпорационными контактами зерен, что связано со значительным горным давлением и высокими пластовыми температурами, особенно вблизи глубинных разломов, которое испытывают минералы кварца и полевых шпатов. От разрушенных регенерационных каёмок сформирован кварцевый регенерационный цемент, который в большем количестве выделяется в мелкозернистых разностях, чем в средне- и крупнозернистых, и больше в алевролитах, чем в песчаниках. Песчаники неравномерно пористые (до 7 %), трещиноватые и стилолитизированные.

Алевролит олигомиктовый мелкопесчанистый, с глинистым цементом порового, пленочного, базального, редко — контактового типа, с заметным содержанием линзовидных глинистых выделений (см. рисунок).

Обломочный материал (55–60 %) в разной степени отсортирован, слабо окатан, представлен алевролитом и мелкозернистым песчаником (до 25 %); размер зёрен 0.01–0.15 мм. Края зёрен интенсивно корродированны цементным веществом, имеют неровные края и острые углы. Участками сохранилась регенерационная каёмка на отдельных кварцевых зёрнах, также сильно корродированная и разрушен-



Песчаник олигомиктовый кварцевый мелкозернистый (а), алевролит олигомиктовый мелкопесчанистый (б)

ная, шириной до 0.02 мм. Поверхность большинства кварцевых зёрен корродирована в виде мелких каверночек. Основная масса породы представлена кварцем, реже встречаются обломки глинистых пород гидрослюдистого состава, зерна полевого шпата и единичные пластинки бесцветной слюды. В породе присутствуют обломки кремнистых пород, сильно заглинизированные, также — линзы глинистого вещества гидрослюдистого состава, с нечеткими контурами, распределение которых обуславливает косослоистую текстуру с элементами взмучивания.

Количество цемента (40–45 %) в разы больше, чем в песчаниках. Преобладает цементация контактового типа. Присутствует в значительных объёмах глинистый цемент гидрослюдистого состава базального, пленочного и порового типа, который распределяется неравномерно между зёрнами, а также — карбонатный цемент порового типа. На отдельных участках карбонатный цемент полностью отсутствует в нижних плохопроницаемых слоях.

Аргиллит выделен при макроописании керна, однако в шлифах данные интервалы представлены алевролитом в разной степени глинистым и песчанистым.

Особенности геологического развития региона повлияли на формирование определённого комплекса минералов и их ассоциаций, который ныне обнаружен в отложениях тиманского возраста. Результаты микроисследований в больших шлифах [1] подтвердили, выделенные по промыслово-геофизическим данным, присутствие плохопроницаемых и проницаемых пород, циклично чередующиеся друг с другом. Ввиду схожести состава пород по площади и в разрезе, возможно, палеогеографические условия были довольно постоянными в течение тиманского времени. Осадконакопление в тиманское время происходило на ещё неровной поверхности дна бассейна после тектонических преобразований в яранско-раннеджъерское время в период наступления морского бассейна в южном направлении в сторону Коми-Пермяцкого палеосвода [2]. Осадки накапливались в прибрежной мелководно-морской среде в непосредственной близости стока речных вод. По мнению авторов, речная система раннефранского времени протягивалась с юга на север к яранско-раннефранскому морскому заливу. Яранский комплекс отложений мощностью более 360 м присутствует в северной части Печоро-Кожвинского мегаграбена [3]. Предположительно, в раннетиманское время дельта реки стала затопляться наступающим с севера морским бассейном. Обломочные частицы, влекомые речными водами, оседали в прибрежной морской области (авандельте) в виде веерообразных конусов выноса при быстром уменьшении скорости течения речной воды и её смешения с морской. Именно речными потоками привнесены породообразующие и большинство второстепенных минералов, которые наблюдаются ныне в тиманских отложениях. Обломки пород, оказавшиеся на дне раннетиманского морского бассейна юга Печоро-Кожвинского мегавала, являются представителями разрушавшихся в раннефранское время выведенных под размыв среднедевонских отложений центрального и южного участков Печоро-Кожвинского мегаграбена как части Коми-Пермяцкого палеосвода [2].

Таким образом:

1. В разрезе тиманского горизонта породообразующим минералом является кварц, второстепенными — кремнистые минералы, хлоритсодержащие неясного генезиса, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, а также слюдистые — гидрослюда, хлоритгидрослюда, мусковит, биотит. Акцессорные минералы — турмалин, циркон, брукит, сфен, лейкоксен, амфибол, ставролит, магнетит, гематит; аутигенные — анатаз, сидерит, каолинит, регенерационный кварц, пирит, кальцит, доломит, барит, гипс.

2. Комплекс минералов обломочной части и цемента в алевролитах и песчаниках практически одинаков; различны лишь их количественные соотношения, следовательно, источник сноса был единым.

Литература

1. Методическое руководство по литолого-петрографическому и петрохимическому изучению осадочных пород-коллекторов / Л. П. Гмид, Л. Г. Белоновская, Т. Д. Шибина, Н. С. Окнова, А. В. Ивановская; под ред. А. М. Жаркова. СПб: ВНИГРИ, 2009. 160 с.

2. *Михайлова Н. А.* Зоны выклинивания и неструктурные ловушки (в терригенной толще девона Волго-Уральской провинции). М.: Наука, 1977. 92 с.

3. *Антоновская Т. В.* Доорогенная история развития центральной части Тимано-Печорской провинции, связанная с Припечорским глубинным разломом // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. В 3-х т. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 92–95.

Сульфотеллуриды серебра и сурьмы в рудах золоторудных месторождений Аллах-Юньского золотоносного пояса (В. Якутия)

Г. С. Анисимова, С. К. Попова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения РАН, Якутск; *g.s.anisimova@diamond.ysn.ru*

Сульфотеллуриды серебра и сурьмы в природных условиях встречаются редко, тем и интересны новые находки таких минералов. В данный момент в группу входит два минерала: бенлеонардтит, который был выявлен в рудах серебряного месторождения Бамболла (Мексика) [6], а также в золото-серебро-теллуридных месторождениях Гиес и Майфлауер штата Монтана (США) [5] и цнигриит, открытый в составе руд золото-серебряного месторождения Высоковольтное (Узбекистан), а также полиметаллического рудопроявления Бехтумин (Индия) [4]. В последнее время минералы этой группы обнаружены в прожилковых рудах Березитового золото-полиметаллического месторождения, особенностью которого является совместное нахождение низко- и высокотеллуристых разновидностей бенлеонардтита [3]. Проведенные последними авторами исследования особенностей состава и обобщение литературного материала позволили им впервые охарактеризовать более широкую область состава минералов данной системы, выявить наличие в них изоморфных замещений между Te и S, также предположить наличие единого гомологического ряда в этой группе, который описывается формулой $Ag_9(Sb,As)(Te,S)_6$. На основании геологических данных и особенностей формирования месторождения они предполагают регенерированно-гидротермальную природу рассматриваемой группы минералов в прожилковых рудах Березитового месторождения.

Сульфотеллуриды серебра и сурьмы нами выявлены в рудах Широкинского и Ыныкчанского золоторудных узлов, входящих в состав Аллах-Юньского золотоносного пояса.

Широкинский рудно-россыпной узел расположен на границе Сеттедабанской и Аллах-Юньской металлогенических зон и занимает территорию междуречья Силур-Суох, правых притоков р. Аллах-Юнь. Вмещающий комплекс узла представлен карбонатными и вулканогенно-осадочными породами PZ_{1-2}, прорванными редкими дайками диабазов (D), а также терригенными отложениями C_{1-2}. Имеют место единичные выходы габбро-долеритов и ультракалиевых сиенитов. Особенностью узла является разнообразие минеральных типов золотого оруденения полисульфидного (Fe-Pb-Zn-As-Sb), серебро-золото-меднопорфирового (Au-Ag-Cu), золото-редкометального (Au-Sn-Te-Bi) и золото-серебряного (Au-Ag) [2]. По данному критерию они аналогичны рудам Березитового месторождения. Минерал, близкий по составу к бенлеонардтиту, был встречен в составе позднерудной ртутисто-гесситовой ассоциации золото-серебряного типа. Сульфотеллуриды отмечаются в галените в виде изометричных зерен (рис. 1, А), иногда в тесном прорастании с овихиитом (рис. 1, Б). Другими ассоциирующими минералами являются фрейеслебенит, теллурсодержащий канфильдит, тетраэдрит, фрейбергит ртутистый (6.7 %) электрум (420–500 ‰). Размеры выделений не превышают 15 мкм. От теоретического состава бенлеонардтита несколько отличаются повышенными содержаниями Sb, S и относительно низкими концентрациями Te. Образцы, ассоциирующие с овихиитом, содержат незначительное количество меди, которая в данном случае замещает Ag (табл., анализы 1–8). По составу более близки к минералам из месторождений Зыряновское, эпитермального Au-Te Майфлауер, Айвигтут и некоторым образцам Березитового месторождения (рис. 2). По ассоциирующим минералам руды, содержащие бенлеонардтит, также сопоставимы с составом руд Высоковольтного месторождения [4].

Ыныкчанское рудопроявление расположено в бассейне среднего течения руч. Ыныкчан, левого притока р. Аллах-Юнь и входит в состав Аллах-Юньской металлогенической зоны. При проведении геологораз-

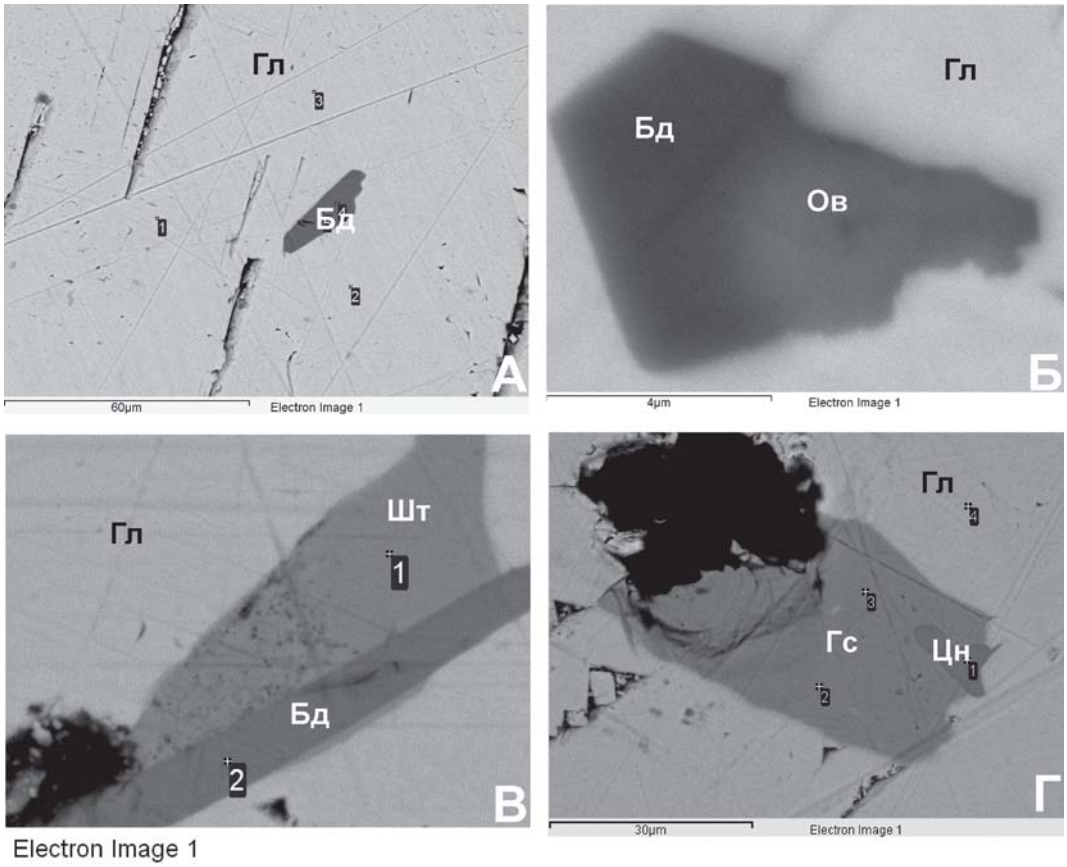


Рис. 1. Взаимоотношение бенлеонардтита (Бд) и цнигриита (Цн) с галенитом (Гл), овихиитом (Ов), гесситом (Гс) и штютцитом (Шт). А, Б — Широкинский узел, В, Г — Ыныкчанское поле

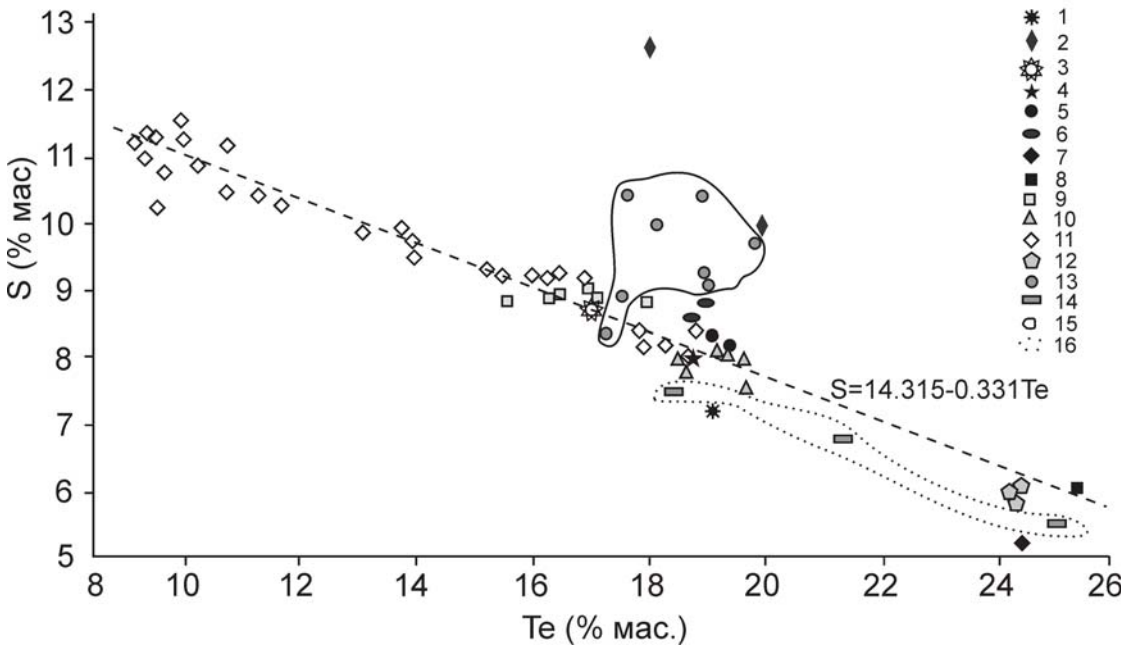


Рис. 2. Зависимость между содержаниями S и Te в составе минералов системы Ag-Sb-Te-S. 1 — теоретический состав бенлеонардтита [7]; 2 — минерал X, Зыряновское месторождение [1]; 3 — минерал C, месторождение Айвигтут, Гренландия [7]; 4 — бенлеонардтит, месторождение Бамболла, Мексика [6]; 5 — бенлеонардтит, эпитермальное Au-Te месторождение Гиес, США [5]; 6 — бенлеонардтит, эпитермальное Au-Te месторождение Mayflower, США[5]; 7 — цнигриит из Au-Ag месторождения Высоковольтное, Тянь-Шань [4]; 8 — цнигриит из полиметаллического рудопроявления Бетхуми, Индия [4]; 9–12 — Березитовое месторождение, Верхнее Приамурье, Россия [3]; 13 — Широкинский рудный узел, В. Якутия [данные авторов]; 14 — Ыныкчанское рудное поле, В.Якутия [данные авторов]; 15–16 — ореолы изменения составов сульфотеллуридов Ag и Sb(15 — Широкинский узел, 16 — Ыныкчанское поле)

Химический состав и формула сульфотеллуридов серебра и сурьмы Широкинского (1-8) и Ыныкчанского (9-11) рудных узлов

Анализ	Компоненты, % масс.						Формула
	Ag	Cu	Sb	Te	S	Сумма	
1	61.78		9.45	19.05	9.18	99.46	$Ag_{8.44}Sb_{1.14}Te_{2.2}S_{4.22}$
2	63.93		8.30	17.50	10.36	100.09	$Ag_{8.46}Sb_{0.97}Te_{1.96}S_{4.61}$
3	60.98		9.28	18.06	10.08	98.41	$Ag_{8.24}Sb_{1.11}Te_{2.06}S_{4.58}$
4	64.11		9.69	17.67	9.07	100.54	$Ag_{8.68}Sb_{1.16}Te_{2.02}S_{4.13}$
5	59.91	3.37	8.69	19.19	10.03	101.17	$Ag_{7.77}Cu_{0.74}Sb_{1.0}Te_{2.11}S_{4.38}$
6	56.05	4.25	9.38	19.85	9.96	99.50	$Ag_{7.36}Cu_{0.95}Sb_{1.09}Te_{2.20}S_{4.40}$
7	57.00	4.34	8.62	18.82	10.62	99.40	$Ag_{7.38}Cu_{0.95}Sb_{0.99}Te_{2.06}S_{4.62}$
8	59.43	4.02	8.68	19.18	8.58	99.90	$Ag_{7.99}Cu_{0.92}Sb_{1.03}Te_{2.18}S_{3.88}$
9	63.83		9.25	18.34	7.55	98.96	$Ag_{9.04}Sb_{1.16}Te_{2.20}S_{3.60}$
10	61.03		9.05	21.11	7.06	98.25	$Ag_{8.82}Sb_{1.16}Te_{2.58}S_{3.43}$
11	61.71		7.91	24.52	5.47	99.61	$Ag_{9.16}Sb_{1.04}Te_{3.07}S_{2.73}$

*Примечание.*Анализы выполнены в ИГАБМ СО РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с энергетическим спектрометром фирмы OXFORD при следующих условиях: напряжение — 20 кВ. ток — 17 нА; аналитические линии: Te. Ag. Sb. S — Lα; Cu. S — Кб; Эталоны: CuSbS — Cu. Sb. S; HgTe — Hg. Te; Ag — 100%. Аналитик С. К. Попова.

ведочной траншеи на полигоне россыпного месторождения руч. Ыныкчан вскрыта новая точка рудной минерализации. В полотне траншеи песчаники с маломощными прослоями алевролитов (глинистых сланцев) суркечанской свиты верхнего отдела карбона сложены в синклинальную складку субширотного (аз. 285°) простирания с углами падения крыльев складки 30–45°. В ядре этой синклинали наблюдается зона интенсивного смятия, представленная перетертыми до глины желтого, белесого и синевато-серого цвета алевролитами, мощностью до 0.2 м, хорошо выдержанная по простиранию. Параллельно зоне смятия отмечаются зонки дробления и прожилкования с лестничными кварцевыми жилами. Жила сопровождается серией маломощных (от нитевидных до 1–1.2 см) прожилков аналогичного состава, создавая зону прожилкования. Руды образуют вкрапленную, прожилково-вкрапленную текстуры. Сульфидность руд не превышает 1–3 %. Рудные минералы представлены в основном пиритом, галенитом, сфалеритом, арсенопиритом, реже халькопиритом, блеклыми рудами, пирротином. Спорадически отмечается самородное золото (620–720 ‰, Hg-0.50 %), гессит, штютцит, сульфотеллуриды серебра и сурьмы.

Сульфотеллуриды Ag и Sb встречаются в галените, при этом бенлеонардтит образует удлиненные изометричные зерна в тесном контакте со штютцитом (рис. 1, В), а цнигриит — с гесситом (рис. 1, Г). Размеры выделений — от 15 до 40 мкм. По рельефу и отражению изученные минералы одинаковы с галенитом, оптически однородны; цвет — белый, с заметным зеленовато-серым оттенком по сравнению с галенитом, анизотропия слабая. По химическому составу приводимые минералы охватывают интервал от бенлеонардтита до цнигриита, подтверждая непрерывность гомологического ряда между ними (табл., анал. 9–11, рис. 2, усл.14).

Таким образом, впервые в позднерудных минеральных ассоциациях золоторудных месторождений Восточной Якутии выявлены сульфотеллуриды Ag и Sb. Присутствие этих минералов подтверждает развитие эпитермального близповерхностоного Au-Ag-Te оруденения в Аллах-Юньском золотоносном поясе.

Работа выполнена в рамках Партнерского проекта СО и ДВО РАН № 48.

Литература

1. *Аксенов В. С., Гаврилина К. С., Литвинович А. Н. и др.* Находка новых минералов серебра и теллура в рудах Зыряновского месторождения на Алтае //Изв. АН КазССР, сер. геол., 1960, №3. С.74—78.

2. *Анисимова Г. С.* Признаки различных минеральных типов золотого оруденения Широкинского узла (В. Якутия)// Материалы II Всероссийской научной конференции «Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии». Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2012. С. 73—75.

3. *Вах А. С., Авченко О. В., Гвоздев В. И., Горячев Н. А., Карабцов А. А.* Минералы системы Ag-Sb-Te-S в рудах Березитового золото-полиметаллического месторождения Верхнего Приамурья//Матер. межд. конф. Золото северного обрамления Пацифика. Магадан, 2011. С. 72–73.

4. *Сандомирская С. М., Арифулов Ч. Х., Ботова М. М и др.* Цнигриит $Ag_9(SbTe_3(S,Se)_3$ — новый минерал//Зап.ВМО, 1992, № 5. С. 95–101.

5. *Spry, P. G. and Thieben, S. E.* Two new occurences of benleonardite, a rare silver-tellurium sulphosalt, and a possible new occurrence of cervelleite //Mineral Mag. 1996. V. 60. P. 871–876.

6. *Stanley, C. J., Criddle, A. J. and Chisholm, J. E.* Benleonardite, a new mineral from the Bambola mine, Moctezuma, Sonora, Mexico// Mineral Mag.1986.V.50. № 358. P. 681–686.

7. *Karup-Moller, S. and Pauly, S.* Galena and associated ore minerals from the cryolite at Ivigtut, South Greenland, Copengagen //Meddelets. Greenland Geocience.1979. N 2, P. 1–25.

Минералогическая характеристика минерализации Южного Тимана

Н. В. Берг, Н. С. Сиваш
УГТУ, Ухта; *berg-nadya@yandex.ru, sivash_nat@mail.ru*

В пределах Южного Тимана выявлен ряд проявлений («Курские Дачи», «Ниаель», «Бельгоп», «Омра-Вож») и пунктов минерализации полиметаллической специализации, локализованных в карбонатных отложениях доманиковой и сирачойской свит верхнего девона без видимой связи с магматическими образованиями, сопровождающихся геохимическими аномалиями полиметаллической специализации и шлиховыми потоками сфалерита (до 16 %), галенита (до 9 %), смитсонита (до 75 % от веса тяжелой фракции), халькопирита и золота (десятки знаков) [1].

Минерализация характеризуется как стратиформная (свинцово-цинкового типа) и относится авторами к новому для Тимана формационному типу – миссисипскому.

В пределах Ухтинской складки выявлена сингенетическая и эпигенетическая минерализация. Сингенетическая минерализация представлена послойным распределением сульфидов, конкреций в образованиях доманиковой свиты, сульфидных «рубашек» на карбонатных и кремнистых конкрециях, локальным обогащением сульфидами глин доманиковой свиты, контактов свит, что свидетельствует о пульсационном характере поступления рудных растворов, и непосредственно связана с процессами литогенеза.

Минерализация представлена, в основном, пиритом и марказитом в соотношении 50/50 %, реже сфалеритом, отмечены знаки халькопирита. Содержание сфалерита в глинах изменяется от знаков до 28 % от веса тяжелой фракции при крайне незначительном выходе последней, однако в глинах, вскрытых на устье р. Чуть вес тяжелой фракции составил 2.8 – 42.8 кг/м^3.

Минеральные формы представлены хорошо образованными кристаллами. Для пирита это кубы, очень редко октаэдры, часты срастания кубов пирита в параллелепипеды, которые выглядят в породе как иголочки, прорастающие поперёк слоистости, т.е. кристаллы пирита начали образовываться уже на начальной стадии диагенеза. Кристаллы марказита копьевидные, пластинчатые, гребневидные, при срастании с пиритом или между собой образуют агрегаты самой разнообразной причудливой формы: скипетровидной, кувалдообразной, нередко встречаются кубы с хвостиками, стяжения «икряной» структуры, шарообразной, овальной и неправильной формы, размером до 2.0–2.5 см, типичны псевдоморфозы по органическим остаткам. Изредка встречаются псевдоморфозы, выполненные сфалеритом.

Сфалерит в основном представлен дисковидными образованиями, утолщенными в центральной части и постепенно сужающимися к краям. Образованы такие диски срастанием кристаллов таблитчатой (квадратной, реже псевдогексагональной) формы. Окраска подобных агрегатов коричневая до черной. Центральная часть дисков обычно черная, в краях — до светло-бурой. Иногда встречаются агрегаты с обратной окраской, еще реже встречаются агрегаты, в которых смена окраски отмечается 2–3 раза.

По мнению ряда авторов [2, 3] минерализация образовалась за счет пластовых вод глубинных горизонтов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП), хотя участие в этом процессе гидротермальных растворов, связанных с завершающим этапом формирования канино-тиманского вулканогенного комплекса позднедевонского возраста, вполне возможно. Поступление растворов с рудным веществом осуществлялось по зонам повышенной трещиноватости, связанным с разломами, которые формировали условия (локальные понижения дна бассейна) для накопления и сохранения рудного вещества от разубоживания.

Эпигенетическая минерализация в пределах рудопроявлений и пунктов минерализации представлена вкрапленниками, послойным распределением рудных минералов, секущими и согласными прожилками и жилами. На изученной территории установлены как жилы выполнения, так и жилы замещения. На отдельных участках жильные образования формируют достаточно протяженные жильные поля. Минеральное выполнение жил представлено в основном кальцитом, реже кварцем и халцедоном, иногда опалом. Рудное — пиритом, марказитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, арсенопиритом, баритом.

Кальцит в прожилках обычно белый, реже розовый. В раздувах четко фиксируется кальцит трех типов: бурый, зеленовато-бурый, крупнокристаллический, шестоватый (до 5–7 мм) — самый ранний. Далее следует розовый, тонкокристаллический и белый и (или) водяно-прозрачный, крупнокристаллический (до 3 см), с хорошо выраженной спайностью (самый поздний). Часто в раздувах, где присутствует кальцит всех трех типов, центральная часть полости выполнена кварцем; в ряде случаев в жео-

дах наблюдается напыление битумов на кристаллах, выполняющих стенки, и включения твердых битумов в межзерновом пространстве.

На рудопроявлениях присутствует водяно-прозрачный или голубоватый кальцит, сопутствующий рудному, и являющийся наиболее поздним. В секущих жилах и жеодах преобладает кальцит ромбоэдрического облика, реже скаленоэдрического в согласных жилах — призматического и ромбоэдрического.

Кварц преимущественно водяно-прозрачный, реже белый в хорошо образованных кристаллах, в виде мелких щеток на стенках трещин, в прожилках с размером кристаллов от 0.5–1.0 до 3–5 мм, реже в виде небольших друз с кристаллами до 5–7 мм.

Пирит обычно встречается в виде сплошных масс. Хорошо образованные кристаллы редки. Это, прежде всего, кубы, (иногда кубы вытянуты вдоль одной из осей, и индивид принимает форму параллелепипеда), октаэдры, ромбододекаэдры, пентагондодекаэдры, их комбинации и сростки, сноповидные, конкреционные и землистые образования. Редко отмечаются псевдоморфозы по микрофауне. Размер минеральных образований от 0.1 мм до десятков сантиметров. Химический состав пиритов однородный, он отвечает идеальной формуле FeS_2. Марказит образует вместе с пиритом сплошные массы и практически не отличим от последнего.

Сфалерит присутствует преимущественно в обломках, реже — кристаллах тетраэдрического, псевдооктаэдрического, иногда октаэдрического габитуса и их агрегатах. Любопытные образования сфалерита в виде сростков шестигранных таблитчатых кристаллов встречены на рудопроявлении «Ниаель». Часто встречаются таблитчатые кристаллы в виде уплощенных тетраэдров, редко кристаллах додекаэдрического облика (форма, характерная для сфалерита гидротермального генезиса). Цвет сфалерита в основном черный, темно-коричневый, коричневый, темно-серый, серый. Последний является самым поздним, т.к. его мелкие кристаллы нарастают на кристаллы более темных разностей. Реже отмечаются оттенки (чаще в пластинках) коричневато-красного, красного, оранжево-красного, желтого, до бесцветного. В отдельных случаях удалось наблюдать порядок выделения минералов. Наиболее ранними являются пирит и марказит, затем выделяется сфалерит, причем в этом случае наблюдалась смена окраски сфалерита от чисто черной через коричневую и красно-оранжевую до фиолетово-сиреневой и далее до желтоватой и бесцветной. Бесцветные разности сменяются кальцитом. Отмечаются полосчатые и секториально окрашенные сфалериты. Обычно сфалерит выполняет центральную часть прожилок. По данным химического анализа в незначительных количествах в сфалерите присутствует изоморфный марганец до 0.14 %, железо до 1.57 %, кадмий до 0.71 %. В сфалеритах северной части Ухтинской складки отмечено преобладание кадмия, в южной части – германия. На рудопроявление «Курские Дачи» отмечаются знаки серебра. В целом, сфалериты Ухтинской площади по данным д. г.-м. н. А. Б. Макеева (Институт геологии Коми научного центра УрО РАН) соответствуют гидротермальным низкотемпературным полиметаллическим месторождениям стратиформного типа.

Вмещающими породами для сульфидной минерализации являются карбонатные образования доманиковой и сирачойской свит. Часть их, пространственно и, по-видимому, генетически связанная с проявлениями эпигенетической минерализации, изменена до песчаниковидного состояния и на склонах коренного берега реки Чуть достигает мощности 10–12 метров.

Что касается возраста оруденения, по мнению геологов, изучавших рудопроявления «Комбриель», «Омра-Вож» и др., связанные с поперечными (северо-восточными) зонами разломов (типа Северо-Ухтинской, Лыаельской), то возраст его не древнее пермского, так как рудопроявление «Комбриель» локализовано в верхнепермских отложениях. Определения возраста, полученные д. г.-м. н. О.С. Кочетковым по галенитам Северного Тимана, дают возраст от пермского до мелового и, возможно, кайнозойского. Аналогичный возраст, с длительным многофазным этапом формирования, предполагается для месторождений Мидконтинента.

Литература

1. *Берг Н. В.* Полиминеральные проявления в карбонатных отложениях сирачойской и доманиковой свит северо-западной периклинали Ухтинской складки / *Н.В. Берг, М.В. Мезрина* // X Международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех–2009»: Материалы конференции. Ухта: Издво УГТУ, 2009. С. 277–282

2. *Кочетков О. С.* Геология, рудогенез и перспективы поисков месторождений металлов на Тимане: дис. док. геол.-мин. наук: 25.00.11/ Кочетков Олег Сергеевич. Ухта: 1983. 480с.

3. *Максимова С. В.* Эколого-фациальные особенности образования доманика / С. В. Максимова М.: Недра, 1970. 86 с.

Новый формационный тип полиметаллической минерализации — миссисипский — в отложениях осадочного чехла Южного Тимана

Н. В. Берг
УГТУ, Ухта; *berg-nadya@yandex.ru*

На территории Южного Тимана в рамках ГС-200, ГДП-200 выявлено полиметаллическое оруденение в осадочном чехле, приуроченное к терригенно-карбонатным формациям среднего палеозоя ($Д_3$-$С_2$). Проведённые автором исследования позволяют отнести его к новому для Тимана формационному типу — миссисипскому. Свинцово-цинковые месторождения подобного типа играют важную роль в мировых запасах и добыче этих металлов. В России доля рассматриваемых месторождений в балансе запасов и добыче существенно ниже, вместе с тем перспективы их выявления весьма значительны. Месторождения размещаются в структурно-формационных комплексах карбонатных толщ от рифея до мезо-кайнозоя включительно и рассматриваются как один из основных потенциальных источников, обеспечивающих производство свинца, цинка, а также барита, серебра, кадмия, германия [4].

Месторождения миссисипского типа [2, 5] локализованы в осадочном чехле платформ вне связи с одновозрастными магматическими образованиями, приурочены к бортам крупных антиклинальных структур, контролируются разрывными нарушениями различного простирания, участками их пересечения, межпластовыми срывами. Вмещающими породами являются, в основном, терригенно-карбонатные, кремнисто-известковые формации, рифовые постройки. Месторождения этого типа характеризуются простым минеральным составом: галенит, сфалерит, флюорит, в меньшей степени пирит, марказит, халькопирит. В качестве примесей присутствуют серебро, кадмий, германий. Текстуры руд вкрапленные, прожилково-вкрапленные; в согласных телах — массивные, полосчатые, слоистые. Процессы околорудных преобразований представлены доломитизацией, окварцеванием, растворением карбонатных пород, перекристаллизацией доломитов, перекристаллизацией известняков, каолинизацией, реже аргиллизацией. Месторождения миссисипского типа, как правило, состоят из ряда отдельных участков и характеризуются значительными запасами.

Pb-Zn оруденение Ухтинской площади обладает рядом признаков отвечающих миссисипскому типу: приуроченность оруденения к карбонатным отложениям девонского возраста; многоярусное расположение минерализации; локализация оруденения в узлах пересечения разрывных нарушений северо-западного и северо-восточного простирания; жильная и прожилково-вкрапленная морфология зон оруденения; доломитизация карбонатных пород, развитие кварц-карбонатных жил; простой минеральный состав; низкие и средние температуры рудообразования. Еще одним важным аспектом для месторождений миссисипского типа является пространственная и парагенетическая связь их с нефтегазоносными бассейнами, которая также проявлена в пределах Южного Тимана. Совместное нахождение углеводородов (УВ) и сульфидов на Ухтинской складке отмечалось как в фундаменте, так и в осадочном чехле с первых лет проведения геологоразведочных работ [1].

Впервые вопрос о возможной связи рудо- и нефтеобразования для месторождения миссисипского типа был поставлен В. И. Вернадским ещё в начале XX века. В дальнейшем в результате изучения [6] газово–жидких включений в минералах Pb-Zn месторождений рудных районов мира было показано существенное сходство рудообразующих флюидов с водами зон затруднённого водообмена нефтегазоносных бассейнов (НГБ).

Рудообразующие флюиды представлены хлоридными натриево-кальциевыми растворами НГБ достаточно широкого (100–140 °С) диапазона температур, высокой общей минерализацией (до 270 г/кг) и концентрацией Pb и Zn до 200 мг/кг [6]. Сходные по составу растворы [3] с общей минерализацией 230–270 г/л (в отдельных пробах 310–408 г/л) и температурой 84.6–116.6 °С на глубинах 4500–5860 м установлены на Вуктыльском и других месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП). Содержания металлов в подземных водах (по отдельным определениям) составляют: Cu 0.35 — 1.2; Zn 1.4 — 8.2; Pb 0.73 — 2.58 мг/л. Таким образом, воды ТПП могут выступать в качестве агентов мобилизации и транспортировки металлов в растворах. Обогащение вод рудными и нерудными (кварц, кальцит и др.) происходило за счет выжимания (элизии) вод уплотняющихся пород НГБ и дегидратации слагающих их минералов. Дополнительными источниками рудного вещества являлись, по-видимому, граниты фундамента, образования канино-тиманского вулканогенного комплекса и синтетическая минерализация осадочного чехла. Пере-

нос рудных элементов осуществляется хлоридными комплексами Pb и Zn. Поступление рудных компонентов и необходимые температуры обеспечивались гидродинамически сосредоточенными потоками рудоносных флюидов по зонам секущих разломов, которые наряду с флюидонасыщенными комплексами (ФНК) играли роль растворособирающих, транзитных и рудоконтролирующих структур [3].

На общую картину миграции рудоносных рассолов существенное влияние оказали термоконвективные флюидные системы, возникавшие в осадочном чехле над крупными гранитными интрузиями, которые в сочетании с разрывными нарушениями и зонами повышенной трещиноватости в местах их пересечения контролировали локализацию рудного вещества. Термоконвективная модель движения рудоносных рассолов под воздействием тепла, выделяемого гранитами с повышенной радиоактивностью, предложена Ч. Спиракисом и А. Хейлом для Верхнемиссисипского рудного района. Подобные граниты установлены в фундаменте Ухтинской складки. Для неё намечается цинковая специализация оруденения — в составе рудопроявлений, пунктов минерализации, шлиховых потоков преобладают минералы Zn, а для соседней с нею Ижма — Печорской синеклизы - пространственное совмещение полей развития нефтей цинковой нефтеметаллогенической специализации. На остальной части ТПП, где широко развиты продукты основного магматизма, преобладают нефти ванадиево-никелевой специализации [1].

На рудопроявлении «Омра-Вож», расположенном над Нижнее-Омринским батолитом на участке пересечения разломов северо-западного и северовосточного простирания, установлены пестро окрашенные глины, содержащие (по данным ПСА) Mn, Fe (более 3 %, верхний предел метода), Co, Ni, Cr (до 1 %), Zn (до 0.5 %), Mo (до 0.1 %), Cu, Pb, As (сотые доли %), следы серебра, урана. Рудопроявление изучалось как никель-кобальтовое, однако собственных минералов этих элементов не установлено. По результатам хим. анализов установлено Ni (до 0.245 %), Co (до 0.2 %), Zn(до 0.31 %).

Воды сопредельной с рудопроявлением территории характеризуются аномально высокими (на 3–5 порядков) содержаниями тех же элементов, что были определены на рудопроявлении и характеризуются сильными (на уровне 0.7–0.99) корреляционными связями между ними. Минералогическим анализом в глинах установлены: лимонит, асболан, гётит, пирит, псиломилан; термическим — гидрослюды, каолинит, иногда монтмориллонит.

Аналогичные пестрые глины мощностью до 4.0 метров вскрыты в пределах рудопроявления «Курские Дачи», где они подстилаются сильно изменёнными, вплоть до глиноподобного состояния, известняками и доломитами. В шурфе 143-И в глинах установлен кальцит со следами растворения, в шурфе 145-И — постепенный переход от глин к известнякам, весьма напоминающий зону литомаржа. В тяжелой фракции из зоны литомаржа, и в песчаниковидных известняках забоя автором встречены сфалерит, галенит, сульфиды железа, гётит, лимонит, минералы марганца, в легкой мусковит, битумы, рентгеноструктурным анализом установлены пирит, марказит, сфалерит, пиролюзит, криптомелан, смитсонит.

Описанные выше образования обнаруживают определенное сходство с гипергенными несульфидными месторождениями Pb-Zn руд, образовавшихся за счет первичных сульфидных руд миссисипского типа в результате циркуляции поверхностных вод по пористым известнякам, разломам и зонам трещиноватости. Такие месторождения локализованы в карстовых депрессиях размерами 50 х 600 м и глубиной до 200 метров, выполненных глинами с обломочным материалом вмещающих пород, первичных руд, смитсонитом, церруситом, гемиморфитом, гидроокислами железа [6]. Учитывая тот факт, что на территории Ухта-Ижемского вала и Омра-Сойвинского поднятия присутствуют карстовые депрессии, выполненные глинистыми образованиями, которые контролируются разрывными нарушениями, а точнее участками их пересечения, можно ожидать здесь гипергенную несульфидную минерализацию в поле развития карбонатных отложений.

Таким образом, на территории Южного Тимана ожидается присутствие оруденения миссисипского типа и гипергенной несульфидой полиметаллической минерализации в карбонатных отложениях.

Актуальность поисков месторождений подобного типа в пределах уже хорошо освоенных регионов с развитой инфраструктурой (развитая система железной и автомобильной дорог, вдоль которых располагаются линии электропередач и нефте-газопроводы; научно-техническая база; людские ресурсы), каковыми являются Ухтинский и Сосногорский район, делают возможность добычи и переработки сырья минимально затратными, с использованием вмещающих пород в качестве строительного материала, что в свою очередь делает данные площади весьма перспективными для инвестиций.

Литература

1. *Берг Н. В.* Взаимосвязь сульфидной минерализации и скоплений углеводородов на примере отдельных районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции/ *Н. В. Берг, Н. С. Сиваш, Б. П. Богданов* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/4/49_2012.pdf

2. *Горжевский Д. И.* Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов / *Д. И. Горжевский, А. А. Карцев, Д. И. Павлов.* М.: Недра, 1990. 268с.

3. *Данилевский С. А.* Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции / *С. А. Данилевский, З. П. Склярова, Ю. М. Трифачев.* — Ухта: ГУП «Тимано-Печорский научно-исследовательский центр», 2003. 298с.

4. *Донец А. И.* Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах: Типизация и основы прогнозов: автореферат док. геол.-мин. наук: 25.00.11/ *Донец Александр Иванович* М.: 2003. 50с.

5. Рудные месторождения США / *Под ред. Дж. Риджа.* М.: Мир, 1972. 660с.

6. *Ручкин Г. В.* Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах / *Г. В. Ручкин, А. И. Донец.* М.: ЦНИГРИ, 2002. 123 с.

Топоминералогия пирита и поисково-прогнозная модель колчеданного оруденения Передового хребта Северного Кавказа

И. А. Богуш, Г. В. Рябов

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск; *i_bogush@mail.ru*

Площадные геологические методы при поисках и прогнозе минерального сырья на картографической основе широко используются в геохимии, минералогии и металлогении. Топографические исследования на минералогическом уровне путем прослеживания отдельных рудных или сопутствующих руде минералов и их парагенезисов — широко используемый метод в поисковой минералогии [1]. В настоящее время, благодаря фундаментальным работам Н. П. Юшкина [2, 3, 4], площадной поисковый минералогический метод приобрел четкое теоретическое обоснование и рамки ведущего научного направления прикладной минералогии — топоминералогия. Топоминералогия занимает промежуточное иерархическое положение между площадными геохимическими и столь же площадными минерагеническими методами при прогнозе и поисках рудных месторождений. В отличие от геохимических методов объектом исследований топоминералогии является минерал и парагенез минералов. Минеральный уровень поисковых работ на порядок превышает информативность геохимических элементов и приближается по этому показателю к минерагеническому анализу. Громадной заслугой Н. П. Юшкина является использование в топоминералогии основ типоморфического и онтогенического анализов минералов. Теоретическая база топоминералогии дополнена монографией [5], рассматривающей возможности применения физических показателей (параметров) в качестве типоморфных при онтогеническом анализе минералов. Н. П. Юшкин выделил элементы томоминералогии из многочисленных минералогических работ, обобщил эти разрозненные элементы и создал стройную систему нового минералогического направления — топоминералогию. Н. П. Юшкин рассматривает топоминералогию как самостоятельное научное направление современной минералогии.

Материалом для проведения топоминералогических работ, проводимых авторами более 30 лет, послужили колчеданные объекты Северного Кавказа. Топоминералогические работы сосредоточены в пределах колчеданоносной полосы средне-верхнего девона металлогенической зоны Передового хребта. Продуктивные девонские вулканиты вытянуты узкой 200-километровой полосой с шириной 1–8 км в междуречье Баксан — Уруштен. В рудоносных вулканитах выявлено к настоящему времени 14 залежей, 30 крупных зон и более 180 проявлений колчеданной минерализации [6]. Генетическими моделями и эталонами являются известные месторождения: Худесское, Урупское, Власенчихинское, Скалистое, Первомайское, Левобережное, Быковское, Бескесское, Даутское. Все колчеданные месторождения и рудопроявления, зоны, участки и точки сульфидной минерализации Кавказа изучены в полном объеме минералогическим картированием.

Целью проведенных авторами исследований явилась генетическая классификация и типизация сульфидных (пиритных) проявлений, и площадные поиски аналогов промышленного колчеданного оруденения для обеспечения деятельности единственного на Северном Кавказе Урупского ГОКа. Главным минералом-индикатором был выбран пирит, минерал с ярко выраженными типоморфными особенностями [6, 7]. Изучение руд вышеуказанных медноколчеданных месторождений показало, что 98% промышленного оруденения представлено рудными телами гидротермально-осадочного генезиса. К числу существующих в природе и найденных в гидротермально-осадочных месторождениях генетических разностей пирита относятся следующие типы (см. табл.): осадочный, диагенетический, гидротермальный (автобластический и метасоматический), метаморфизованный, метаморфогенный [7].

Типоморфные показатели пиритов колчеданных месторождений и пропилитов колчеданного типа

Тип руды и метасоматитов	Генетические типы пиритов	Индикаторные показатели пиритов				
		Кристалломорфология и агрегаты	Анатомия и зональность	Микро-твер-дость, ед.	Термо-э.д.с. мкВ/°С	Элементы примеси
Колчеданные руды и околорудные метасоматиты	Осадочно-диагене-тический	Крипто- и тонкозернистые агрегаты, фрамбоиды, микроконкреции, ангедральные зерна	Азональный	560–1100	от +120 до +560	Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Mn, Ba, Ni>Co, As, Bi, Sb
	Автобластический	Бластокристаллы, кристаллически зрелые агрегаты, (210), (100).	Зональность 1-го рода, до 332 зон роста	1020–1270	от –280 до +400, $\alpha_{ср}$= +40 – +120	Cu, Zn, Pb, Se, Te, Co>Ni
	Гидротермально-метасоматический	Метакристаллы и метазерна, (100), (210), (111).	Зональность 1-го и 2-го рода, до 40–45 зон	1240–1450	от+4 до +360 от –35 до –350, $\alpha_{ср}$= –80 – +170	Cu, Zn, Pb, Co, Ni
	Метаморфический	Метазерна и метакристаллы кубического габитуса (100)	Азональный, возможна реликтовая зональность	1380–1760	от –90 до –380	Cu, Zn, Pb
Пропилиты колчеданного типа	Метасоматические	Метакристаллы и метазерна, (210), (100)	Зональность 2-го и 1-го рода, 5–12 зон роста	1270–1480	от 20 до –300	Cu, Zn, Pb (Ba, Ag, Au, Sb)
	Метаморфизованные	Метакристаллы кубического габитуса (100)	Реликтовая зональность 2-го рода	1530–1690	от –20 до –280	

В каждой рудной точке исследовался пирит и его генетические типы. Для устранения неопределенности и элементов дискуссии относительно генезиса пирита устанавливались его параметрические типоморфные показатели. Наиболее эффективными и малозатратными во времени и финансированию явились следующие показатели параметров пирита: форма кристаллов, зональность, термо-Э.Д.С., микротвёрдость.

Форма кристаллов минерала исследовалась визуально в искусственных протолочках при отборе монофракций пирита.

Зональность и анатомия зерен пирита изучалась в полированных штуфах микроскопически путем электролитического травления пирита.

Микротвёрдость — наиболее информативный типоморфный показатель пирита, который может охватить практически весь онтогенический цикл полигенных агрегатов или монокристаллов пирита. Исследования микротвёрдости проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике в зернах и агрегатах полированных штуфов [8]. Микротвёрдость оценивается по модальным значениям гистограмм показателя для каждого образца [7].

Термоэлектрические свойства пиритов руд колчеданных месторождений Северного Кавказа исследовались с помощью общеизвестной методики [7] в аншлифах путем контакта с минералом холодного и горячего электродов с разницей температур 100 °С. Типы пирита четко фиксируются отдельными пиками на общей гистограмме показателя термо-Э.Д.С. в исследуемом образце (аншлифе).

При проведении топоминералогических работ на карте фактического материала с геологической основой выделялись тела рудных месторождений, площадные зоны пиритизации (пропилиты), точки и участки пиритизации. Здесь же, для отдельного колчеданопроявления выносились типоморфные параметрические показатели каждого найденного типа пирита: кристалломорфология, анатомия зерна (зональность), микротвёрдость, термо-Э.Д.С. и геохимические примеси. По набору генетических типов пирита и их типоморфным показателям достаточно легко однозначно установить генетическую принадлежность оруденения. Уже наличие осадочного и гидротермального пиритов в одном аншлифе (штуфе) подчеркивает полигенность руд, т. е. их гидротермально-осадочное происхождение.

Для промышленных типов гидротермально-осадочных руд характерно сочетание осадочных и гидротермальных пиритов, представленных их типоморфными параметрическими показателями. Таким образом, присутствие в рудном теле или точке минерализации парагенеза всех генетических типов пирита и (или) их параметрических показателей, однозначно указывает на их промышленную перспективность и гидротермально-осадочный тип рудогенеза.

В процессе топоминералогических работ среди многочисленных сульфидных проявлений обнаруживают аналогию с промышленными месторождениями следующие рудопроявления: Кыркольское, Буруны, балки Горелой, балки Нефтянка, балки Кривой. Эти проявления рудной минерализации рекомендуются для продолжения поисково-разведочных работ.

Подавляющее большинство зон и проявлений сульфидного оруденения девонских вулканитов относятся к чисто метасоматическим образованиям, не обнаруживающим признаков аналогии известным колчеданным залежам. В некоторых из этих зон выявлена слабая (до 0.2–1.0 г/т) непромышленная золотоносность (Северная зона).

Литература

1. *Джонс П. М.* Прикладная минералогия (количественный подход). М.: Недра,1991.391 с.

2. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Избранные проблемы. Л.: Наука, 1977. 291 с.

3. *Юшкин Н. П.* Опыт среднемасштабной топоминералогии Пайхойско-Южноновоземельской минералогической провинции. Л.: Наука, 1980. 378 с.

4. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 289 с.

5. *Юшкин Н. П.* Механические свойства минералов. Л.: Наука, 1971. 284 с.

6. Колчеданные месторождения Большого Кавказа. М.: Недра, 1978. 256 с.

7. *Богуш И. А., Бурцев А. А.* Онтогенический атлас морфогенетических микроструктур колчеданных руд. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2004. 200 с.

8. *Лебедева С.И.* Микротвёрдость минералов / *под ред. С.А.Юшко.* М.: Наука, 1977.118 с.

Основные типы алмазоносных кимберлитовых пород и их минералогические особенности

В. К. Гаранин
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; *vgaranin@mail.ru*

Кимберлитовые породы, наиболее древние породы, с которыми связаны крупные и известные месторождения алмаза. Это сложные типы пород — гибридные, в которых отмечены фрагменты мантийных, коровых глубинных и коровых осадочных пород. По строению это силлы, дайки и трубки, при этом последние преимущественно развиты. Алмазоносность этих пород по содержанию и качеству алмаза разная. Есть уникальные высокоалмазоносные породы, среднеалмазоносные, при этом алмазоносность большинства кимберлитовых тел низка. Онав целом определяется множеством факторов. Как известно, кимберлитовый магматизм возникает за счет частичного плавления мантийных пород и далее насыщенный флюидами расплав движется к поверхности земли, вовлекая вместе с собой фрагменты мантии и коры, формируя ближе к поверхности земли диатремы, породы которых состоят из ксенолитов, вкрапленников минералов и, в том числе, алмаза. Возраст наиболее древнего алмаза определяется около 3.5 млрд лет, т.е. алмазоносные мантийные породы древние. На сегодня принято, что алмазы образуются в мантии на больших глубинах в диапазоне от 700 до 150 км. А возраст кимберлитового магматизма значительно моложе, так возраст алмазных месторождений в основном определяется в периоде 350–370 млн лет. Разрыв значительный. Кимберлитовый магматизм связан с плюмовой тектоникой, перестройкой (распадом) и движением континентов, внутри которых остаются жесткие блоки (кратоны) с алмазоносными мантийными корнями. Чем в большем объеме захвачен (опробован) алмазоносный мантийный материал кимберлитовым расплавом, тем в большей степени алмазоносной будет кимберлитовая порода, но на реальную алмазоносность в сформировавшихся на поверхности диатремах сказываются осложняющие процессы продвижения кимберлитового расплава к поверхности (расщепление магмы, скорость продвижения, окислительный потенциал и другие сложные природные процессы в глубинных зонах Земли). Все они работают на снижение алмазоносности объекта за счет растворения алмаза и ухудшения его качества. В кимберлитовых колоннах могут происходить и более сложные процессы, приводящие не только к растворению алмаза, но и к кристаллизации алмаза, росту, нарастанию алмазного вещества на алмаз первых генераций, последующему растворению и т. д. Таким образом, реальная алмазоносность объекта может значительно отличаться от потенциального алмазоносного блока мантийных пород, опробоваемого протокимберлитовым расплавом. Очевидно, если трубка (диатрема) алмазоносна, то в минералогии этой трубки можно найти множество минералогических признаков, свидетельствующих о ее алмазоносности как потенциальной, так и реальной.

В настоящее время все алмазоносные тела Якутской алмазоносной провинции(ЯАП) по петрологическим, геохимическим и минералогическим признакам можно четко подразделить на четыре группы.

Первая группа тел с наибольшим алмазным потенциалом наиболее магнезиальна с низким содержанием титана (обычно < 1 мас. % TiO_2)в породе (высокомагнезиальные, до 35 мас. % MgO, низкотитанистые). Среди ксенолитов преимущественно распространены перидотиты, практически отсутствуют ильменитовые разности мантийных пород, широко представлен парагенезис пироп — хромит, выход минералов тяжелой фракции низок. Типичны высокоалмазоносные трубки Ботуобинская, Нюрбинская и другие преимущественно с алмазами октаэдрического габитуса. Очень высок процент в тяжелой фракции пиропа и хромита алмазного парагенезиса. Общее содержание микрокристаллических оксидов низкое, особенно в ураганноалмазоносных породах (<1 об.%), до 7–10 об.% в кимберлитах неалмазоносных трубок Обнаженная и Новинка. Крайне низкое содержание (< 10–15 %) микрокристаллического пикроильменита в кимберлитовой матрице. В высокоалмазоносных телах наиболее распространены Ti-хромиты (до 95 %) с высоким содержанием хрома (50–55 мас.% Cr_2O_3), в небольшом количестве встречаются железистый и марганцовистый ильменит (от 0–10 до 40–60 %). В низко- и неалмазоносных породах повышено содержание перовскита (до 40–70 %).

Вторая группа кимберлитовых тел, наиболее распространенная, с умеренным содержанием титана (1–3 мас. % TiO_2) и умеренной магнезиальностью (до 25–27 мас. % MgO) (магнезиальные умеренно титанистые), среди ксенолитов широко распространены ильменитовые гипербазиты, широко представлен парагенезис пироп-альмандин — пикроильменит, высокий выход минералов тяжелой фракции. Общее содержание микрокристаллических оксидов в кимберлитовой матрице повышено

(до 5–20 об.%). Наиболее близкое соотношение микрокристаллических выделений этих минералов (шпинели 35–55 %, ильменит 35–50 %) характерно для матрицы высокоалмазоносных кимберлитов с низким содержанием перовскита (< 10–15 %) и рутила (< 15 %). В матрице менее алмазоносных кимберлитов содержание перовскита повышено (от 20–30 до 80–85 %), распространенность ильменитовых фаз заметно ниже (ильменит от 5–10 до 30 %), шпинели от 10–15 до 50–70 %). Для связующей массы высоко-, и среднеалмазоносных кимберлитов типоморфны высокохромистые пикрохромиты, содержащие 43.1–52.6 мас. % Cr_2O_3; 3.,7–7 мас. % TiO_2; 7.7–13.6 мас. % MgO; 1.5–10.1 мас. % Al_2O_3; 0–1.3 мас. % MnO; 4–17 мас. % Fe_2O_3.

Алмазы преимущественно представлены октаэдрами. К этой группе тел относятся известные месторождения Мир, Удачная и др. Их алмазный потенциал несколько ниже по сравнению с алмазными телами первой группы.

Третья группа малочисленна и наиболее титанистая (железотитанистая). Петрохимически эти породы отличаются умеренным содержанием титана (1.5–2.5 мас. % TiO_2). Общее содержание минералов-спутников сравнительно высокое. Индикаторные минералы тяжелой фракции представлены пикроильменитом, пироп присутствует в крайне малом количестве, а хромшпинелиды встречаются еще реже или вовсе отсутствуют. Общее содержание микрокристаллических оксидных фаз обычно составляет 4–5, реже 1–3 об. % (трубка Ленинградская). Среди оксидных минералов наиболее распространен пикроильменит (до 40–90 %), а в матрице кимберлитов трубки Ленинградская — магнетит (до 40 %) и рутил (до 30 %).Количество перовскита колеблется от 5 до 20 %. Следует заметить, что микрокристаллический пикроильменит из связующей массы порфировых кимберлитов трубки Дальняя характеризуется исключительно высокой магнезиальностью (20.79–26.46 мас.% MgO), не свойственной для этого минерала из кимберлитовых пород других изученных тел ЯКП. В связующей массе кимберлитов с титаномагнетит-пикроильменитовой специализацией микрокристаллических оксидов, шпинелиды представлены исключительно Mg-содержащей и магнезиальной ульвешпинелью, титаномагнетитом и магнетитом. Микрокристаллические хромшпинелиды не установлены. Алмазоносность низкая, алмазы октаэдрического габитуса. Наиболее известное алмазоносное тело — трубка Дальняя.

Четвертая группа тел расположена в пределах северной части ЯКП (Нижне-Оленекский и Куонапский районы). Для них характерно заметное отклонение по петрохимическому составу от типичных кимберлитов ЯКП, высокие содержания титана (> 2 мас.% TiO_2) и тяжелых редких земель (HREEEr-Lu = 1.7–6.6 ppm). В большом количестве распространен пикроильменит. Также отмечено высокое содержание микрокристаллических оксидных минералов (до 20 об. % в дайке Монтичеллитовая), которые представлены исключительно шпинелями и перовскитом, примерно в равных количествах. Характерная черта ансамбля микрокристаллических шпинелей из связующей массы названных пород — резкое преобладание ульвешпинелей и титаномагнетитов широкого спектра составов. Хромшпинели либо отсутствуют вовсе, либо встречаются в резко подчиненном количестве. Среди хромшпинелей практически отсутствуют высокохромистые разности с низким содержанием титана (более 40–42 мас. % Cr_2O_3, < 6 мас. % TiO_2), характерные для матрицы алмазоносных кимберлитов. Алмазоносность крайне низкая, в большинстве своем трубки неалмазоносные, в отдельных трубках отмечены рудные столбы с низким содержанием алмаза, достаточно сильно корродированного.

В каждой из этих групп тел по мере увеличения длительности подъема кимберлитовой колонны активно происходит растворение алмаза и образование округлых кристаллов, алмазный потенциал падает, в связующей массе пород начинают кристаллизоваться твердые растворы хромит-ульвешпинель-магнетит в широком диапазоне составов. В большом масштабе в матрице кимберлитовых пород кристаллизуется перовскит.

В Архангельской провинции (ААП) выделяется 2 группы тел с аналогичными минералогическими характеристиками, характерными для первых двух групп тел ЯАП.

Первый тип. Магнезиальные Mg-Al серии (алмазоносное Золотицкое поле, месторождение им. М. В. Ломоносова) с преобладанием Al-Tiсодержащего (53–61 мас.% Cr_2O_3, 1–4 мас.% TiO_2) хромита в связующей массе пород. Это низкотитанистые кимберлиты с низким содержанием минералов тяжелой фракции с преобладанием хромитов. Аналог трубкам Нюрбинская, Ботуобинская. При этом среди алмазов широко распространены кристаллы округлые, заметно количество цветных камней. К этой же группе относятся оливиновые мелилититы Mg-Al серии слабоалмазоносных тел Верхотинского и Ижмозерского полей с магнезиальным Cr-Al-содержащим титаномагнетитом и титаномагнетитом. Это низкотитанистые слабоалмазоносные породы.

Второй тип. Магнезиальные Mg-Ti серии (алмазоносная кимберлитовая трубка им. В. Гриба, Верхотинское поле) с преобладанием Ti – содержащего пикрохромита (44–52 мас.% Cr_2O_3, 3–6 мас.% TiO_2) и хромсодержащего пикроильменита (13–14 мас.% MgO, 4–6 мас.% Cr_2O_3) в связующей массе пород. Умереннотитанистые кимберлиты с высоким выходом минералов тяжелой фракции, среди которых преобладает пикроильменит. Аналог

трубкам Мир и Удачная. Алмазоносность средняя, высок процент округлых алмазов. В эту же группу входят слабоалмазоносные кимберлиты и оливиновые мелилититы Fe-Ti серии Кепинского поля с преобладанием рутила и титаномагнетита в цементе породы. Высокотитанистые кимберлиты и родственные им породы с высоким выходом минералов тяжелой фракции с преобладанием пикроильменита.

В целом можно отметить, что на алмазоносность трубок ААП сильное влияние оказали процессы растворения алмазакак в мантии, так и в самом кимберлитовом расплаве.

Сложный разрез алмазоносной мантии, объем мантийного материала, опробоваемого кимберлитовым расплавом, длительность прохождения кимберлитовой колонны к поверхности земли приводит к формированию внутри кратонов кимберлитовых диатрем с различным алмазным потенциалом, и необходимо это учитывать при планировании поисковых, добычных и разведочных работ.

Благороднометалльное оруденение Хурай-Жалгинского рудопроявления в глаукофансодержащих метабазитах Восточного Саяна

Б. Б. Дамдинов, Е. В. Кислов, В. Ю. Семенов
ГИН СО РАН, Улан-Удэ; *evg-kislov@y./ru*

Окинский глаукофансланцевый пояс юго-восточной части Восточного Саяна сложен метабазитами и ассоциирующими с ними метаморфическими сланцами кислого и среднего состава. Пояс протягивается на 100 км при мощности в 5–10 км. Возраст метаморфизма 640 млн лет [2]. По представлениям А. Б. Кузьмичева [4], отложения Окинской структурно-формационной зоны образовались в условиях аккреционной призмы. Золото-платиноидное оруденение приурочено к одному из тел ультрабазит-метабазитового состава в верховьях руч. Хурай-Жалга на водоразделе рек Тустук и Улзыта.

Массив представляет собой тело субширотного простирания размером 4Ч0.6 км, залегающее в зеленосланцевой толще (окинская серия), сложенной кварц-альбит-хлоритовыми, кварц-эпидот-хлоритовыми, кварц-хлорит-амфиболовыми сланцами с многочисленными мелкими телами метабазальтов, метагабброидов, метаультрабазитов, прослоями известняков, туфопесчаников и углеродистых сланцев. Различаются члены офиолитовой ассоциации: гипербазиты, габбро, диабазы. Эта толща имеет тектонические (преимущественно надвиговые) контакты как с «подстилающими», так и с «перекрывающими» отложениями, резко отличается от них по типу метаморфизма и характеру пластических деформаций. Это позволяет полагать, что ультрабазит-метабазитовый массив — реликт офиолитового покрова, надвинутого на отложения дабанжалгинской и нижнеокинской свит. Судя по широкому развитию измененных основных пород, пироксенитов и подчиненному количеству гипербазитов (серпентинитов), массив — фрагмент кумулятивного комплекса офиолитовой ассоциации.

Основные и ультраосновные породы массива изменены до амфиболитов, кварц-эпидот-актинолит-амфиболовых пород и серпентинитов, интенсивно раздробленных, с многочисленными тонкими прожилками хризотил-асбеста. Отмечаются небольшие тела измененных (амфиболизированных) пироксенитов, реликты габброидов и лерцолитов. Породы в разной степени рассланцованы, милонитизированы и катаклазированы.

Благороднометалльная и рудная минерализация сосредоточена в протяженных (до 900 м) зонах пирит-магнетит-хлоритовой минерализации в амфиболитах и сульфидизированных гранат-диопсид-хлоритовых родингитах, локализующихся на контактах серпентинитов и метабазитов. Рудная минерализация представлена преимущественно густой вкрапленностью магнетита. В нем отмечаются редкие реликты ильменита. Участками среди магнетита проявлена существенно пиритовая, с редким халькопиритом и зигенитом, минерализация. Сульфиды слагают мелкие прожилки и вкрапленность, реже изометричные включения в магнетите. В меньших количествах обнаружены гематит, рутил, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, касситерит.

Благороднометалльная минерализация представлена самородным золотом разной пробности, ртутистым, медистым золотом, интерметаллидом золота и олова. Из минералов ЭПГ диагностированы сперрилит, мончеит и темагамит. Графики распределения ЭПГ в родингитах и пирит-магнетит-хлоритовых метасоматитах имеют положительный наклон в отличие от офиолитовых реститов и близки к графикам основных пород. Характерны повышенные содержания V (до 2675 г/т), Cu (3300 г/т), Zn (280 г/т), Hg (0.17 г/т), Ag (60 г/т). Концентрации благородных металлов достигают: Au — до 1.47 г/т, Pt — 5.2 г/т, Pd — до 0.55 г/т.

Рудовмещающие оруденелые амфиболиты, названные пирит-магнетит-хлоритовыми метасоматитами, представляют собой интенсивно пиритизированные, магнетитизированные и хлоритизированные амфиболиты темно-зеленого, часто с голубоватым оттенком, цвета, участками рассланцованные и трещиноватые. Породы сложены агрегатом магнезиального хлорита (пеннин-клинохлор) с реликтами амфиболов и значительным количеством магнетита (до 30 об. %), часто проявлена пиритовая минерализация, вплоть до почти мономинеральных сульфидных руд, реже встречаются эпидот, кварц и клинопироксен. Амфиболы представлены тремя разновидностями, отчетливо различающимися в шлифах: первая имеет темно-зеленый до светло-коричневого цвет, представлена ферричермакитом, вторая голубого цвета, представлена феррибарруазитом и винчитом, и третья, представленная магнезиорибекитом, присутствует в виде оторочек фиолетового цвета. При микрозондовом изучении отдельных зерен амфибола установлено, что от центров к краям зерен увеличивается содержание Na, тогда как Ca и Al – понижаются. Повышение натриевости амфиболов связано с влиянием прогрессивного высокобарического (низкотемпературного) метаморфизма.

При изучении шлифов видно, что рудная минерализация приурочена именно к хлоритовой части пирит-магнетит-хлоритовых метасоматитов, тогда как в реликтах амфиболов пирит и магнетит присутствуют лишь в виде единичных прожилков и включений, приуроченных к мелким трещинкам. Ориентировка зерен рудных минералов согласна с ориентировкой чешуек хлорита, также наблюдается корреляция объемных содержаний рудной минерализации с хлоритовым агрегатом. На основе этих данных можно сделать вывод, что формирование рудной минерализации синхронно с формированием хлоритовой составляющей. Следовательно, пирит-магнетит-хлоритовые метасоматиты - продукты позднего изменения амфиболитов, содержащих Na-амфиболы.

Одна из проблем происхождения пирит-магнетит-хлоритовых метасоматитов — источник железа [3], поскольку содержание $Fe_{общ.}$ в породах достигает почти 60 %. Учитывая, что в агрегатах магнетита обнаружены реликты ильменита, есть основания полагать, что исходные базиты были относительно обогащены последним. Позднее ильменит был преобразован в магнетит и рутил. Однако такие высокие концентрации ильменита трудно ожидать в пределах небольшого тела офиолитовых базитов, соответственно, первоначально присутствующая рудная минерализация формирует только часть наблюдаемой. Остальная часть Fe обязана своим происхождением хлоритизации амфиболитов. К этому склоняют такие признаки, как наличие рудной минерализации только в хлоритовом агрегате, что видно в шлифах, а также разница в содержаниях Fe в хлорите и амфиболах, то есть при хлоритизации последних железо выносится и отлагается в виде магнетита, а затем, под влиянием S-содержащих флюидов, преобразуется в пирит.

Н. Л. Добрецовым с соавторами [2] и нами установлено, что вулканогенно-осадочная толща, вмещающая массив, метаморфизована в условиях глаукофансланцевой фации при давлении >7–8 кбар и температуре 380–420 °С. Полученные по минеральным геобарометрам давления образования пород варьируют 2–9 кбар, что свидетельствует о влиянии прогрессивного высокобарического метаморфизма. Температуры формирования пород, полученные по минеральным геотермометрам, соответствуют значениям 200–300 °С (до 400). Из диаграммы состояния Au и Hg известно, что о-фаза Au_3Hg образуется при температуре 150–385 °С [5]. В соответствии с диаграммой устойчивости твердых растворов Au-Ag-Cu, температура образования медистого золота равна 470–480 °С [7]. Такие же температуры образования установлены для процесса родингитизации пород [6], как по природным, так и экспериментальным данным, что свидетельствует о совместном образовании родингитов и пирит-магнетит-хлоритовых метасоматитов.

Известные P–T условия формирования пород Хурай-Жалгинского массива (P>8кбар и T 250–300 °С), вмещающих пирит-магнетит-хлоритовые метасоматиты, отвечают субдукционной обстановке, где сохранность высокобарических минеральных ассоциаций объясняется быстрым выведением (эксгумацией) блока субдуцированных пород на поверхность [2]. Считается, что такой процесс возможен при аккреции островной дуги с континентом или микроконтинентом. Однако, по результатам моделирования на ПК «Селектор» установлено [1], что подобные условия могут реализовываться и в пределах аккреционной призмы в результате стрессового давления. К островодужным геодинамическим обстановкам приурочены золото-ртутные и золото-оловорудные металлогенические провинции, формирование которых связано с поступлением флюидов из глубинных частей зоны субдукции [8, 10]. Этим объясняется присутствие в родингитах и пирит-магнетит-хлоритовых метасоматитах золото-ртутной и оловосодержащей минерализации, а также обогащение пород Pt и Pd, так как при частичном плавлении базит-ультрабазитов в зоне субдукции эти элементы выносятся во флюид и обогащают верхние блоки пород.

Работа выполнена при поддержке проекта МПГК № 592 «Образование континентальной коры в Центрально-Азиатском складчатом поясе в сравнении с современными структурами Западной Пацифики».

Литература

1. *Васильев В. И.* Комплексное компьютерное моделирование геохимических объектов на примерах двумерных моделей коллизии плит, магматогенно-гидротермальной системы и зоны субдукции. Автореферат дис. канд. геол.-мин. наук. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2009. 25 с.

2. *Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Шацкий В. С. и др.* Эклогиты и глаукофановые сланцы в складчатых областях. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. 236 с.

3. *Жмодик С. М., Миронов А. Г., Жмодик А. С.* Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). Новосибирск: Гео, 2008. 304 с.

4. *Кузьмичев А. Б.* Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2004. 192 с.

5. *Малышев В. М., Румянцев Д. В.* Золото. М.: Металлургия, 1979. 288 с.

6. Минеральные преобразования пород океанического субстрата (эпигенез и начальный метаморфизм). М.: Наука, 1981.

7. *Нестеренко Г. В.* Прогноз золотого оруденения по россыпям: на примере районов Юга Сибири. Наука, Сиб. отделение, 1991. 796 с.

8. *Озерова Н. А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986, 231 с.

9. *Рудашевский Н. С.* Новая модель дифференциации элементов платиновой группы в литосфере // ЗВМО, 1984, № 5, С. 521–539.

10. *Степанов В. А., Моисеенко В. Г.* Геология золота, серебра и ртути. Ч. 1. Золото-ртутные месторождения. Владивосток: Дальнаука, 1993, 228 с.

Изотопный состав углерода в алмазах Украины

В. Н. Квасница[1], В. И. Силаев[2], И. В.Смолева[2]

[1] ИГМР НАН Украины, Киев; *vmkvas@hotmail.com*

[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *silaev@geo.komisc.ru*

Алмазоносность территории Украины была в основном установлена в 1949–1990 гг. Позже отмечались лишь отдельные новые находки алмазов в разных районах страны. Большинство находок алмаза сделано на Украинском щите и его склонах. В настоящее время украинские алмазы по происхождению принято подразделять на два типа — эндогенный и экзогенный (импактный). Кристаллы эндогенного алмаза найдены только в терригенных отложениях разного возраста на Украинском щите и его склонах: 1) в протерозойских конгломератах и песчаниках на Волынском мегаблоке; 2) в неогеновых (сарматских) песках на Росинско-Тикичском (Зеленоярская россыпь), Среднеприднепровском (Самотканская россыпь) и Приазовском мегаблоках; 3) в неогеновых (балтских) песках на Подольском (Днестровско-Бугском) мегаблоке и в сопряженных с ними четвертичных отложениях. Кроме того, известны находки алмазов в пермских, каменноугольных и четвертичных отложениях Донбасса. Подавляющее большинство найденных алмазов эндогенного типа представлено микрокристаллами размером 0.2–0.5 мм и лишь несколько десятков из них можно отнести к макрокристаллам размером от 1 до 3.5 мм. Первоисточники этих алмазов не установлены, однако предполагается, что в качестве таковых могли выступать кимберлиты, лампроиты и метаморфические породы.

Экзогенный тип представлен апографитовыми параморфозами алмаза импактного происхождения, выявленными как в породах астроблем на Украинском щите, так и в россыпях. Наиболее высокие содержания импактного алмаза отмечены в Белиловской астроблеме на Подольском мегаблоке и в Самотканской россыпи на Среднеприднепровском мегаблоке. Размеры кристаллов импактного алмаза не превышают 0.5 мм.

Изотопный состав углерода алмазов является важным показателем их происхождения. Ныне известно более четырех тысяч анализов изотопного состава углерода алмазов эндогенного и экзогенного типов из разных месторождений и проявлений мира [1]. Установлено, что общий диапазон варьирования алмазов по изотопному коэффициенту $\delta^{13}C$ составляет — 40....+ 3 ‰. При этом в кимберлитовых и лампроитовых трубках резко преобладают изотопно-тяжелые алмазы с модами около –5 ‰ (алмазы перидотитового парагенезиса) и около 7–8 ‰ (алмазы эклогитового парагенезиса). Для микроалмазов из метаморфических пород и импактных земных алмазов изотопный коэффициент углерода колеблется, главным образом, в пределах –20....–10 ‰ с модой около 15–16 ‰ [2]. В настоящее время имеется несколько генетических классификаций алмазов по изотопному составу их углерода, из которых наибольшим признанием пользуется вариант, предложенный Э. М. Галимовым и Ф. В. Каминском. Согласно этому предложению природные алмазы могут быть подразделены на пять типов: А — алмазы из кимберлитовых и лампроитовых трубок (размах –11...–1 ‰); В — алмазы из импактитов и метаморфитов (–21...–9); С — монокристальные и мик-

ро-поликристаллические алмазы из бразильских россыпей (–33...–18 ‰); D — бразильские карбонадо (менее –30 ‰); E — изотопно аномальные по углероду из некоторых австралийских россыпей (–1...3 ‰).

Долгое время данные об изотопном составе углерода для индивидуальных кристаллов украинских алмазов почти отсутствовали [3, 4]. Представление об их изотопно-геохимических свойствах ограничивалось лишь результатами анализа навесок, составленных из сотен микроалмазов Самотканской россыпи, подобранных по форме, фотолюминесценции и цвету [5–7]. В прошлом году авторами доклада, наконец, были осуществлены достаточно многочисленные прецизионные определения изотопного состава углерода в отдельных алмазных индивидах разного происхождения из основных украинских алмазопроявлений. Объектами исследований послужили 59 индивидуальных кристаллов размером 0.2–0.3 мм, отобранных из разновозрастных терригенных отложений и из одной из астроблем Украины. Анализ производился в Институте геологии Коми НЦ Уро РАН с использованием комплекса, состоящего из элементного анализатора Flash EA1112, пиролизатора TC/EA, хроматографа Tronce GC Ultra и масс-спектрометра Delta V Advantage. В рамках использованной технологии кристаллы алмаза сначала сжигались в окислительном реакторе при температуре 1020 °C, потом после восстановления оксидов азота на хроматографе производилось разделение на CO_2 и N_2, а затем полученные газы отправлялись в масс-спектрометр для изотопного анализа. Для каждого образца было выполнено не менее двух измерений, значения изотопного коэффициента $\delta^{13}C$ рассчитаны относительно стандартов РДВ ($^{13}C/^{12}C = 0.0112372$), погрешность при этом составила ± 0.2 ‰. Изотопный состав азота не был определен из-за его незначительного содержания в кристаллах.

Полученные результаты (более 100 измерений) обобщены в традиционной для изотопно-геохимических исследований форме. Кроме того, они были использованы для получения математических распределений, число необходимых для этого разрядов вычислено по формуле Стеджерса.

Гистограммы изотопного состава углерода в алмазах *эндогенного* происхождения, построенные непосредственно по результатам анализа, демонстрируют весьма широкий диапазон варьирования значений изотопного коэффициента от –34 до 4 ‰ (рис. 1, слева). Очевидно, что этот диапазон почти тождественен генеральному диапазону изменения изотопного состава углерода в природных алмазах. В рамках выявленного диапазона тестируемые алмазопроявления проявляются по-разному.

Наиболее полно этот диапазон реализуется в Самотканской россыпи, в которой значения $\delta^{13}C$ алмазов практически непрерывно изменяются от –32.5 до –3 ‰, при среднем –11.94 ‰. Приведенные значения заметно отличаются от таковых, полученных в результате анализа навесок — диапазон варьирования от –21.6 до –13.7, среднее –18.2 ‰ [5–7]. Очевидно, что большая информативность новых данных обусловлена локальностью изотопно-геохимических исследований.

В Зеленоярской россыпи и неоген-четвертичных песках в междуречье Днестр-Южный Буг алмазы характеризуются несколько меньшей изотопной

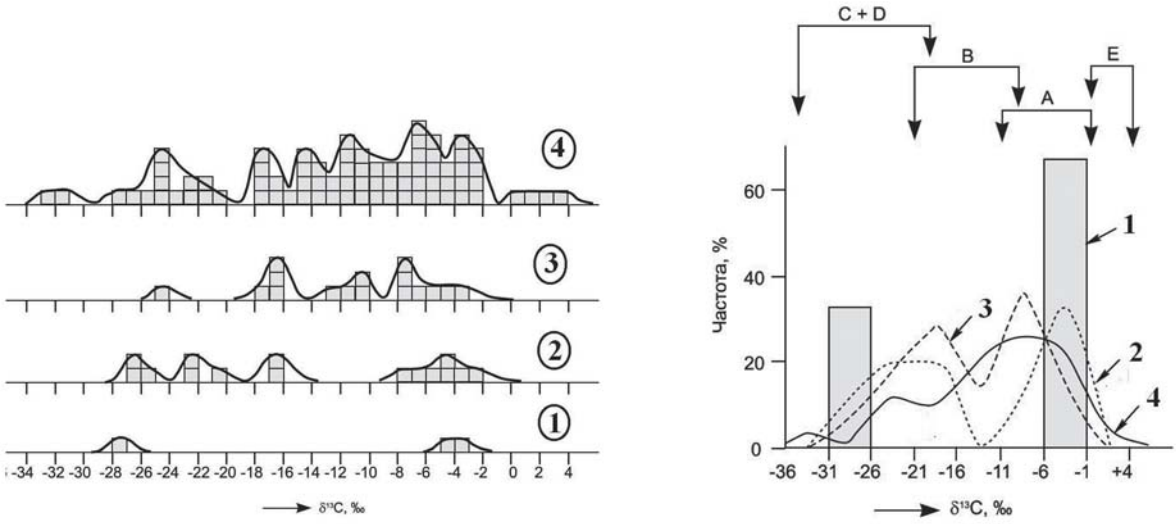


Рис. 1. Гистограммы изотопного состава углерода в индивидуальных кристаллах эндогенного алмаза. Слева — распределение алмазов по общепринятой шкале значений изотопного коэффициента: 1 — из протерозойских терригенных отложений, Волынский мегаблок; 2 — из неогеновых песков Зеленоярской россыпи, Росинско-Тикичский мегаблок; 3 — из неогеновых и сопряженных с ними четвертичных песков междуречья Днестр-Южный Буг, Подольский мегаблок; 4 — из неогеновых песков Самотканской россыпи, Среднеприднепровский мегаблок. Справа – те же данные, представленные как статистическое распределение. A, B, C+D, E — интервалы изотопного состава важнейших генетических типов алмазов по Э. М. Галимову-Ф. В. Каминскому

изменчивостью углерода. В протерозойском терригенном коллекторе размах колебаний $\delta^{13}C$ такой же, но распределение весьма неравномерное. Впрочем, последнее, возможно, объясняется малым числом измерений. В целом рассматриваемые гистограммы выглядят излишне полимодальными, что затрудняет их сопоставление и содержательную интерпретацию.

Гораздо более информативными оказались математические распределения (рис. 1, справа). По положению мод в этих распределениях можно сделать следующие выводы.

1. Для протерозойских отложений наиболее характерны кимберлитовые алмазы перидотитового парагенезиса, примесью к ним выступают алмазы, аналогичные изотопно-легким по углероду алмазам из бразильских россыпей.

2. В неогеновой Зеленоярской россыпи преобладают кимберлитовые алмазы перидотитового парагенезиса, дополнительную моду образуют метаморфогенные, а возможно и близкие к бразильским алмазы.

3. В неоген-четвертичных песках в междуречье Днестр-Южный Буг почти равнозначно представлены кимберлитовые алмазы эклогитового парагенезиса и метаморфогенные алмазы.

4. В Самотканской россыпи резко преобладают кимберлитовые алмазы эклогитового парагенезиса, примесью к которым выступают аналоги монокристальных алмазов из бразильских россыпей и аномально изотопно-легкие по углероду аналоги бразильских карбонадо.

Традиционные гистограммы изотопного состава углерода в апографитовых алмазах *экзогенного* (импактного) происхождения указывают на варьирование $\delta^{13}C$ в пределах –26...–10 ‰ (рис. 2, слева), что практически совпадает с оценками наших предшественников изотопного состава углерода в алмазах метаморфогенно-импактного происхождения. При этом обращает на себя внимание почти полное совпадение данных по Белиловской астроблеме и Самотканской россыпи. Последнее подтверждает достоверность диагностики алмазных параморфоз в упомянутой россыпи как продуктов мартенситного превращения графита в алмаз. На графике математических распределений (рис. 2, справа) Белиловская и Самотканская алмазные популяции практически совпали, почти нацело попав в интервал варьирования $\delta^{13}C$ в алмазах В-типа по Э. М. Галимову-Ф. А. Каминскому, т. е. строго отвечают алмазам импактно-метаморфогенного происхождения. Импактные алмазы Белиловской астроблемы по изотопному составу углерода близки к графиту из вмещающих астроблему гнейсов и мигматитов, в котором $\delta^{13}C$ колеблется от –20.9 до –22.0м ‰ [8]. Астроблема, питавшая импактными алмазами Самотканскую россыпь, пока неизвестна. Но поскольку апографитовые импактные алмазы практически наследуют изотопный состав первичного не алмазного углерода, полученные нами данные можно рассматривать как ориентир при поисках гипотетической метеоритной структуры.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о распространении на Украине алмазов, как эндогенного, так и экзогенного происхождения. Характер распределения эндогенных алмазов из неоген-четвертичных отложений в пределах Украинского щита по изотопному составу углерода свидетельствует об однообразии, но при этом и о гетерогенности коренных источников. Судя по полученным данным, основным коренным источником украинских алмазов выступали кимберлиты или кимберлиты-лампроиты (алмазы перидотитового и эклогитового парагенезисов). Кроме того, часть

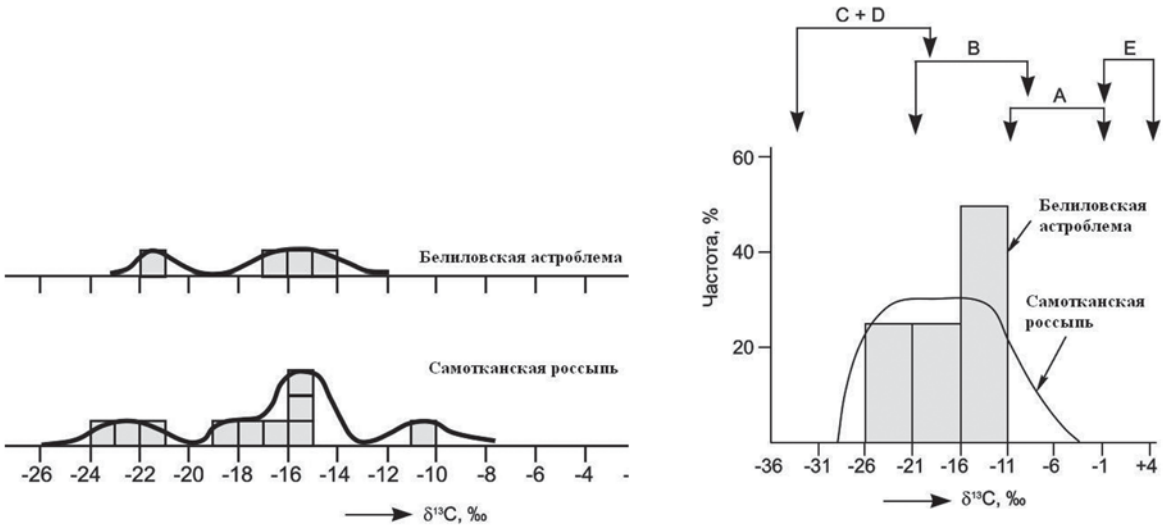


Рис. 2. Гистограммы изотопного состава углерода в индивидуальных кристаллах апографитового импактного алмаза. Слева — распределение импактных алмазов по общепринятой шкале значений изотопного коэффициента: 1 — из пород Белиловской астроблемы, Подольский мегаблок; 2 — из Самотканской россыпи. Справа — те же данные, представленные как статистическое распределение

украинских алмазов, близких по изотопному составу углерода к бразильским монокристальным алмазам и карбонадо могла поступить при эрозии докембрийских гипотетических первичных источников, природа которых пока не известна. Что касается экзогенных алмазов, то их импактное происхождение на Украине нами подтверждается. Однако при этом следует заметить, что часть умеренно изотопно-легких по углероду алмазов в терригенных отложениях, не являющихся параморфозами по графиту, может иметь не импактное, а субдукционно-метаморфогенное происхождение.

Литература

1. *Cartigny P.* Stable Isotopes and the Origin of Diamond // Elements, 2005. V. 1. P. 79–84.

2. *Вальтер А. А., Еременко Г. К., Квасница В. Н., Полканов Ю. А.* Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наукова Думка, 1992. 172 с.

3. *Квасница В. Н., Таран М. Н., Вирт Р.* и др. Новые данные об украинских алмазах // Минерал. журн. (Украина), 2005. Т. 27, № 2. С. 47–58.

4. *Квасница В. Н., Смолева И. В., Силаев В. И.* Об изотопном составе углерода, форме и окраске микроалмазов из Самотканской неогеновой россыпи (Украинский щит) // Материалы междунар. минерал. семинара. Сыктывкар, 2012. С. 254–256.

5. *Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Ивановская И. Н.* Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины и других районов // Геохимия, 1978. № 3. С 340—349.

6. *Каминский Ф. В., Галимов Э. М., Ивановская И. Н.* и др. Изотопный состав углерода мелких алмазов Украины // Доклады АН СССР, 1977. Т. 236, № 5. С. 1207—1208.

7. *Кравцов А. И., Кропотова А. И., Бобров В. А., Кирикилица С. И., Полканов Ю. А.* Новые данные по изотопному составу углерода алмаза мелкозернистых россыпей Русской платформы // Геохимия, 1980. № 1. С. 143—147.

8. *Цымбал С. Н., Квасница В. Н., Цымбал Ю. С., Мельничук Э. В.* Алмаз из импактитов Белиловской (Западной) астроблемы (Украинский щит) // Минерал. журн. (Украина), 1999. Т. 21, № 2/3. С. 45—52.

Ряды минералогической зональности гидротермальных золоторудных месторождений и рудопроявлений Восточной Якутии

А. В. Кокин

ЮРИ-Ф РАНХиГС, Ростов-на-Дону; *alex@avkokin.ru*

На основе минералогического картирования [1, 2] рудных узлов, рудных полей и отдельных месторождений, рудопроявлений и точек минерализации в масштабе 1:100000–1:10000 изучены пространственные (горизонтальные и вертикальные) ряды температурной и минералогической зональности относительно тепло- и массогенерирующих источников в породах верхоянского комплекса Восточной Якутии.

Элементами минералогического картирования выступали: собственно жильные и рудные минералы, минеральные ассоциации, пространственные количественные отношения минеральных видов, их ассоциаций в естественных коренных выходах, горных выработках.

В статье используется термин *тепломассоперенос*, понимаемый автором как наличие возмущающего теплового потока, по фронту которого осуществлялся перенос газов, гидротерм и металлов в различных их формах в геологическую среду по правилу регрессивной зональности [3]. Ввиду краткости сообщения не приводятся малораспространённые минералы в рядах зональности, а оруденение рассматривается в рамках минеральных типов золоторудных месторождений [4, 5] а не рудных формаций.

Пространственные ряды обобщённой минералогической зональности золото-сульфотеллуридных месторождений, рудопроявлений и точек минерализации. Чаще пространственно месторождения и рудопроявления связаны с гранодиоритами ранне-позднемелового возраста (Дыбинский, Курумский массивы), с гранитами разного состава и возраста (Наганжинский, Тобандинский, Хороньский штоки). Все они локализуются среди кварц-мусковит-серицитовых роговиков и грейзенов в породах ранней, поздней перми, реже триаса. Основные типоморфные рудные минералы выстраиваются в ряд зональности снизу вверх, от ранних к поздним: [MoS_2], – [WO_4], $CaWO_4$ – FeAsS (кобальтсодержащий), [CoAsS] – **Au,** Bi_2Te_2S, – Bi_2S_3 – FeAsS – [Sb_2S_3]. Минералы в квадратных скобках — редко встречающиеся. Количество установленных минеральных видов, участвующих в формировании зонального ряда золото-сульфотеллуридной минерализации, — 22. Ассоциация молибденита-вольфрамита-шеелита отно-

сительно массивов и штоков гранодиоритов и гранитов удалена от 100 до 200 м. Молибденитовая минерализация может входить в составе пегматитов, жил, вкраплений в составе гранодиоритов. Ассоциация кобальтсодержащего арсенопирита, золота и сульфотеллуридов относительно массивов и штоков удалена на 250—400 м. Ассоциация арсенопирита, антимонита отстоит от массивов и штоков на 500—750 м (Дыбинский массив). Максимально установленный вертикальный размах золото-сульфотеллуридной минерализации — 500 м. Примеры: Дыбинский рудный узел. Пространственно связан с гранодиоритами раннего-позднего мела. Рудные объекты: Одержимый, Тенистое. Курмское рудное поле пространственно связано с дифференцированным штоком гранодиорит-гранитоидного состава ранне-позднемелового возраста. Представлено Курумским и Веткинским рудопроявлениями. Наганжинское, Хороньское, Борикчакское, Сосукчанское, Тобандинское проявления пространственно связаны с гранитами, аляскитовыми гранитами позднего мела. Таким образом, золото-сульфотеллуридная минерализация пространственно тяготеет к разному составу и возрасту гранодиоритов и гранитов, локализуется среди пермо-триасового терригенного верхоянского комплекса в разной степени обогащенных золотом на уровне 2—10 кларков. Изверженные породы отличаются кларковыми концентрациями золота.

Ассоциация пирротин-сфалерит-галенитовых руд с оловом и серебром, пространственно связанная с массивами и штоками гранодиоритов, от золото-сульфотеллуридной минерализации отстоит на расстоянии 500—1200 м.

Температурный ряд зональности золото-сульфотеллуридной минерализации: молибденит-вольфрамит-шеелит (575—430 °С), ассоциация кобальтсодержащего арсенопирита и золото-сульфотеллуридов (340—265 °С), арсенопирита, антимонита (265—225 °С). Концентрации золота в сульфотеллуридах висмута достигают 12 кг/т, в жильном арсенопирите 4—10 г/т, в арсенопирите зон рассеянной минерализации — до 300 г/т (Курумское, Наганжинское проявления), в антимоните — 0.2— 2.0 г/т. Золото от мелкой до средней и крупной (проволочное до 15 мм) размерности. Пробность золота — 890—920 промилле (Одержимое).

Золото-халькопирит-шеелитовая минерализация в скарнах (Агылкинское месторождение). Массив не вскрыт. Зональный ряд выглядит следующим образом: $CaWO_4$ - $Fe_{1-x}S$, FeS_2, $CuFeS_2$ – [**Au,** Bi_2Te_2S, Bi_2S_3]-*FeAsS*. Общее количество описанных минеральных видов — 19.

Пространственные ряды минералогической зональности золоторудных месторождений, рудопроявлений и точек минерализации золото-пирит-арсенопиритового, галенит-сфалеритового и сульфоантимонитового минеральных типов. Чаще пространственно месторождения и рудопроявления связаны с не вскрытыми штоками предположительно основных и кислых пород, или тяготеют к полям не протяженных маломощных даек среднего и основного состава позднемелового возраста. Локализуются среди псаммит-алевритовых отложений (близких к чёрным сланцам) позднего карбона — ранней перми и тяготеют к синскладчатым зонам разломов субмеридиональной ориентировки (стратифицированные золотокварцевые жилы южной части Аллах-Юньской золотоносной зоны: Дуэтское, Бриндакитское, Юрское, Оночалахское и др. месторождения и рудопроявления), либо приурочены к зонам сочленения разновозрастных разломов (золотокварцевые жилы и минерализованные крутопадающие зоны дробления Нежданинского месторождения и Надвиговая зона месторождения Бадран [6] в чёрных сланцах триаса). Вмещающие породы, как правило, характеризуются повышенным кларком золота от 2 до 12 кларков. Дайки основного состава характеризуются кларковым уровнем концентраций в них золота.

Для субпластовых стратиформных кварцевых жил устанавливается обобщённая латеральная (относительно рудоподводящих разломов субмеридионального простирания) слабоконтрастная минералогическая зональность от ранних к поздним минеральным ассоциациям, от средне — к низкотемпературным: FeS_2 *(340–270 °С) –* $FeAsS$ *(265–225 °С) –* ***Au*** *(225–165 °С) –* ZnS, PbS *(225–170 °С) –* $CuFeS_2$ *– блеклые руды (Cu, Pb) с низкими концентрациями серебра*. Все сульфиды золотоносны. Наибольшие концентрации золота в галените, блеклых рудах (первые сотни г/т). Концентрации золота (по данным М. К. Силичева) в пирите — 40—60 г/т, в арсенопирите — 20—150 г/т. Количество сульфидов в кварцевых жилах варьируется от 0.5 до 3%). Золото от мелкого, среднего до крупной размерности (1.0—5.0 мм). Пробность золота — 805—825 промилле. Руды сформировались в один (постскладчатый этап) в две стадии: раннюю — золото-пирит-арсенопиритовую и позднюю — сфалерит-галенит-блеклорудную. Количество установленных минеральных видов М. К. Силичевым — 27.

Для секущих золоторудных жил и минерализованных зон дробления, сформировавшихся в несколько этапов и стадий рудообразования, расположенных в чёрносланцевой пермской толще псаммит-алевритового состава (Нежданинское, Кеннинское, Лазурное) и среди аналогичных по составу турбидитов раннего триаса (Бадран) наиболее выражена вертикальная минералогическая зональность снизу вверх, от ранних к поздним минералам: $CaWO_4$ – ***Au,*** Bi_2Te_2S – Bi_2S_3 (предполагается на глубине свыше 1000 м от дневной поверхности по примесям в пирротине и арсенопирите W, Bi, Te) – $FeAsS(1)$, $FeS_2(1)$, ***Au*** –

Sb_2S_3_ FeS_2(2), FeAsS(2), ***Au*** *– ZnS, PbS, $CuFeS_2$ – сульфоантимониды Sb, Pb, Zn, Cu, Ag, содержащие золото, редко самородное серебро.* FeAsS(1) — рассеянный, игольчатый, длиннопризматический выделяется в минерализованных зонах дробления. Золотоносность до 350 г/т. Температура вакуумной декрепитации 225—270 °С; FeAsS(2) — крупнозернистый в кварцевых жилах. Золотоносность (по данным М. К. Силичева, Н. В. Белозерцевой, Г. Н. Гамянина и автора) до 40 г/т. Интервал температуры вакуумной декрепитации 225—75 °С. FeS_2(1) — тонкорассеянный в минерализованных зонах дробления. Золотоносность до 150 г/т. Интервал температуры вакуумной декрепитации 225—270 °С. FeS_2(2) — крупнозернистый, крупнокристаллический в кварцевых жилах. Золотоносность — 30—40 г/т. Золото от мелкозернистого до 1.5 мм. Пробность золота варьируется от 750 до 805 промилле. Температура вакуумной декрепитации золота в интервале 225 — 165 °С. PbS, ZnS – в жильной массе от мелко- до крупнозернистых разностей. Золотоносность их от 10 до 350 г/т. Концентрация серебра в галените сильно варьирует и достигает 1800 г/т. Температура вакуумной декрепитации галенита в интервале 225—165 °С. Валовая золотоносность сульфоантимонидов варьирует от 30 до 150 г/т. Температура вакуумной декрепитации валового состава сульфоантимонидов 150—170 °С. Количество сульфидов в месторождении варьируется от 3.5 до 10%. Вертикальный размах установленного золотого оруденения 2200 м. Жильные минералы снизу вверх, от ранних к поздним представлены последовательной сменой кварца (4 разновидности агрегатов), карбонатов от анкерита, сидерита, доломита до кальцита. Общее количество описанных минеральных видов — 42.

Обобщённый ряд минералогической зональности золоторудной минерализации восточной Якутии относительно источников тепломассопереноса (интрузий, разломов): *$[MoS_2]$ – $[WO_4]$, $CaWO_4$ –* ***Au(1),*** *Bi_2Te_2S – Bi_2S_3 – FeAsS(1) – Sb_2S_3(1) – FeAsS(2), FeS_2(1),* ***Au(2)*** *– Sb_2S_3(2) – FeS_2(2), FeAsS(3),* ***Au(3)*** *– ZnS, PbS, $CuFeS_2$ – сульфоантимониды Sb, Pb, Zn, Cu, содержащие золото, редко самородное серебро —* ***Au(3), Ag.*** В скобках показано число разновидностей минералов. Максимальная вертикальная область распространения золотого оруденения в случае пространственно совмещённых и надстроенных рядов зональности от золото-сульфотеллуридных к золото-пирит-арсенопиритовым ассоциациям минералов в Восточной Якутии составляет 2750 м (500 м для золото-сульфотеллуридной минерализации и 2200 м для совмещённой золото-пирит-арсенопиритовой, галенит-сфалеритовой и сульфоантимонитовой минерализации в минерализованных зонах дробления).

В рамках проведённых исследований обобщённый ряд вертикальной регрессивной зональности вписывается в схему классического ряда зональности относительно теплогенерирующего источника вне зависимости от его природы (магматический очаг, контролирующие оруденение зоны разломов) и состава магматизма, но зависит от глубинного положения источника рудообразования, состава растворов и окружающей среды (состава и структуры) вмещающих пород. Непрерывность зонального ряда определяется исключительно энергией тепломассопереноса относительно теплогенерирующего источника и наличием металлов в направлении разгрузки гидротермальных растворов (сам источник + боковая среда вмещающих пород). Чем дальше от источника формируются руды, тем ниже температура минералообразования, ниже пробность золота, тем шире и сложнее набор минеральных видов, тем большее количество минералов кристаллизуются в низших сингониях по отношению к высшим, тем большие относительные запасы золота в полигенно-полихронных месторождениях.

Литература

1. *Кокин А. В.* Минералогическое картирование при подготовке площадей под геологическую съёмку м-ба 1:50000 //Минералогические аспекты металлогении Якутии. — Якутск: ЯНЦ СОАН СССР,1990. С.50—56.

2. *Кокин А.В.* Методика минералогического картирования при государственной геологической съемке м-ба 1:50000 //Информационные материалы Всесоюзной школы по минералогическому картированию. — Свердловск: Институт минералогии УО АН СССР. 1991. С. 29—43.

3. *Рундквист Д. В., Неженский И. А.* Зональность эндогенных месторождений. М.: Недра,1975. 180 с.

4. *Кокин А. В.* Минеральные типы золоторудных месторождений Юго-Восточной Якутии//Отечественная геология. № 8. 1994. С. 10–17.

5. *Кокин А. В.* Оценка перспективности рудных объектов. Ростов-на-Дону: Ростиздат, 2005. 383 с.

6. *Кокин А. В.* Структурно-морфологические, минералого-геохимические и литолого-фациальные особенности локализации золотого оруденения в Верхнеиндигирском золотоносном районе// Вестник Госкомгеологии: №1 (6), Якутск,2002. С. 54–66.

Топоминералогия россыпного золота Приполярного Урала

С. К. Кузнецов, Т. П. Майорова, К. Г. Курылева, В. Н. Филиппов
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kuznetsov@geo.komisc.ru*

Север Урала, в частности, Приполярный Урал представляет большой интерес в отношении коренных и россыпных месторождений золота. Сведения о россыпной золотоносности региона изложены в работах Л. В. Акимова, Г. И. Бойчевского, В. П. Водолазской, А. А. Котова, А. А. Малюгина, В. С. Озерова, Н. М. Риндзюнской и других авторов [1–11 и др.]. В настоящее время разрабатывается ряд промышленных россыпей, расположенных на восточном склоне Приполярного Урала. Нами проведено изучение золота из аллювиальных отложений Кожимского, Пуйвинско-Маньинского, Хальмеръюского районов, охватывающих значительную территорию западного и восточного склонов Приполярного Урала, и установлены некоторые региональные минералогические закономерности.

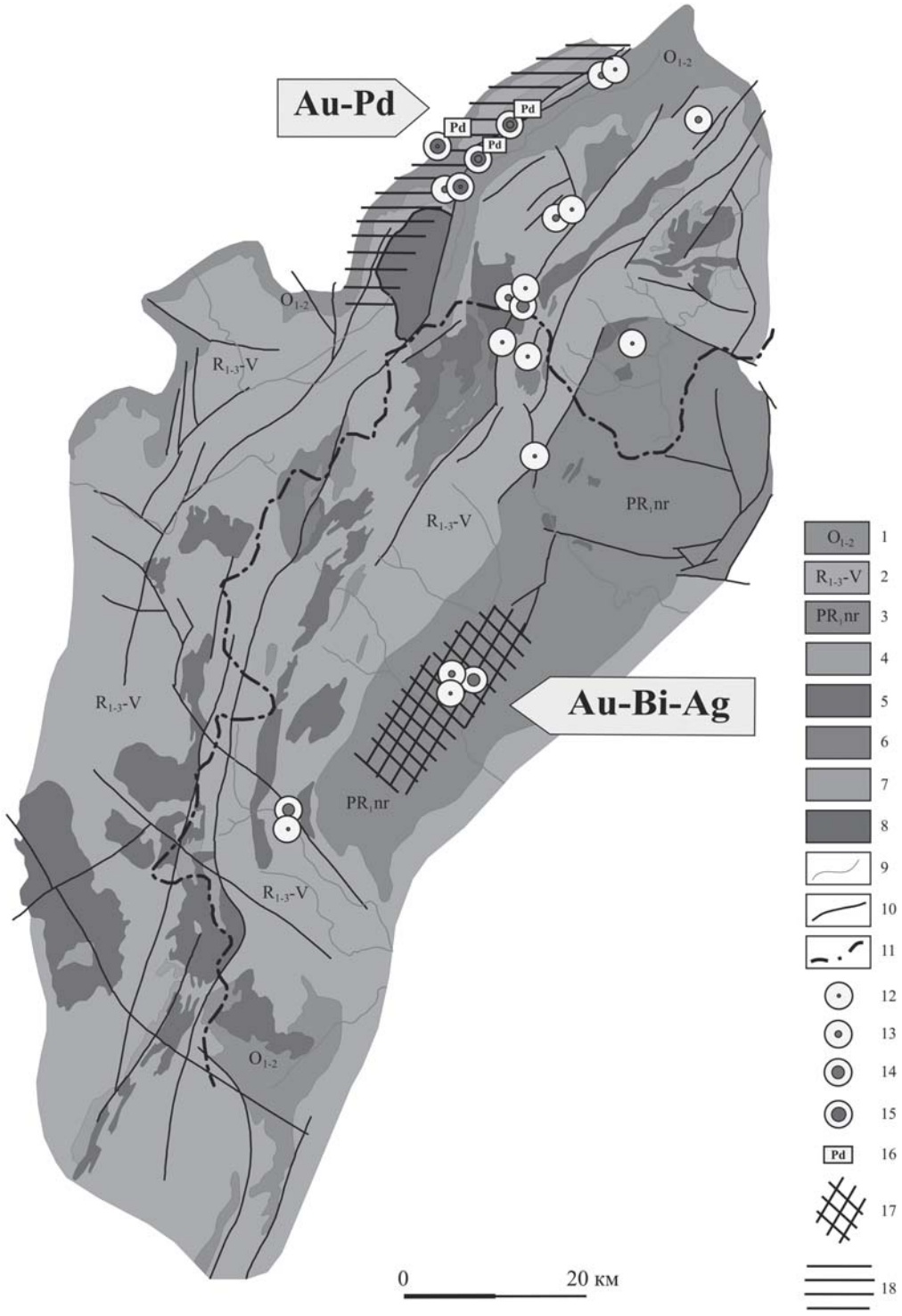
Приполярный Урал представляет собой крупную складчато-надвиговую структуру сложенную преимущественно породами раннего протерозоя (няртинский комплекс), рифея и венда, представленными кристаллическими сланцами и гнейсами, кварц-хлорит-серицитовые сланцами с линзами и прослоями кварц-хлоритовых, актинолит-цоизит-хлоритовых, альбит-хлорит-кварцевых сланцев, кварцитов и известняков. На западе и северо-западе, востоке рифейско-вендские образования с угловым и стратиграфическим несогласием перекрываются породами ордовика, девона и силура: кварцевыми конгломератами, гравелитами и кварцитопесчаниками, филлитовидными и известковистыми сланцами, алевросланцами, известняками. Интрузивные образования представлены породами кислого, основного и ультраосновного состава. Широко развиты складчатые и разрывные нарушения разных порядков.

Основные золотоносные россыпи Приполярного Урала связаны с кайнозойскими аллювиальными и делювиально-аллювиальными отложениями речных долин [4]. Они имеют довольно сложное строение, обусловленное динамикой процессов россыпеобразования. Некоторые россыпи состоят из двух или трех пластов. Наиболее сложные россыпи локализованы на участках совмещения разновозрастных палеоврезов. Формирование россыпей происходило в период времени от палеогена до позднего плейстоцена и голоцена.

Кожимский район находится в северной части Приполярного Урала на его западном склоне (бассейн р. Кожим). Золото встречается в аллювиальных отложениях многих водотоков (р. Балбанъю, Лимбекою, Пелингичей, Каталамбию, Сурасьрузьвож и др.). Преобладают частицы золота величиной 0.1–0.5 мм. Встречаются небольшие самородки. Форма золотин разнообразная: комковидная, пластинчатая, чешуйчатая, стержневидная, сложная. Степень их окатанности в основном слабая, отмечаются неокатанные частицы. Для большинства водотоков характерно золото с примесью Ag, содержание которого достигает 35 мас.% (руч. Сюрасьрузьвож). В золоте руч. Делягладь наряду с Ag присутствует Hg (до 6 мас.%), а в золоте руч. Южный — Cu (до 0.8 мас. %). Заметно выделяется золото из аллювиальных отложений ряда водотоков, берущих начало в водораздельной части хребта Малды Нырд и впадающих в р. Балбанью. Как показано ранее [8, 9] и подтверждается нашими исследованиями, вместе с обычным серебросодержащим золотом здесь отмечается золото с примесями Ag, Cu (до 2 мас.%) и Pd (до 1.2 мас.%). В сростках с золотом находятся фуксит и минералы палладия. Подобное золото обнаружено нами в шлиховых пробах аллювиальных отложений ручьев, впадающих в р. Балбанъю выше по течению от руч. Алькесвож (содержание Cu достигает 27.3, Pd — 5.6 мас. %), а также в одном из притоков верховьев р. Лимбекою на северо-западном склоне хребта Малдынырд (содержание Cu – до 0.8, Pd – до 3.5 мас. %). Пробность золота Кожимского района варьирует от 650 до 1000 ‰. В основном золото высокопробное и весьма высокопробное.

Пуйвинско-Маньинский район находится на восточном склоне Приполярного Урала и охватывает обширную территорию бассейнов рек Пуйва, Нярtаю, Манья, Хобею, Народа. Золото из шлиховых проб изученных участков этого района (руч. Сертынья, Хартес, Большая Полья, Лонга и др.) в основном мелкое. Форма частиц комковидная и пластинчатая с подчиненных количеством других морфологических типов. Степень окатанности слабая и средняя, встречаются неокатанные частицы. Из элементов-примесей в золоте устанавливается серебро, содержание которого обычно не превышает 10—15 мас. %, но в отдельных случаях достигает 25—40 мас. % (руч. Большая Полья, Лонгла, Хартес). Пробность золота варьирует от 530 до 1000 ‰. В основном оно высокопробное и весьма высокопробное. Золото с повышенным содержанием серебра можно отнести к высокосеребристому или электруму (руч. Большая Полья).

Большой интерес представляет одна из россыпей Хобеинского участка. В шлихах в ассоциации с золотом присутствуют галенит, пирит, сфалерит, пирротин, ферберит, касситерит, тетрадимит, итт-



Топоминералогическая схема россыпной золотоносности Приполярного Урала:
1 — ордовикские отложения: кожимская, салединская, обеизская свиты: известняки, серицит-хлорит-кварцевые сланцы, песчаники, кварцито-песчаники, гравелиты, конгломераты; 2 — рифей-вендские отложения: маньхобеинская, щокурьинская, пуйвинская, мороинская, саблегорская, лаптопайская свиты: гранат-мусковит-альбит-кварцевые, мусковит-хлорит-кварцевые, филлитовидные сланцы, прослои и линзы кварцитов, мраморов, кислые и основные эффузивы, туфы; 3 — нижнепротерозойский няртинский гнейсо-мигматитовый комплекс; 4 — риолиты кожимского комплекса; 5 — граниты кожимского и сальнеро-маньхамбовского комплексов; 6 — гранодиориты; 7 — габброиды; 8 — гранито-гнейсы николайшорского комплекса; геологические границы; 9–10 — основные дизъюнктивные нарушения; 11 — граница западного и восточного склонов Урала; 12 — россыпное золото с содержанием Ag до 10 мас.%; 13 — россыпное золото с содержанием Ag от 10 до 20 мас.%; 14 — россыпное золото с содержанием Ag более 20 мас.%; 15 — россыпное золото с примесью Cu; 16 — россыпное золото с примесью Pd; 17 — предполагаемая зона развития золото-сульфидной минерализации с висмутом, теллуром, самородным серебром; 18 — зона развития золото-фукситовой минерализации с платиноидами.

роколумбит, самородное серебро и др. В галените устанавливаются микровключения самородного висмута, в касситерите – включения золота, самородного висмута, точно не диагностированные соединения Ag и Ta. В самородном серебре присутствуют включения золота и соединения Bi и Te.

Величина частиц золота варьирует в широких пределах. Преобладает золото фракции 0.5–1 мм. Встречаются мелкие самородки. Форма золотин довольно разнообразная. Преобладает комковидное и пластинчатое золото, присутствуют частицы стержневидной, чешуйчатой и сложной формы. Единичные зерна имеют идиоморфную и гемидиоморфную (частично ограненную) форму. Окатанность золота средняя и слабая, присутствуют неокатанные частицы. Наблюдаются срастания частиц золота с тетрадимитом, кварцем, зернами состава Bi+Te (?) с преобладанием Bi. Химический состав золота непостоянен. Содержание Ag колеблется от 0.1 до 32.6 мас.%. В единичных золотинах вместе с Ag обнаруживается Hg (до 5 мас.%). Пробность золота составляет 674–998 ‰. Преобладает весьма высокопробное и высокопробное золото.

Хальмеръюский район находится в северной части Приполярного Урала на его восточном склоне и охватывает долину верховьев р. Хальмеръю. Золото в шлиховых пробах в основном мелкое, преобладают частицы величиной 0.1–0.5 мм, иногда отмечаются частицы размером до 2–3 мм. Практически все золотины имеют комковидную форму. Встречаются частицы сложной, гантелеобразной формы. Степень окатанности золотин преимущественно средняя. В небольшом количестве встречаются слабо окатанные и неокатанные частицы. Из элементов-примесей в золоте обнаруживается лишь Ag — до 9 мас. %. Пробность золота варьирует от 909 до 998‰. В основном оно относится к высокопробному и весьма высокопробному.

Золотоносные россыпи Приполярного Урала относятся к россыпям ближнего сноса, а некоторые из них находятся в непосредственной близости от коренных источников. На это, в частности, указывают преимущественно слабая окатанность частиц золота и отсутствие высокопробных кайм. По составу и содержанию элементов-примесей золото неоднородно (см. рисунок). На большей площади региона преобладает золото, в составе которого присутствует лишь Ag. Встречается золото, в котором наряду с Ag отмечаются примеси Cu, Hg (руч. Деля Гладь, Южный, Хобею и др.), Cu и Pd (руч. Алькесвож и др.).

Основными коренными источниками россыпного золота служат проявления золото-сульфидно-кварцевого или золото-сульфидного типов, для которых характерна ассоциация золота с пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом (в частности, проявления Синильга, Караванное, Сосновое и др.). Минеральный состав шлиховых проб Хобеинского участка свидетельствует о возможности нахождения здесь коренных золото-сульфидных проявлений с минералами висмута, теллура, самородным серебром. Палладистое золото в россыпях р. Балбанъю очевидно связано с коренными проявлениями золото-фукситового типа, локализованными в пределах хребта Малды Ныpд (проявления Чудное, Нестеровское). Наши находки золота с примесью палладия в аллювиальных отложениях в верховьях рек Балбанъю и Лимбекою указывают на продолжение зон развития золото-фукситовой минерализации к юго-западу от известных проявлений.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 27 (проект УрО РАН 12-П-5-1027), проектов 12-5-6-016-Арктика и РФФИ_север №13-05-98820.

Литература

1. *Акимов Л. В.* Золотоностные россыпи р. Кожим и опыт их отработки // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 56–60.

2. *Бойчевский Г. И.* Типоморфные особенности шлихового золота на Приполярном Урале // Разведка и охрана недр, 1988. № 4. С. 8–12.

3. *Водалазская В. П., Берлянд Н. Г., Котов К. Н., Шергина Ю. П., Мареичев А. М., Акимов Л. В.* Кожимская область тектоно-магматической активизации и ее золотоностность // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 16–28.

4. Геолого-геоморфологические основы поисков и прогнозирования россыпей на Урале. / *Акимов Л. В., Набровенков О. С., Риндзюнская Н. М., Андреичева Л. Н., Майорова Т. П., Ревердатто М. В., Иванов Н. М., Кавалершина Е. А., Недашковская Н. Н.* Сыктывкар, 1988. 112 с.

5. *Гранович И. Б., Тарбаев М. Б.* Минерально-сырьевая база золота Республики Коми и пути ее освоения // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 5–16.

6. *Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Майорова Т. П., Сокерин М. Ю., Чупров Г. В.* Благородные металлы западного склона севера Урала и Тимана / Сыктывкар: Геопринт, 2004. 35 с.

7. *Майорова Т.П.* Минералогия россыпного золота Тимано-Североуральской провинции. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 147 с.

8. *Малюгин А. А.* Типоморфизм россыпного золота и возможности его использования при поисках коренных источников. Автореферат, канд. дис. Свердловск, 1984. 17 с.

9. *Малюгин А. А., Вилисов В. А.* Арсеноантимониды палладия в россыпях зоны рифтогенеза Урала // Ежегодник Института геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1982. Вып.81. С. 87–88.

10. *Озеров В.С.* Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 28-38.

11. *Риндзюнская Н. М., Полякова Т. П., Акимова Р. С., Матвеева Е. В.* Самородки золота бассейна реки Кожим // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 60—66.

Минеральный состав хромовых руд Лагортинско-Кершорской площади на Полярном Урале

С. К.Кузнецов[1], Р. И.Шайбеков[1], М. М.Гайкович[2], Р. С.Ковалевич[3], М. В.Вокуев[3], С. С.Шевчук[1]

[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kuznetsov@geo.komisc.ru*

[2] ЗАО МИРЕКО, Сыктывкар; *mikeroro@mail.ru*

[3] СыктГУ, Сыктывкар; *geol@syktsu.ru*

Хромовые руды Полярного Урала связаны с находящимися здесь крупными ультрабазитовыми массивами Войкаросынинским, Райизским и Сыумкеуским. Эти массивы достаточно хорошо изучены как в геологическом отношении, так и в отношении хромитоносности [2, 7, 10, 11 и др.]. Имеется ряд работ, посвященных платинометальности ультрабазитов [1, 3–6, 8, 9 и др.]. Нами получены новые данные о вещественном составе хромовых руд Лагортинско-Кершорского района, находящегося в северной части Войкаросынинского массива и охватывающего площадь верховьев р. Лагорта-Ю.

Войкаросынинский массив протягивается вдоль восточного склона Полярного Урала на расстояние около 200 км при ширине до 18 км. С этим массивом связано более 200 хромитовых проявлений и точек минерализации. Данный массив обычно рассматривается как часть офиолитового аллахтона, надвинутого с востока на край Восточно-Европейской платформы.

Лагортинско-Кершорская площадь сложена интрузивными породами ультраосновного и основного состава (гарцбургиты, дуниты, вебстериты, габбро и др.), относящимися к райизско-войкарскому, кэршорскому, дзеляюскому и лагортаюскому комплексам. Местами они перекрыты рыхлыми отложениями кайнозойского возраста. Широко развиты пластовые тела и дайки плагиогранитов, альбититов, метадолеритов. Прослеживаются многочисленные разрывные нарушения, развитые в основном вдоль границ пород разного состава и возраста. Наиболее крупными из них является Главный уральский надвиг и серия подобных ему надвиговых структур северо-восточного простирания. Хорошо выражены более мелкие нарушения разной ориентировки.

В пределах Лагортинско-Кершорской площади выделяется ряд хромитоносных участков: Лагортинский, Кершорский, Егарт, Верхнелагортинский. Рудные тела мощностью до 15 м и протяженностью до 400 м локализованы в гарцбургитах и дунитах райизско-войкарского комплекса.

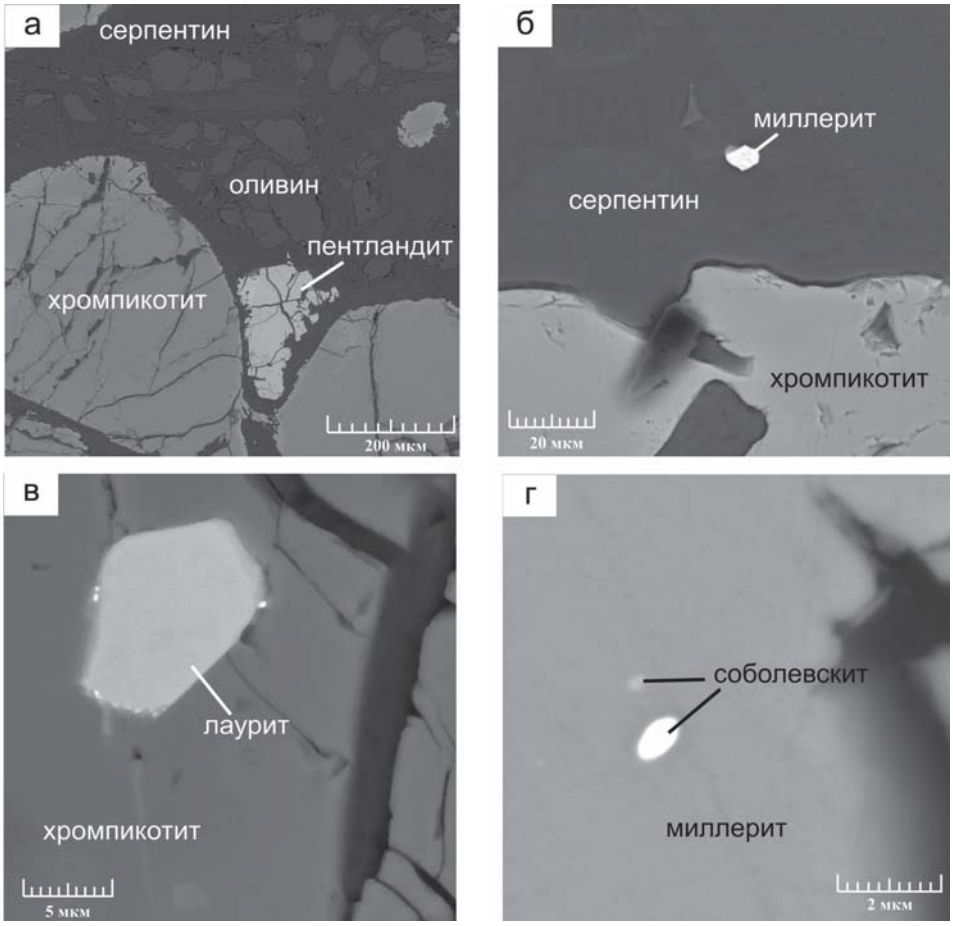
Хромовые руды делятся на вкрапленные и массивные. По данным химического анализа содержание Cr_2O_3 в рудах колеблется от 13.4 % (вкрапленные руды) до 45.8 % (массивные руды). Содержание Al_2O_3 составляет 6.2–17.2 %, Fe_2O_3+FeO — 12.1–21.3 %, MgO — 16.4–33.9 %. В соответствии с особенностями состава руд выделяются следующие их типы: глиноземистые, высокохромистые, высокохромистые и глиноземистые с повышенной железистостью.

Наряду с хромшпинелидами в рудах всегда в том или ином количестве присутствуют силикаты: оливин, серпентин, уваровит. Достаточно часто отмечаются магнетит, пентландит, халькопирит, миллерит. В ходе электронно-микроскопических и микрозондовых исследований обнаруживаются галенит, сфалерит, арсенопирит, минеральные фазы платиноидов и др.

Хромшпинелиды представлены хромпикотитом — алюминиево-магниево-железистой разновидностью. В массивных рудах хромпикотит составляет около 50 % объема, во вкрапленных – от 30 до 40 %. Величина зерен хромпикотита варьирует в широких пределах от десятых долей миллиметра до 3–5, иногда до 6–8 мм. Форма зерен изометричная, иногда округлая, границы обычно неровные, криволинейные. В массивных рудах зерна хромпикотита соприкасаются между собой, образуя сплошную массу. Иногда между ними имеются промежутки, в которых находятся оливин, серпентин. Серпентин часто развивается по трещинам в зернах хромпикотита. Во вкрапленных рудах зерна хромпикотита располагаются в оливин-серицитовой массе в виде единичных выделений или скоплений. Содержание Cr_2O_3 в хромпикотите колеблется от 37 до 64 мас. %. В небольшом количестве присутствуют примеси титана и ванадия.

Следует заметить, что зерна хромпикотита по краям и вдоль трещин часто заметно изменены, что внешне выражается в развитии мелких каверн. По химическому составу зоны изменения отличаются повышенным содержанием Cr_2O_3, Fe_2O_3+FeO и значительно более низким содержанием Al_2O_3. Иногда при переходе от неизмененных к измененным участкам отмечается возрастание содержания TiO_2 и V_2O_5.

Магнетит встречается в виде мелких изометричных и неправильной формы зерен, находящихся в серпентине, оливине, пироксене. Обычно они



Пентландит (а), миллерит (б), и минералы платиновых металлов (в, г) в хромовых рудах Войкаросынинского массива.

очень мелкие (сотые доли миллиметра), но иногда величина отдельных зерен достигает 0.2–0.4 мм.

Пентландит отмечается в виде зерен, величина которых достигает 0.2 мм (см. рисунок). Обычно они находятся в участках серпентинизации оливина и их форма во многом определяется формой пространства между зернами хромпикотита и оливина. В одном случае пентландит наблюдался нами в виде мельчайших частиц в трещинах и кавернах магнетита. В составе пентландита обнаруживается Co, содержание которого достигает 6.6 мас. %.

Миллерит наблюдается в виде мелких, часто многочисленных зерен в серпентине. Величина таких зерен составляет 0.5–2 мкм. В отдельных случаях величина зерен миллерита достигает 20 мкм. Иногда выделения миллерита отмечаются в зонах изменения хромпикотита. Встречаются зерна, представляющие собой срастания миллерита и пентландита.

Арсенопирит обнаружен в виде зерен размером до 4 мкм в серпентинитовой массе вблизи хромпикотита. *Халькопирит* встречается изредка в виде единичных мелких выделений в серицит-оливиновой массе, реже в хромпикотите в трещинах и кавернах. Величина зерен халькопирита колеблется от 0.001 до 0.01 мм, отдельные зерна достигают размера 0.05–0.1 мм. Состав халькопирита близок к стехиометричному. *Ковеллин* развивается по халькопириту и образует выделения неправильной формы величиной от 0.1 до 10 мкм.

Галенит представлен ксеноморфными зернами неправильной формы величиной от 0.5 до 2 мкм, находящимися в хромпикотите. В отдельных случаях в галените отмечается Sb до 34 мас. %. *Сфалерит* в виде удлиненных или относительно изометричных частиц величиной до 3 мкм выполняет трещины и каверны в хромпикотите. Из примесей в нем присутствует Cd до 1 мас.%.

Купроаурид установлен в виде включений величиной от 0.5 до 20 мкм в краевых частях и кавернах хромпикотита Кершорского и Верхнелагортинского участков.

Чрезвычайно интересным является присутствие в хромитовых рудах минералов рутения, осмия, иридия и палладия. *Лаурит* (RuS_2) обнаружен в хромпикотите в виде единичных включений изометричной формы величиной до 10 мкм (рис. 1). Наряду с Ru в лаурите всегда присутствуют Os и Ir. Вместе с лауритом обнаружены мельчайшие зерна приблизительно того же состава, но с преобладанием Os (до 47.5 мас. %), близкие к *эрликманиту* (OsS_2). Как известно, сульфиды Ru и Os, образующие ряд

лаурит-эрликманит, являются наиболее распространенными из минералов платиновых металлов в хромитовых рудах [1,3–5 и др.].

Минералы палладия обнаружены нами в хромовых рудах Кершорского участка и представлены мельчайшими включениями в миллерите (рис. 1). Их величина составляет 0.2–5 мкм. По составу они отвечают *соболевскиту* Pd(Bi,As), *потариту* PdHg. В некоторых субмикронных зернах в качестве основных компонентов фиксируются Pd, Pb и Hg. Анализы пересчитываются на формулы, которые приблизительно соответствуют *звягинцевиту* – Pd_3Pb, $(Pd,Hg)_3Pb$ или, в меньшей степени, *плюмбопалладиниту* – Pd_3Pb_2.

В виде единичных субмикронных выделений в хромовых рудах устанавливаются минеральные фазы по составу близкие *к джериту* ($Cu_{1,57}S$), *спионкопиту* ($(Cu_{1,33}Fe_{0,14})_{1,47}S$), *анилиту* ($Cu_{1,74}S$), *хизлевудиту* ($(Ni_{2,8}Fe_{0,05})_{2,85}S_2$), *дигениту* ($Cu_{1,79}S$), а также *серебро, цинк, медь, железо, никель*. Точная диагностика этих фаз проблематична, кроме того, некоторые из них могут иметь техногенное происхождение.

К наиболее ранним минералам хромовых руд относятся хромпикотит, магнетит и, возможно, минералы осмия, иридия и рутения, кристаллизация которых происходила на магматическом этапе рудообразования. Затем, вероятно с началом серпентинизации вмещающих пород вследствие проявления флюидных процессов, началось отложение миллерита, пентландита, халькопирита и других минералов. Эти же процессы вызвали изменение хромпикотита, выразившееся в понижении содержания в нем алюминия и возрастании содержания железа. Минералы палладия, купроаурид соответствуют поздним этапам гидротермальной деятельности. Лагортинско-Кершорская площадь и другие районы Войкаросынинского массива заслуживают внимания не только в отношении хромитов, но и в отношении золото-платиноидной минерализации, которая может быть наложена как на хромовые руды, так и на породы.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 27 (12-П-5-1027), программы УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, проекта Арктика № 12-5-6-016, грант РФФИ р_север_а № 13-05-98819.

Литература

1. *Аникина Е. В.* Платиноиды в хромитовых рудах Полярного Урала / ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1995. 27 с.

2. *Вахрушева Н. В.* Метаморфизм хромитоносных гипербазитов Полярного Урала. Автореферат дис. на соиск. уч. степ. к.г.-м.н. Екатеринбург, 1996. 24 с.

3. *Волченко Ю. А.* Парагенезисы платиноидов в хромитовых рудах Урала // Петрология и рудообразование: Информ. материалы. Свердловск, 1986. С. 56–63.

4. *Волченко Ю.А.* Геохимия и минералогия платиноидов и золота в гипербазитах и хромитовых рудах массива Рай-Из // Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. УрНЦ АН СССР. Свердловск, 1990. С. 195-206.

5. *Гурская Л. И., Смелова Л. В., Колбанцев Л. Р. и др.* Платиноиды хромитоносных массивов Полярного Урала. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2004. 306 с.

6. *Кузнецов С. К., Онищенко С. А., Котельников В.Г. Филиппов В.Н.* Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Полярного Урала // Доклады РАН, 2007. Т. 414. № 1. С. 67—70.

7. *Макеев А. Б., Перевозчиков Б. В., Афанасьев А.К.* Хромитоносность Полярного Урала. Сыктывкар, 1985. 152 с.

8. *Макеев А. Б.* Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. С.-Петербург, Наука, 1992. 197 с.

9. *Пыстин А. М., Потапов И. Л., Пыстина Ю. И. и др.* Малосульфидное платинометальное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург, УрО РАН, 2011. 152 с.

10. *Савельев А. А., Савельева Г. Н.* Хромиты в структуре офиолитовых ультрабазитов Урала // Геотектоника. 1991. № 3. С. 47–58.

11. *Савельев А. А., Савельева Г. Н.* Офиолиты Войкаросынинского массива (Полярный Урал) // Геотектоника. 1977. № 6. С. 46–50.

Физико-химические преобразования вещественного состава россыпей золота в зоне гипергенеза

И. В. Кузнецова, Л. И. Козак
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *kuzia67@mail.ru*

Одним из источников золота многих россыпей Приамурья являются отложения золотоносных кор выветривания. Несмотря на недостаточную изученность масштабов распространения кор выветривания в регионе, установлено, что на некоторых золотоносных объектах они служат непосредственным материалом для отработки.

Так на старательском полигоне вблизи бывшего поселка Веселый (Нижнеселемджинский золотоносный узел — НЗУ) отрабатывается не аллювиальная россыпь, а кора выветривания по коренному месторождению. Размыв верхней части коры выветривания приводил к обогащению россыпи. Выходы глинистого структурного элювия наиболее широко проявлены в россыпи руч. Веселый. Установленная мощность рыхлой глинистой массы 15 м, на глубине в золотоносном пласте сохранились реликты сланцевых структур первичных пород. Содержание золота с глубиной резко падает до непромышленного. Непосредственно на полигоне обломки дезинтегрированных кварцевых жил залегают в полностью разложенных вмещающих породах, которые состояли, судя по остаткам, из амфибол- и хлорит-серицит-кварцевых сланцев. Жилы, имели разную ориентировку, но укладывались в широтную полосу вдоль руч. Веселого. Выветрелые породы в зонах дезинтеграции, гидратации и начального гидролиза сохраняют текстурно-структурные особенности исходного субстрата, выше — не сохраняют.

Источниками россыпного золота являются продукты химического выветривания коренных пород, в том числе и с относительно невысокими содержаниями в них металла. В обломочном кварце установлено содержание золота от 0.07 до 180 г/т. Глины из коры выветривания различны по составу, наиболее богатыми являются каолинит-хлорит-серицитовые зоны (содержание Au в продуктивном горизонте до 3.3 г/т). Они отличаются ограниченным развитием в цоколе профиля и наличием стяжений золотоносных железомарганцевых оксигидроксидов (с содержанием Au — 5.2 г/т и Ag — 3.9 г/т). Среднее содержание золота во вмещающих породах — углеродистых сланцах верхнего протерозоя (?) 0.05–0.35 г/т. Механизм концентрирования золота в россыпи заключается в размыве рыхлых золотосодержащих отложений кор выветривания водотоками, сопровождающемся дифференциацией размываемого материала по плотности. Латеральная транспортировка золота в химических корах выветривания почти не осуществляется, но происходит его гравитационная просадка от верхних зон к нижним, при этом осуществляется его трансформация [1]. По существу старатели ведут селективную отработку золоторудных зон (обломки разрушенных кварцевых жил и неизмененных вмещающих пород), углубляясь в элювий на 5 м траншеями.

В результате эрозии палеозойских гранитов и золотоносных метасоматитов в россыпях наряду с благородным металлом в значительных количествах накапливаются железосодержащие акцессорные минералы гранитоидов (ильменит, магнетит, мартит, гематит и др.), в меньшей степени встречаются касситерит, монацит, циркон, сфен и гранат, наличие которых отмечается в микроклинизированных гранитах. В некоторых россыпях, размывающих рудопроявления свинца, наличествует большое содержание галенита. Средний минералогический состав продуктивного пласта россыпей следующий (% от массы): минералы глины от 19 до 41; кварц с полевыми шпатами от 24 до 68; рудные минералы в сумме составляют от долей процента до 3. Для россыпей НЗУ характерен значительный разброс выхода тяжелого шлиха, который составляет от 0.2 до 9 кг/м^3 промытой горной массы. Наиболее распространенными минералами являются циркон, сфен и ильменит, встречающиеся почти во всех шлихах от единичных зерен до 0.5–2 кг/м^3 промытой породы. Из рудных минералов встречаются золото, касситерит, галенит, шеелит, монацит. Содержание золота по россыпям НЗУ в среднем колеблется от 50–200 мг/м^3 продуктивного пласта. Кроме свободного золота присутствует золото, связанное (не высвобожденное) в различных минералах, в том числе и в гидрооксидах железа [2]. Основной минеральный состав россыпи ручья Веселый представлен в таблице.

На сегодняшний день практически все россыпи НЗУ уже отработаны и перешли в разряд техногенных.

Поверхность техногенных месторождений представляет собой участки отвалов вскрышных пород, гале-эфельных отвалов и накопления илов бывших илоотстойников.

При формировании техногенных россыпных месторождений наблюдаются геологические процессы, связанные с гипергенным изменением состава пород, выведенных на дневную поверхность, их водным преобразованием, новыми параметрами давления и температур. При этом изменяются окис-

Изменение состава тяжелой фракции шлиха россыпи руч. Веселый в процессе формирования техногенной россыпи

Ключ Веселый		
минералы	первичная россыпь	техногеная россыпь
ильменит	42.86%	46.58%
мартит	10.65%	зн.
гематит	6.26%	зн
лимонит	5.42%	зн.
пирит	2.27%	зн
магнетит	3.23%	1.26%
сидерит	зн.	0.22%
шарики Fe	зн.	4.14%
конгломерат окислов Fe	0.31%	7.98%
галенит	15.82%	4.86%
самородный свинец	зн.	16.11%
циркон	4.21%	4.86%
монацит	1.38%	9.71%
рутил	2.73%	0.88%
гранат	2.72%	1.99%
танталониобаты	1.58%	зн
касситерит	0.53%	0.88%
окислы Mn	0.03%	зн
амальгама золота	зн.	0.53%

лительно-восстановительные и другие физико-химические условия среды. То есть техногенез [3, 4] рассматривается как сжатый во времени и локализованный в пространстве гипергенез, проявляющийся в результате преобразования перемещенных пород в новые условия среды, выражающийся в изменении их строения и состава, а также преобразовании полезных компонентов [5].

В россыпи руч. Веселый в процессе формирования техногенной россыпи наблюдается изменение процентного соотношения основных минералов в тяжелой фракции шлиха. Увеличивается количество самородного Pb до 16 % с одновременным уменьшением галенита до 5 %. Выявлено до 12 % металлического Fe и окислов железа. Уменьшилось количество магнетита, не обнаружены гематит, пирит и лимонит. Появляется амальгама золота (до 0.53 %) (таблица).

Самородный свинец образует выделения, в основном сфероидной формы. Низкие содержания в его составе сурьмы — 0.3 % и мышьяка — 100 г/т и высокие содержания золота (140 г/т), серебра (50 г/т), железа (0.15 %), меди (850 г/т), ртути (300 г/т) и других примесей указывают на то, что он является продуктом восстановления галенита, а не свинцовой дробью.

Локальное действие окислительно-восстановительных процессов в окружающей среде (заболоченность местности, повышенная обводненность, недостаток кислорода и резкие перепады температур) обуславливает их восстановительные свойства. Что приводит к изменению минерального состава рассматриваемых техногенных россыпей, трансформации части минералов железа (гематита, мартита, лимонита, пирита, магнетита) и свинца (галенита) вплоть до полного их разрушения с частичным восстановлением до металла [6, 7]. При этом происходит высвобождение, вынос и переотложение закапсулированного в них золота [8].

Литература

1. *Алешин Б.М., Иванов Ю.К., Ковальчук А.И., Коротеев В.А., Прокин В.А.* Месторождения полезных ископаемых Урала. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 1999. 184 с.

2. *Кузнецова И.В.* Геология, тонкодисперсное и наноразмерное золото в минералах россыпей Нижнеселемджинского узла (Приамурье): автореферат дисс. канд. геол.-мин. наук. - Красноярск, 2011. - 21с.

3. *Ферсман А. Е.* Геохимия. Л., 1934. Т. 2. 232 с.

4. *Шило Н. А.* Учение о россыпях. — М.: Издательство Академии горных наук, 2000. — 632 с.

5. *Наумов В. А., Наумова О. Б.* О направленном формировании месторождений на примере техногенных россыпей золота // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. Тула: Изд-во ТулГУ, 2010. Вып. 1. С. 282–287.

6. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия // М.: Изд-во «Мир», 1968. 367 с.

7. *Кузнецова И.В., Моисеенко В.Г.* Поведение золота и свинца в зоне гипергенеза // Руды и металлы, 2011. № 2. С. 24–27.

8. *Кузнецова И. В., Сафронов П. П., Макеева Т. Б.* Минералы-концентраторы золота в техногенных россыпях Приамурья // Минералогические перспективы—2011: Тезисы международного семинара. Сыктывкар Республика Коми, Россия. 17–20 мая, 2011. С. 330–332.

Минералогия первичных и окисленных руд Бобриковского золото-полиметаллического месторождения в Донбассе

М. В. Курило

ННПМ АН Украины, Киев; *kurilo@univ.kiev.ua*

Бобриковское золото-полиметаллическое месторождение приурочено к одноименной складке второго порядка в сводовой части главной антиклинали Донбасса, которая сложена подугленосной флишоидной формацией нижнего, и частично, среднего карбона (свиты C_1^4 — C_5, C_2^0). Жильное и прожилково-вкрапленное оруденение локализовано в границах повышенной трещиноватости песчано-глинистых углеродистых пород южного крыла антиклинали и ее юго-западной периклинали и образует два рудных яруса: верхний до 570–600 м и нижний. Оруденение прослеживается на площади 17.5 тис.м^2 и на глубину более 3 км.

На месторождении руды представлены двумя типами: первичные и окисленные.

Первичные руды Бобриковского месторождения — это жильно-прожилково-вкрапленные образования золото-сульфидно-карбонат-кварцевого состава с разнообразными текстурными особенностями (вкрапленные, полосчатые, пятнистые, массивные, катакластические, брекчиевидные). Выделяются четыре минеральные ассоциации, отличающиеся минералогическим составом, условиями образования и содержанием золота.

I — кварц-пирит-арсенопирит-сидеритовая ассоциация, куда входят также анкерит, апатит, темно-бурый, почти черный сфалерит, халькопирит и галенит. Температура образования 300–400 °С, давление — до 200 МПа. Содержание золота в пирите и арсенопирите — 0.10–10.0 г/т.

II — кварц-полиметаллическая ассоциация, которая состоит из кварца, анкерита, красно-бурого сфалерита, арсенопирита, галенита, тетраэдрита, бурнонита, самородного золота, пирротина. Температура образования 300–250 °С, давление — до 100–170 МПа. Содержание золота в пирите 10–50 г/т.

III — сульфосольно-полиметаллическая ассоциация с тетраэдритом, бурнонитом, буланжеритом, медово-желтым сфалеритом, галенитом, золотом, герсдорфитом и фрейбергитом. Температура образоавния 200 °С, давление — 80–100 МПа.

IV — безрудная ассоциация с кварцем, кальцитом, рипидолитом и ректоритом — образовалась при температурах 200–150 °С и давлении 50–80 МПа.

В первой ассоциации золотоносными являются пирит и арсенопирит. В полиметаллическом парагенезисе встречаются мелкие (до 0.2 мм) выделения самородного золота; у сульфосольной — золото более крупное (до 2 мм) и приурочено к контактам зерен пирита и галенита. Наиболее тесная парагенетическая связь установлена золота с галенитом, для других минералов золото вторичное, наложенное. Пробность золота 500–960, характерно высокое содержание ртути (до 5 %).

Первичные руды Бобриковского месторождения относятся к золото-мышьяково-полиметаллического типа золото-сульфидной формации в черно-сланцевых толщах.

Окисленные руды Бобриковского месторождения развиты до глубины 50 м и представляют собой своеобразное «корыто» меридионального направления согласно штокверку первичных руд. Согласно глубине и характеру выветривания пород выделяются три интервала: I — красноцветный мощностью 5–15 м, II — «белые породы» (5–10 м), III — пестроцветы (10–20 м).

Типичные минералы зоны окисления — гидрогетит, гидрогематит, скородит, церуссит, англезит, ярозит, реже малахит, азурит, халькозин, псиломелан. Встречаются редкие минералы — бедантит, миметезит, пироморфит.

По минералогическому составу выделяются два типа окисленных руд: охровые («бурые») и кварц-англезитовые («зеленые»).

Наибольшее развитие получили охровые образования, которые сложены кварцем и железистыми охрами различных оттенков (бурые, желтые, белые и другие). Это пористые, ячеистые кавернозные

ные руды, которые образованы окислением и выщелачиванием сульфидов и карбонатов кварц-сульфидных жил. Кварц-англезитовые («зеленые») руды представлены кварцем, скородитом и англезитом брекчиевидной массивной и коломорфной структуры. Наблюдается интенсивная трещиноватость особенно в кварце, где трещины выполнены скородитом. Содержание золота в этих рудах до 20 г/т.

В зоне окисления золото самородное размерами от 0.3 до 1 мм. По вещественному составу и технологически особенностям окисленные руды Бобриковского месторождения относятся к промышленно-технологическому типу окисленных золото-мышьяково-содержащих руд.

В настоящее время зона окисления Бобриковского месторождения интенсивно разрабатывается частным предприятием «Донецкий кряж».

Сравнение хлорита из коры выветривания кимберлитов и перекрывающих осадочных отложений Якутской алмазоносной провинции (по данным рентгенографического анализа)

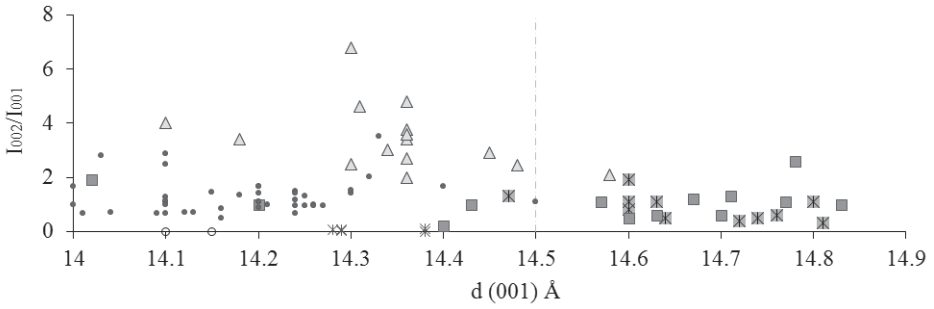
Л. В. Лисковая

НИГП АК АЛРОСА, Мирный; *liskovayalv@alrosa.ru*

Возможность использования хлорита при поисках кимберлитов обсуждалась давно [1]. Минерал может быть использован на стадии локального поиска кимберлитов, как дополнительный индикатор ореолов рассеяния переотложенного кимберлитового материала ближнего сноса [2]. При этом важно найти отличительные черты хлорита из кимберлитов и их коры выветривания от таковых из перекрывающих осадочных отложений. Данная работа выполнена в целях анализа возможностей рентгенографического метода для решения этой проблемы.

Исследования выполнены с использованием дифрактометров ARLX'TRA (Thermo, Швейцария) и D/MAX-2400 (Rigaku, Япония).

При изучении хлоритов нами рассматривались две группы, в соответствии с агрегатным состоянием: первая — хлорит, замещающий флогопит, вторая — хлорит связующей массы кимберлитов и цемента перекрывающих пород. В первой группе изучены хлоритизированные флогопиты из кимберлитов трубок Ирелякская и Юбилейная, коры выветривания кимберлитов трубок Нюрбинская и Ботуобинская осадочных верхнепалеозойских отложений Чернышевской площади. Во второй группе изучены хлориты связующей массы коры выветривания кимберлитов трубок Нюрбинская и Ботуобинская и цемента перекрывающихих пород, находящихся на территории Накынского кимберлитового поля.



△ хлоритизированные флогопиты верхнепалеозойских отложений (Чернышевская площадь)

✱ хлоритизированные флогопиты коры выветривания кимберлитов (трубки Нюрбинская, Ботуобинская)

✳ хлоритизированные флогопиты из кимберлитов (трубки Ирелякская, Юбилейная)

■ хлориты цемента коры выветривания (трубки Нюрбинская, Ботуобинская)

• эталонные хлориты (база PDF-4)

○ эталоные обезвоженные хлориты (база PDF-4)

Рис. 1. Соотношение интенсивностей I_{002}/I_{001} и межплоскостное расстояние d(001) хлоритов разного способа образования

Рассматривались следующие рентгенографические параметры хлорита: 1)поведение при насыщении глицерином и прокаливании, выполненные для точной диагностики минерала, 2) межплоскостные расстояния d(001) и d(060), зависящиеот химических и структурных особенностей хлорита [3, 4], 3) отношение интенсивностей базальных рефлексов 002 и 001 — I_{002}/I_{001}для полуколичественной оценки Mg-Fe состава октаэдрического слоя хлорита [4, 5].

По параметрам d(001) и I_{002}/I_{001}, представленным на диаграмме (рис. 1) хлорит, связанный с кимберлитовыми породами имеет такие отличительные особенности, как существенно-магнезиальный состав и нехарактерно повышенные величины d(001). Для сравнения на диаграмме приведены параметры эталонных хлоритов базы PDF-4, из которых видно, что для минерала свойственен довольно большой разброс по d(001) — от 13.1 до 14.5 Е при среднем значении 14.16 Е. По отношению к ним большинство хлоритов принадлежащих коре выветривания трубок Нюрбинская и Ботуобинская образованных, как по флогопиту, так и по связующей массе, имеют повышенные d(001)>14.5 Е, что отличает их также и от хлоритов замещающих флогопит из верхнепалеозойских отложений Чернышевской площади. Последние по d(001) соответствуют эталонным хлоритам и имеют более железистый состав по сравнению кимберлитовыми.

Нехарактерно увеличенные межплоскостные расстояния d(001), зафиксированные у хлорита из коры выветривания кимберлитов могут быть обусловлены ослаблением гидроксильных связей или электростатических сил, соединяющих тальковые и бруситовые слои, вызванные вакансиями и неравномерным распределением тетраэдрических и октаэдрических катионов.

В перекрывающих породах Накынского кимберлитового поля хлорит встречается в связующей массе дьяхтярской и укугутской свит. Хлорит приурочен к тектоническим нарушениям, осложненным магматическими телами основного состава. Минерал ассоциирует с каолинит-смектитовым смешаннослойным образованием, поэтому не представляется возможным оценить величину I_{002}/I_{001}. В данном случае для сравнения хлоритов использованы межплоскостные расстояния d(001) и d(060), величины которых приведены на рисунке 2. На полученной диаграмме хлориты из цемента коры выветривания кимберлитов трубок Нюрбинская и Ботуобинская и перекрывающих пород Накынского кимберлитового поля занимают разные области. Так, хлорит, связанный с кимберлитами — ультраосновной породой, имеет триоктаэдрический состав и d(060) >1.53 Е, а хлорит цемента дьяхтярской и укугутской свит, связанный с преобразованиями пород основного состава — диоктаэдрический состав и d(060) <1.49 Е. Кроме того, как показано выше, величина d(001) хлорита коры выветривания кимберлитов имеет величины d(001), превышающие 14.57 Е. Данная диаграмма может быть полезна при анализе возможной связи хлорита с ультраосновными породами. Например, помещенный на данную диаграмму хлорит из карста вблизи тела Майское попадает в область кимберлитовых хлоритов, в отличие от такового, образовавшегося в осадочных породах.

Примечательным представляется то, что впервые в кимберлитах обнаружены хлориты, имеющие нехарактерное для минерала распределение интенсивностей. Данные хлориты зафиксированы в основной массе кимберлитов трубок Ирелляхская и Юбилейная, где они представляют собой продукт замещения по флогопиту. От обычных хлоритов

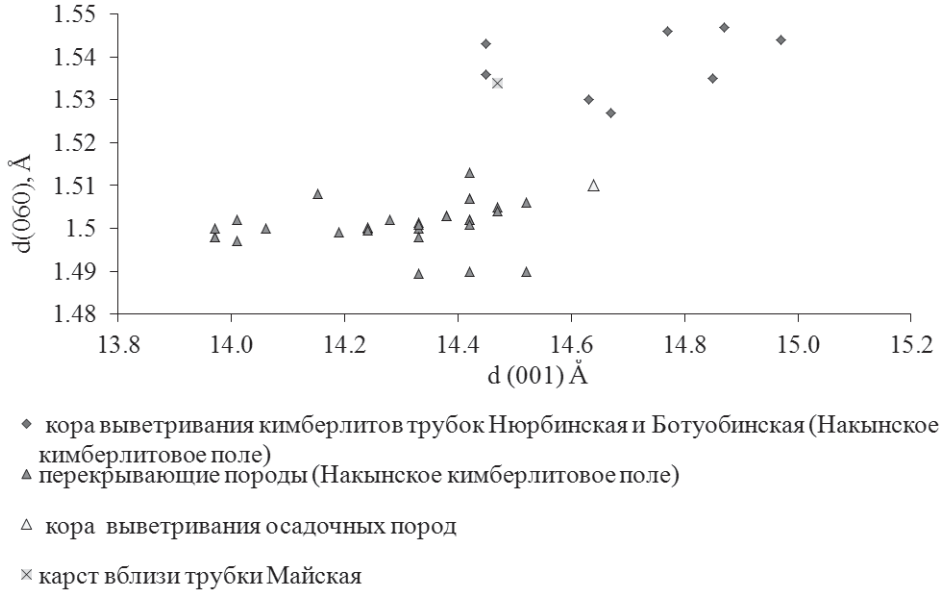


Рис. 2. Сравнение хлоритов коры выветривания кимберлитов и перекрывающих пород Накынского кимберлитового поля по межплоскостным расстояниям d(060) и d(001)

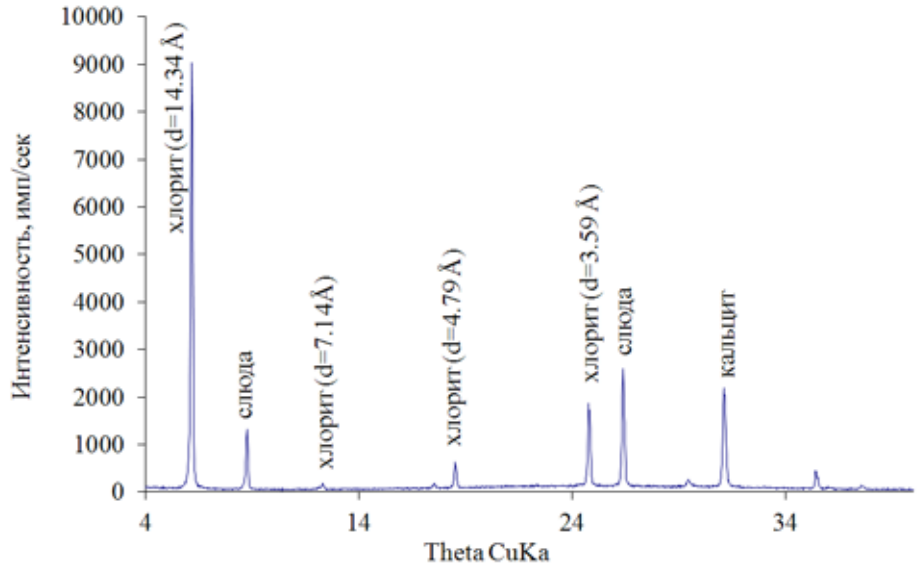


Рис. 3. Дифракционная картина хлорита, замещающего флогопит из кимберлитов трубки Ireляхская (скважина I5, глубина 182.5 м)

данные индивиды отличается существенно завышенной интенсивностью первого порядка отражения 14.34 Е (рис. 3). По распределению интенсивностей они подобны дегидратированным хлоритам (рис. 1), имеющим дефицит групп ОН (база данных PDF-4, карточки 01-089-6454 и 01-089-6455). Вероятно, изученные хлориты из кимберлитов могут представлять собой начальную стадию метасоматического преобразования флогопита. При этом, вероятно, может иметь место дефицит бруситовых слоев и неравномерное чередование их с триоктаэдрическими слоями.

Таким образом, выполненные рентгенографические исследования позволили выявить различие хлоритов из коры выветривания кимберлитов от таковых из перекрывающих осадочных отложений с помощью таких параметров, как межплоскостные расстояния d(001), d(060) и соотношение интенсивностей первого и второго порядка отражения, зависящих от химических и структурных особенностей минерала. Хлорит из кимберлитов и коры выветривания характеризуется завышенными межплоскостными расстояниями d(001)>1.45 Е, триоктаэдрическим типом и существенно-магнезиальным составом.

Литература

1. *Зинчук Н. Н. , Харькив А. Д., Афанасьев В. П.* Использование вторичных минералов кимберлитов при поисках алмазов // Геохимия и рудообразование, 1980. № 8. С. 78–87

2. *Подчасов В.М., Минорин В.Е., Богатых И.Я. и др.* Геология, прогнозирование, методика поисков и разведки коренных месторождений алмазов. Книга 1. Коренные месторождения // Якутск: ЯГ ФУ Издательство СО РАН 2004. 548 с.

3. Минералы (справочник). М.: Наука, АН СССР, 1992. Т. IV. 598 с.

4. Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы // в сб. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. С. 70–163.

5. Полуколичественное рентгенодифракционное определение минералов глин (слоистых силикатов). М: ВИМС, 1984. 25 с.

Лунные хромшпинелиды из реголита станций Луна-16, -20, -24

А. Б. Макеев
ИГЕМ РАН, Москва; *abmakeev@igem.ru*

Исследователи лунных шпинелей и хромшпинелидов испытывают трудности при отображении состава лунных фаз шпинелидов на номенклатурных диаграммах [4–6], поскольку в этих фазах наблюдается явный дефицит ионов в октаэдрических позициях. До сих пор не разработана единая номенклатура лунных хромшпинелидов.

Места посадок советских автоматических станций расположены в восточной части экваториальной области видимой части Луны (и представляют собой профиль море-континент-море): Луна-16 — морская область, море Изобилия; Луна-20 — континентальная горная область; Луна-24 — морская область, море Кризисов. В лунном реголите морских областей наиболее широко распространены обломки оливиновых базальтов, а в континентальной области — анортозиты, габбро и троктолиты. Какие особенности распространения имеют разновидности шпинелидов в областях море-континент?

Исследования состава и морфологии выделений хромшпинелидов в обломках пород лунного реголита, доставленного автоматическими станциями (Луна-16, 20, 24) проведены в ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащенном пятью волновыми и одним энерго-дисперсионным спектрометрами. Они показали, что акцессорные шпинелиды часто встречаются в обломках лунных пород, в виде изометричных выделений и кристаллов размером 20–100 мкм (рис. 1). Важной особенностью лунных минералов является отсутствие окисной (трехвалентной) формы железа, что доказывается ЯГР спектроскопией [1].

Известен факт обращенности части двухвалентного железа в земных хромшпинелидах, доказательством служат рентгеноструктурные и ЯГР исследования [2, 3], при этом двухвалентное железо может находиться как в октаэдрах, так и в тетраэдрах. Это же в полное мере (в восстановительных условиях при дефиците кислорода) происходит и в лунных шпинелидах, при этом обращенное двухвалентное железо заполняет октаэдрические позиции вместе с алюминием и титаном. Предлагается использовать расчеты кристаллохимических коэффициентов лунных хромшпинелидов так же как земных по обычному алгоритму, отображая результаты на развертке треугольной призмы [2], заменяя (в производимых расчетах) трехвалентное железо на обращенное (двухвалентное в октаэдрах). Пересчитанные результаты проведенных в ИГЕМ анализов шпинелидов и данных из обобщающей монографии Дж. Фрондел [6], где собраны результаты исследований образцов пород и грунта экспедиций Апполон-11–17, представлены на рис. 2.

По нашим и литературным данным [4–6] в лунном реголите наиболее часто встречаются высокотитанистые разности хромшпинелидов — ферро алюмохромиты и ферро субтитаносубалюмохромиты, часть анализов из проанализированных выделений и их пересчеты приведены в таблице. Такие разновидности хромшпинелидов встречаются на Земле в древних архейских и протерозойских расслоенных ультрабазитовых массивах [2]. Широкое распространение получили хромистые ульвошпинели, собственно ульвошпинели и глиноземистые шпинели. Лунные шпинели по составу железистые и относятся к средней части ряда плеонаст — герцинит. В лунном реголите отсутствуют высокохромистые

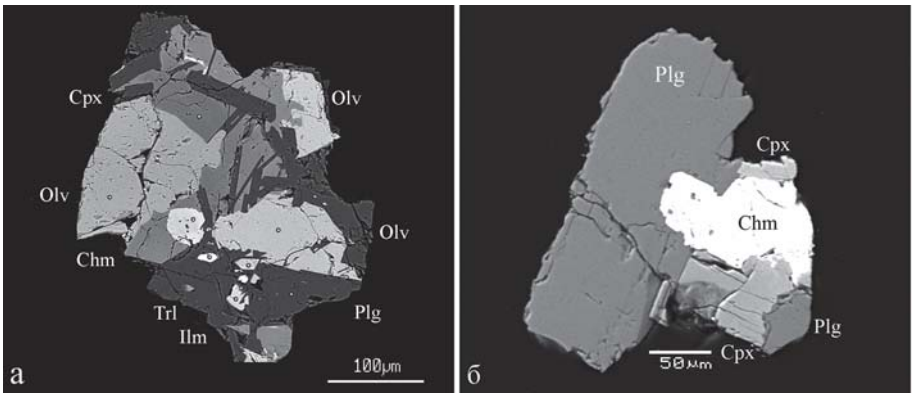


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц: *а* — оливинового базальта с микрозернистой структурой (Луна-24), *б* — микрогаббро (Луна-20). Условные обозначения: Chm — ферроалюмохромит, Cpx — клинопироксен, Ilm — ильменит, Olv — оливин (гортонолит и фаялит), Plg — анортит, Trl — троилит

Химический состав (мас.%) и кристаллохимические коэффициенты лунных хромшпинелидов

Оксиды	Луна-24											Луна-20			
№№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cr_2O_3	43.56	41.50	41.50	44.01	42.72	40.83	45.04	44.90	43.33	40.90	41.21	44.76	41.13	41.71	43.68
Al_2O_3	14.47	16.64	15.12	17.10	13.12	15.64	17.64	17.68	17.09	11.35	12.95	10.67	18.93	16.76	15.29
TiO_2	2.09	2.18	2.40	1.22	3.14	2.75	1.27	1.24	1.28	6.59	4.69	2.02	1.39	1.58	2.30
V_2O_3		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.68	0.59	1.19	0.87
$FeO_{обр}$	6.54	6.95	6.89	5.27	6.86	6.86	4.52	4.51	5.51	7.06	7.85	11.39	5.24	5.78	5.08
FeO	30.29	27.80	32.16	27.25	32.56	31.27	24.61	25.00	28.38	30.93	29.27	23.58	27.03	28.58	27.86
MnO	0.14	0.20	0.12	0.14	0.10	0.16	0.08	0.11	0.11	0.17	0.13	0.00	0.41	0.39	0.29
MgO	2.91	4.73	1.82	5.01	1.51	2.50	6.84	6.56	4.30	2.99	3.91	6.90	5.00	3.89	4.27
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.72	99.88	99.64
Cr^{3+}	9.251	8.614	8.834	9.163	9.142	8.607	9.232	9.222	9.065	8.490	8.573	9.434	8.493	8.758	9.148
Al^{3+}	4.580	5.147	4.797	5.305	4.183	4.913	5.389	5.411	5.327	3.512	4.015	3.351	5.825	5.244	4.772
Ti^{4+}	0.845	0.863	0.971	0.485	1.277	1.102	0.494	0.483	0.509	2.602	1.857	0.808	0.547	0.632	0.914
V^{5+}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.120	0.101	0.209	0.152
$Fe^{2+}{}_{обр}$	1.323	1.374	1.396	1.045	1.397	1.376	0.882	0.881	1.097	1.395	1.554	2.285	1.031	1.156	1.012
Fe^{2+}	6.804	6.105	7.242	6.002	7.369	6.972	5.336	5.432	6.278	6.791	6.440	5.258	5.905	6.347	6.172
Mn^{2+}	0.031	0.044	0.027	0.030	0.023	0.035	0.018	0.025	0.025	0.038	0.028	0.000	0.090	0.088	0.064
Mg^{2+}	1.165	1.852	0.731	1.968	0.609	0.993	2.646	2.543	1.697	1.171	1.532	2.742	1.946	1.539	1.687
	Ферро алюмохромит									Субтитаносубалюмохромит		Ферро алюмохромит			

Примечание. Химический состав лунных хромшпинелидов пересчитан с учетом обращенности части двухвалентного железа и вхождения его в октаэдрические позиции кристаллической решетки. В части образцов содержание ванадия в хромшпинелидах не определялось, поэтому в таблице стоит прочерк.

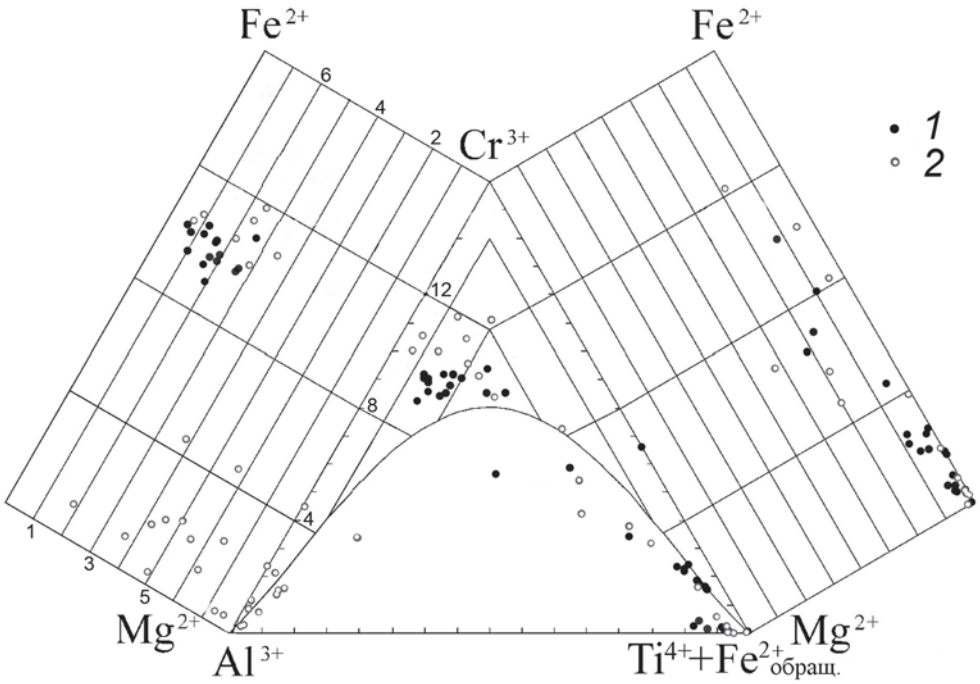


Рис. 2. Развертка треугольной призмы с фигуративными точками состава лунных хромшпинелидов: *1* — из реголита Луна-16, -20, -24; *2* — из образцов американских экспедиций Аполлон [6]

хромшпинелиды — собственно хромиты. Поле разрыва смесимости между октаэдрическими ионами Al^{3+} и (Ti^{4+}+$Fe^{2+}_{обр.}$) в лунных шпинелидах (рис. 2) значительно уже, чем в земных. Предлагается принять за основу номенклатуру земных хромшпинелидов, разработанную Н.В. Павловым, с учетом широкого распространения на Луне титанистых разностей.

Анализируя распространенность разновидностей хромшпинелидов по лунным областям, следует отметить, что в морских базальтах получили наибольшее распространение самые высокохромистые разности ферро алюмохромиты, хромистые шпинели, ульвошпинели, а в континентальной области чаще встречается хромистая ульвошпинель. Другой широко распространенный на Земле акцессорный оксид титана — ильменит в частицах лунного реголита встречается исключительно в морских базальтах.

Литература

1. *Малышева Т. В.* ЯГР-спектроскопия образцов реголита из моря Кризисов // Лунный грунт из моря Кризисов. М.: Наука, 1980. С. 300—308.

2. *Макеев А. Б.* Минералогия альпинотипных ультрабазитов. СПб: Наука, 1992. 197 с.

3. *Макеев А. Б., Попова Т. Н.* Связь состава, структуры и ИК-спектров хромшпинелида // Тез. докл. IX Всерос. совещ. по рентгенографии минерального сырья. Казань, КГУ. 1983. С. 234—235.

4. *Мохов А. В., Карташов П. М., Богатиков О. А.* Луна под микроскопом: новые данные по минералогии Луны: Атлас. М.: Наука, 2007. 127 с.

5. *Хэггерти С. Э.* «Луна-20»: химия минералов — шпинель, плеонаст, хромит, ульвошпинель, ильменит и рутил // Грунт из материкового района Луны. М.: Наука, 1979. С. 267—277.

6. *Фрондел Дж.* Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 333 с.

Природа алмазоносности Тимана и Урала

Б. А. Мальков
Коми государственный пединститут, Сыктывкар

Проблема алмазоносности Тимана и Урала имеет давние исторические корни. Первые случайные находки алмазов в России были сделаны ещё в позапрошлом веке при промывке золотоносных песков Адольфовской россыпи Крестовоздвиженских промыслов на Среднем Урале. Летом 1829 г. четырнадцатилетний Павел Попов нашёл первый в России алмаз весом 105 мг. Всего в течение 1829 г. было обнаружено четыре кристалла. К 1928 году было обнаружено около 300 кристаллов, в том числе и на Южном Урале. Наибольший из найденных камней весил 518.9 мг. Единичные алмазы обычно находили старатели при добыче золота или платины из россыпей. Первая рабочая гипотеза, предложенная Н.К. Высоцким в 1913 г., связывала и объясняла происхождение алмазов в платиновых россыпях р. Ис с дунитовыми массивами платиноносного пояса Урала. Эту идею с 1947 г. развивал и поддерживал А.А. Кухаренко. Но проведённое геологоразведчиками крупнообъёмное опробование дунитов и примыкающих к ним платиноносных россыпей дало отрицательные результаты. В дальнейшем в 1953–1954 гг. геологами ВСЕГЕИ под руководством А.А. Кухаренко была составлена карта магматизма Западного Урала масштаба 1: 200 000, на основе которой были сделаны первые прогнозы на алмазоносные кимберлиты в районах развития россыпей на Среднем Урале. Но поскольку типичные кимберлиты на Урале, по заключению опытных петрографов, таких как Н.А. Румянцева (1967 г.), отсутствовали [9], то у многих геологов появился большой соблазн именовать кимберлитами любые основные и ультраосновные породы повышенной магнезиальности вблизи уже установленных аллювиальных россыпей. К сожалению, это граничащее с фальсификацией и бесперспективное с научной точки зрения направление стало главным в алмазопоисковой геологии региона и активно развивалось и пропагандировалось работниками ВСЕГЕИ, которые довели это абсурдное направление до логического конца, составив в 2011 г. схематическую карту алмазоносности Урала [1]. На этой карте (с. 8) появились несуществующие кимберлиты хартесского комплекса на Северном Урале, благодатского комплекса на Среднем Урале и многочисленные, тоже реально несуществующие, потенциально алмазоносные лампроиты на всём протяжении Урала от гряды Чернышёва, на севере, до Магнитогорска на юге. Кроме того, на Северном и Среднем Урале появилось большое количество виртуальных алмазоносных и потенциально алмазоносных лампроитоподобных туффизитов и ксенотуффизитов нового (!) чисто уральского типа. В действительности, последние представляют собой своеобразные неметаморфизованные тектониты, выполняющие многочисленные разломы и трещины в породах осадочного чехла и фундамента во всём Пермском Приуралье [8]. В них отсутствует эндогенная составляющая. Сложены они обычным осадочным материалом, заимствованным из вмещающих отложений. Поэтому новаторам до сих пор не удалось доказать петрографическую принадлежность этих пород к каким-либо определённым эндогенным типам [1]. Новизна заключается лишь в том, что все уральские потенциально алмазоносные породы нового (!) уральского типа –ксенотуффизиты — представляют плод неудержимой фантазии авторов. Во всяком случае, самим авторам монографии справиться с поставленной задачей и доказать недоказуемое, за 20 лет неустанных трудов и поисков, так и не удалось [1]. В итоге мы стали невольными свидетелями рождения новой науки — «туфтологии», занимающейся изобретением нетрадиционных и реально несуществующих на Урале и Тимане алмазоносных (эндогенных) пород, с единственной целью повышения инвестиционной привлекательности региона.

В 1953 г. работниками Среднеуральской экспедиции ВСЕГЕИ впервые на Урале в Горнозаводском районе была установлена убогая алмазоносность элювия отложений такатинской свиты нижнего девона на правобережье р. Вильвы, ниже устья р. Малой Порожней [1]. Позднее, в середине 60-х гг., уже на Северном Урале геологами Вишерской экспедиции были открыты небольшие реальные месторождения алмазов на Колчимском поднятии, приуроченные к грубообломочным отложениям такатинской свиты [4, 6]. В практике алмазопоисковых работ на Урале впервые наметилось весьма перспективное, с научной точки зрения, направление, предполагавшее существование в Пермском Приуралье протяжённой полосы алмазоносных погребённых россыпей (промежуточных коллекторов) раннедевонского и раннесилурийского возраста. Из непонятных соображений, это направление было почти забыто и, по существу, похоронено. А сами месторождения, приуроченные к промежуточным коллекторам, чудесным образом «на бумаге» стали превращаться в инвестиционно более привлекательные эндогенные алмазоносные лампроитоподобные туффизиты и ксенотуффизиты [1, 2].

В 2002 г., по инициативе ОАО «Уралкалий» и его основного владельца Д.Е. Рыболовлева, было

организовано ЗАО «Пермгеолдобыча», главной задачей которого явилось проведение геологоразведочных работ на алмазы, исходя из идеи их флюидно-эксплозивного (туффизитового) генезиса [1]. Было получено десять лицензий на проведение поисково-оценочных работ в пределах Пермского сегмента Западно-Уральской алмазоносной провинции. В результате работ на всех участках были выявлены и закартированы комплексы флюидно-эксплозивных пород. Алмазы были обнаружены на семи лицензионных участках (на всех, где удалось провести крупнообъёмное опробование). Выявлено и локализовано в общей сложности 18 алмазоносных объектов с суммарной прогнозно-ресурсной базой 5270 тыс. карат (1.054 т). На участке Рассольнинско-Дресвянский открыто, оценено и поставлено на баланс месторождение Ефимовское (C_2 — 52.39 тыс. карат); на участке Талица-Благодать — месторождение Рыбьяковское (C_2 — 127.8 тыс. карат) [1].

Такие потрясающие, в масштабах Урала, успехи и результаты, достигнутые ЗАО «Пермгеолдобыча» за период 2002–2007 гг., впечатляют. Но они никак не связаны с абсурдной идеей флюидно-эксплозивного (туффизитового) генезиса уральских алмазов. Главной причиной успехов явилось квадратно-гнездовое крупнообъёмное шахтное опробование практически любых тектонизированных пород осадочного чехла в Пермском Приуралье, особенно в тех местах, где ранее, в советские времена, уже выявлялась хотя бы убогая россыпная алмазоносность. Ефимовское месторождение на Северном Урале и Рыбьяковское на Среднем Урале — это уникальные примеры волшебного превращения россыпных месторождений алмазов в виртуальные — эндогенные туффизитовые.

При проведении геолого-съёмочных и специализированных поисковых работ на алмазы первые их промышленные месторождения в современном аллювии были найдены на западном склоне Урала в 40-х годах в бассейне р. Чусовой. Все они имели небольшие запасы и невысокие содержания алмазов. В 1954–1955 годах в Колво-Вишерском крае на Северном Урале были открыты аллювиальные Больше-Щугорское, Северо-Колчимское и Больше-Колчимское месторождения алмазов [4, 6]. Концентрации алмазов в них превышали многократно их содержания в единственных в то время разрабатываемых в стране месторождениях на западном склоне Среднего Урала. Красновишерский район становится основным алмазоносным районом Урала. Небольшие и небогатые долинные аллювиальные россыпи стали в 1959 году первыми объектами скромной по своим масштабам промышленной дражной добычи алмазов в Советском Союзе [6].

До 1972 г. основой алмазодобывающей промышленности служили три уникальных для Урала по качеству сырья и запасам месторождения алмазов в долинах рек Б. Колчима, Б. Щугора (притоков Вишеры) и С. Колчима (притока р. Язьвы). Но обеспеченность запасами алмазодобывающей промышленности за счёт этих месторождений была не велика и составляла 5–15 лет [6]. Именно это обстоятельство вдохновляло геологов на поиск коренных первоисточников, которые могли оказаться гораздо богаче и рентабельнее известных тогда месторождений аллювиального типа. В силу ряда объективных и субъективных причин этот поиск затянулся на полвека, но так и не увенчался успешным открытием коренных кимберлитовых первоисточников. Сегодня, оглядываясь назад, мы понимаем, что невозможно найти то, что запрещено законами природы. А в 50-е годы все месторождения алмазов в нашей стране находились и выявлялись только малоэффективным и дорогостоящим методом площадных массовых поисков. Именно так были найдены россыпи алмазов в бассейне Вишеры на Урале и первые кимберлитовые трубки в Якутии. Теории образования алмазов и формирования алмазоносных кимберлитов и алмазоносных россыпей тогда ещё не существовало. В учебниках петрографии не было строгого определения самого термина «кимберлит». Неоднозначно понималась «таинственная» связь алмазов и вмещающих их кимберлитов. И были ещё совсем не известны тектонические закономерности и критерии продуктивности кимберлитов в пределах древних платформ и полная, за редкими исключениями, их стерильность в позднепротерозойских (байкальских) и фанерозойских мобильных поясах.

Открытие якутских кимберлитов (1954–1957 гг.) тяжело отразилось на судьбе геологоразведочных работ на Урале. В Якутию ушли многие опытные геологи-производственники, геологи и научные работники. Открытие архангельских кимберлитов усугубило тяжёлую ситуацию и понизило государственный интерес к уральской алмазоносной провинции. Наступил серьёзный спад в алмазной геологии Урала, затянувшийся до конца советской эпохи и продолжающийся поныне.

В итоге ретроспективного анализа всех доступных геологических материалов, сегодня мы можем сделать следующие выводы о характере и генетическом типе месторождений алмазов Тимана и Урала:

1) Все, известные алмазные месторождения Урала и Тимана, имеют осадочный генезис и относятся к древним погребённым (силурийским и девонским) или молодым (кайнозойским) аллювиальным россыпям, а также — к мезозойским и кайнозойским отложениям эрозионно-карстовых депрессий [3, 4, 6, 7, 8]. Алмазоносные отложения Тимана относятся к эйфельскому стратиграфическому уровню девона. Алмазоносные отложения Колчимского поднятия на Урале отвечают нижнедевонскому (эмс) и силурийскому (ландовери) уровням.

2) Ефимовское «туффизитовое» месторождение алмазов, зарегистрированное в 2008 году, в действительности таковым не является. Оно залегает в плотиковой части россыпи Южной Рассольной. Частично отработанное Рассольнинское месторождение всегда числилось на государственном балансе как россыпное. А Ефимовское месторождение — это всего лишь небольшой (~7 км^2) «островок» в ареале колчимской погребённой россыпи Южной Рассольной, что не даёт серьёзных оснований рассматривать его, как коренное месторождение нового «туффизитового» генетического типа.

3) Трещины и штокверки на Колчимском поднятии заполнены не эндогенным («туффизитовым»), а исключительно местным материалом брекчированных и дезинтегрированных тектоническими и эрозионными процессами вмещающих осадочных пород, включая алмазоносные девонские такатинские песчаники и гравелиты и силурийские колчимские доломиты и базальные терригенные отложения колчимской свиты [8]. Изредка в «туффизитах» попадаются ксеногенные обломки трахидолеритов и калиевых трахитов неизвестного возраста.

4) Все известные на Колчимском поднятии алмазные месторождения, включая пластовые, трещинные или карстовые, не являются апофизами эндогенных флюидно-эксплозивных структур штокверкового типа. Реальность существования подобных эндогенных структур за прошедшие 15 лет туффизитовой эпидемии так и не нашла ни малейшего научного подтверждения.

5) Многочисленные сенсационные сообщения об открытии алмазоносных кимберлитов, лампроитов, алмазоносных туффизитов на Тимане и на Урале, на всём его протяжении, противоречащие фундаментальным закономерностям локализации алмазоносных магматитов только в пределах древних платформ («правило Клиффорда»), при экспертной проверке не подтверждаются [5]. И все они оказываются либо обычными пикритами (хартесский комплекс), эссекситовыми долеритами (благодатский комплекс), ультракалиевыми трахитами (Средний Тиман), либо обычными лампрофирами (калымбаевский триасовый комплекс на Ю.Урале). Алмазы и их парагенетические спутники во всех этих «новых» типах алмазоносных пород, при их опробовании, как и следовало ожидать, обнаружены не были.

6) Такатинские погребённые аллювиальные россыпи алмазов Ишковского участка сформировались за счёт перемыва каких-то, возможно нижнесилурийских (колчимских) прибрежно-морских отложений. Конгломераты в такатинских отложениях представляют наиболее динамичные русловые фации девонских рек, текущих со стороны Восточно-Европейской платформы (ВЕП) в сторону Уральского океана. Они образуют серию приустьевых русел и характеризуются максимальной для такатинской свиты алмазоносностью и одновременно максимальной крупностью алмазов [7].

7) Позднеэйфельские полиминеральные аллювиальные россыпи алмазов месторождения Ичетью на Среднем Тимане, аналогичным образом, представляют наиболее динамичные русловые фации рек, текущих со стороны ВЕП в сторону Печорского моря. Они также образуют серию приустьевых рукавов и характеризуются максимальной (хотя и невысокой) для россыпей Среднего Тимана алмазоносностью и одновременно присутствием кривогранных алмазов уральского типа, обладающих высокими ювелирными качествами.

8) Первоисточниками кривогранных алмазов из россыпей Тимана и Урала служили докембрийские кимберлиты, локализованные в эпикарельском ареале ВЕП. Об этом недвусмысленно говорит типичный кимберлитовый парагенезис минералов-спутников алмаза, включая пироп, хромит, пикроильменит, наблюдаемый в отложениях колчимской и такатинской свит. И в этом же убеждает U–Pb изотопный возраст кимберлитовых трубочных цирконов — 558±55.8 млн лет из такатинских (эмс) аллювиальных алмазоносных отложений Колчимского поднятия [8].

9) Тиман и Урал — это классические районы исключительно россыпной (политипной) алмазоносности, которые обрамляют с северо-востока и востока эпикарельскую часть ВЕП. Нижнесилурийские, нижне- и среднедевонские палеороссыпи алмазов аллювиального и прибрежно-морского генезиса образовались за счёт разрушения досилурийских кимберлитов ВЕП, располагавшихся где-то в Юго-западном Притиманье и Западном Приуралье. Дальнейшая геологическая судьба погребённых силурийских и раннедевонских уральских россыпей была обусловлена их модификацией в результате герцинского горообразования и последующего их разрушения и переотложения. Это привело к возникновению поздних миоценовых депрессионных (эрозионно-карстовых и эрозионно-тектонических) и неоген-четвертичных (аллювиальных) россыпей с унаследованными от древних коллекторов кривогранными алмазами уральского типа [8].

10) Абсурдная и наивная идея существования алмазоносных туффизитов и ксенотуффизитов в Уральском и Тиманском мобильных поясах, игнорирующая фундаментальное «правило Клиффорда», вызвала поначалу всеобщий нездоровый ажиотаж [2]. Но чуда и «открытий чудных» ни на Тимане, ни на Урале не произошло. «Правило Клиффорда» устояло под натиском туфтологов и ещё раз подтвердило свою универсальность и прогностическую ценность.

Литература

1. Алмазоносные флюидно-эксплозивные образования Пермского Приуралья. М.; СПб: ГЕОКАРТ: ГЕОС: ВСЕГЕИ, 2011. 240 с.

2. Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале / *В.И.Силаев, И.И.Чайковский, В.И.Ракин и др.* — Сыктывкар: Геопринт, 2004. 116 с.

3. *Анфилогов В. Н., Крайнев Ю. Д., Кораблёв Г. Г.* Геологическое строение и природа алмазоносности Колчимского поднятия (Сев. Урал) // Литосфера, 2007, № 5. С. 151–163.

4. *Беккер Ю. Р., Бекасова Н. Б., Ишков А. Д.* Алмазоносные россыпи в девонских отложениях Северного Урала // Литология и полезные ископаемые, 1970. № 4. С. 65–75.

5. *Богатых И. Я., Ваганов В. И., Голубев Ю. К.* и др. К вопросу об открытии магматических источников алмазов на Урале // Отечественная геология, 2000. №1. С. 66–69.

6. Вишерские алмазы //.Тезисы докл. научно-метод. конференции, посвящённой 20-летию Вишерской геологоразведочной организации. Пермь, 1973. 62 с.

7. *Мухина В. П.* Конгломераты такатинской свиты Красновишерского района // Тр. Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Вып. 123. Свердловск, 1974. С. 38–48.

8. Россыпи алмазов России / *С. А.Граханов, В. И. Шаталов, В. А.Штыров* и др. Новосибирск: ГЕО. 457 с.

9. *Румянцева Н. А.* Формация щелочных базальтоидов западного склона Урала // Щелочные вулканические формации складчатых областей. Л.: Недра, 1967. С. 131–267.

Реальные перспективы коренной и россыпной алмазоносности Среднего Тимана

Б. А. Мальков

Коми госпединститут, Сыктывкар

Единственное в Республике Коми месторождение россыпных алмазов Ичетью находится в протяжённой (до 1300 км) и прерывистой «тиманской» региональной полосе девонских алмазоносных аллювиальных и прибрежно-морских палеороссыпей, окаймляющих с северо-востока эпикарельскую часть Русской платформы [6]. Современные и ископаемые россыпи подобного фациального типа в Юго-Западной Африке и на Вишерском Урале отличаются высоким качеством ювелирных алмазов со средней стоимостью 300–400 долларов за карат. Алмазы месторождения Ичетью вдвое дешевле и, по оценке специалистов якутской компании «Алроса», стоят в среднем 150 долларов за карат, что втрое выше средней стоимости (около 50 дол/кар) алмазов из кимберлитового месторождения имени Гриба в Архангельской алмазоносной провинции. Их стоимость примерно в 20 раз выше средней стоимости (7 дол/кар) алмазов из лампроитовой трубки Аргайл в Австралии. Стоимость кубометра алмазоносных «песков» продуктивного «пласта» в месторождении Ичетью составляет примерно 20 дол/м^3. Мощность золотоносного с алмазами продуктивного «пласта» на месторождении Ичетью составляет 0.8 м при среднем содержании золота 1 г/м^3 и алмазов 5–10 мг/м^3. Локальные концентрации золота в гравийных карманах продуктивного пласта достигают 100–140 г/м^3 и отмечаются на Умбинском и Золотокаменном участках. В россыпи преобладает (до 75 %) очень мелкое (<250 мкм), высокопробное золото [9]. На участке Золотокаменном изредка встречаются крупные плоские золотины массой до 120 мг [7]. Повсеместно присутствует заметная фракция «нового» аутигенного (?) золота, обрастающего снаружи кластогенные золотины [8]. В наиболее богатых «струях» продуктивного «пласта» содержание алмазов повышается до 30 мг/м^3 [1]. В россыпи преобладают мелкие алмазы массой 0.1–0.5 кар. Редко встречаются «каратники». За всё время поисков найден один алмаз массой более 2 карат (446 мг). За всё время поисково-оценочных работ из палеороссыпи в карьере 104–173 на берегу Умбы было извлечено около 300 алмазов общей массой 80 карат и несколько килограммов золота. Семьдесят бриллиантов, изготовленных из алмазов ювелирного качества, украшают золотой герб Республики Коми, хранящийся ныне в Национальном музее РК.

Границы ареала продуктивного «пласта» на месторождении Ичетью достоверно не определены, поэтому прогнозные ресурсы алмазов и золота могут быть оценены приблизительно. В районе бывшего карьера на берегу Умбы (участок Умбинский) разведанные запасы алмазов на площади примерно 1 км^2 составляют, по данным В. А. Дудара, всего 2000 кар, а россыпного золота — 200 кг. По расчётам А. А. Котова, они значительно больше, составляя 249 кг для золота и 24 860 карат для алмазов. Вместе с тем, ресурсные запасы алмазов и золота в полосе распро-

странения тиманских палеороссыпей на север и северо-запад от реки Умбы, общей площадью 6 Ч 15 = 90 км ^{2}, включая участки Сидоровский и Золотокаменный, могут быть увеличены, по крайней мере, в 90–100 раз. Строго говоря, месторождение Ичетью осталось недоразведанным на большей части своей площади, где опробование было проведено лишь двумя десятками глубоких (до 20 м) шурфов и редкой сетью разведочных скважин, не дающих объективного представления о содержаниях золота и особенно алмазов в продуктивном пласте.

Верхнеэйфельская палеороссыпь Ичетью приурочена к базальной части пижемской свиты среднего девона и залегает на титаноносных отложениях малоручейской свиты ордовикского (?) возраста на глубине от 0 до 200 м. В районе широтного колена реки Умбы (участок Умбинский) находится лучший на Среднем Тимане естественный выход продуктивного «пласта» на дневную поверхность. Именно здесь в карьере 100 на берегу р. Средней А. А. Котовым, В. М. Пачуковским и В. П. Савельевым в 1984 году в крупнообъёмных пробах были обнаружены первые алмазы. А несколько позднее в карьере 104–173 на берегу Умбы велись продолжительные поисково-оценочные работы и попутная добыча алмазов и золота, в процессе которой было извлечено около 300 кристаллов алмаза общей массой 80 карат и несколько килограммов золота.

Погребённая полиминеральная россыпь Ичетью залегает на неровном и трещиноватом с глубокими промоинами «малоручейском» плотике и имеет сложное струйчатое строение, очень характерное для высокодинамичных русловых отложений. Мощность базального продуктивного «пласта» в среднем 0,8 м. На всей остальной части Умбинского участка продуктивный «пласт» залегает на глубине более 20 м, что полностью исключает возможность его будущей отработки открытым способом. На всём высоком водораздельном пространстве от Умбы до Печорской Пижмы глубина залегания пласта достигает 30–40 м. Поэтому кондиционное разведочное его опробование возможно здесь только шурфошахтами большого сечения «вишерского» типа с отбором крупнообъёмных по 20–50 м^3 проб по традиционной «уральской» методике несколькими рядами параллельных разведочных профилей. Прогнозируемые горно-геологические условия проходки шурфов — сложные и тяжёлые. Песчаники пижемской свиты среднего девона слабо литифицированы, высокопористы и водоносны. В районе бывшего карьера 104–173 на берегах Умбы, то есть в пределах запретной водоохранной зоны, в принципе возможна и крайне необходима глубокая разведка продуктивного «пласта» горизонтальными выработками — штольнями. Но ситуация такова, что подобные работы в водоохранной зоне Пижемского заказника законодательством Республики Коми запрещены.

Что касается общих перспектив россыпной и связанной с кимберлитами коренной алмазоносности Среднего Тимана, то они не так радужны, как это представлялось автору в 1970 г. в его научном прогнозе алмазоносности Русской платформы, положившем начало систематическим алмазопоисковым работам на Тимане [10]. Трубки Умбинского поля, открытые в 1977–1978 гг. геологами УГРЭ, по результатам опробования оказались «пустыми». Прогноз подтвердился только в отношении алмазоносности девонских отложений. Алмазоносность верхнеэйфельских псефитов была установлена в 80-х гг. исследованиями А.А. Котова с коллегами на Умбе и Печорской Пижме в пределах нынешнего месторождения Ичетью [6]. Тиманиды, окаймляющие эпикарельский Русский кратон, имеют байкальский возраст, и потому алмазоносных кимберлитов на Тимане ожидать не приходится [6]. Все алмазоносные кимберлиты в мире, включая и девонские кимберлиты Архангельской алмазоносной провинции, согласно «правилу Клиффорда», локализуются в пределах кратонов [4, 5, 6], точнее в их частях, имеющих или имевших глубокие алмазоносные литосферные корни. Трубки взрыва Умбинского поля, хотя и содержат индикаторные мантийные минералы графит-пироповой фации глубинности, включая пироп, пикроильменит, хромшпинелид, но полностью лишены алмазов, а их однозначная принадлежность кимберлитам осталась недоказанной [2, 6]. Кроме того, эти трубки при определении их точного абсолютного возраста могут оказаться моложе тиманских эйфельских алмазоносных россыпей, так как они «питают» пиропами только нижнефранские отложения. Отсюда следует вывод, что Тиман, как и Вишерский Урал, относятся к типичным провинциям исключительно россыпной алмазоносности [5]. И все будущие перспективы алмазоносности Тимана могут быть связаны только с оконтуриванием уже найденных и поисками каких-то новых палеороссыпей. Безуспешные многолетние поиски на Тимане и Вишерском Урале алмазоносных кимберлитов не дали (да и не могли дать) желаемых результатов, поскольку в основу их был положен неоправданный расчёт на возможные исключения из фундаментального «правила Клиффорда». Скоропалительные сообщения об открытии на Среднем Тимане десяти кимберлитовых и лампроитовых тел (трубок, силлов и даек) на Вольско–Вымской гряде и Четласском Камне в истоке р. Мезени [3] являются неудачной и неуклюжей попыткой выдать желаемое за действительное.

Литература

1. *Битков П. П., Шаметько В. Г.* Девонская полиминеральная россыпь Ичет-Ю на Среднем Тимане // Наследие А. Я.Кремса — в трудах ухтинских геологов. Сыктывкар, 1992. С. 136–140.

2. *Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Мальков Б. А.* Мантийные включения в диатремах северо-востока Русской платформы // ДАН СССР. 1979. Т. 249, № 3. С. 680–683.

3. *Макеев А. Б., Дудар В. А.* Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.

4. *Мальков Б. А.* Геология и петрология кимберлитов. СПб.: Наука, 1997. 280 с.

5. *Мальков Б. А.* Проблемы и перспективы алмазоносности Русской плиты, Тимана и Урала // Геология алмазов — настоящее и будущее (геологи к 50-летнему юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России). Воронеж: ВГУ, 2005. С. 347–354.

6. *Мальков Б. А., Холопова Е. Б.* Трубки взрыва и алмазоносные россыпи Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 52 с.

7. *Мальков Б. А., Холопова М. Л.* Кривогранные алмазы девонских россыпей Тимана и их вероятные коренные первоисточники // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 173–176.

8. *Мальков Б. А., Швецова И. В.* Аутигенное золото в девонских литоральных псефитах Тимана // Наследие А.Я.Кремса — в трудах ухтинских геологов. Сыктывкар, 1992. С. 140–146

9. *Остащенко Б. А., Цаплин А. Е., Майорова Т. П.* Мелкое золото палеозойских россыпей // Серия препринтов сообщений «Научные рекомендации — народному хозяйству». Коми НЦ УрО АН СССР, 1989. Вып. 82. 16 с.

10. Перспективы алмазоносности Русской платформы (о перспективах алмазоносности Тимана) / Б. А. Мальков. Научный доклад на заседании экспертной комиссии секции рудных полезных ископаемых НТС Мингео СССР по вопросу «Направление поисковых и н.-и. работ по оценке перспектив алмазоносности Русской платформы» 9–10 июня 1970 г. М. 12 с.

Ильменит и рутил в отложениях хомолхинской свиты (Хомолхинский рудный узел, Ленский золотоносный район)

С. А. Онищенко

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

Отложения хомолхинской свиты рифейского возраста распространены в северной части Ленского золотоносного района, где к ним приурочены месторождения Сухой Лог и Голец Высочайший, являющиеся представителями золоторудных объектов в углеродисто-терригенных черносланцевых толщах. Хомолхинская свита имеет трехчленное строение, нижняя и верхняя ее подсвиты, сложенные преимущественно пелитами, разделяются песчаными отложениями средней подсвиты. Породы метаморфизованы в условиях фации зеленых сланцев. Золотоносными являются темно-серые и черные углеродистые сульфидсодержащие филлитовидные алевросланцы верхней подсвиты хомолхинской свиты (месторождение Сухой Лог) и ее нижней подсвиты (месторождение Голец Высочайший).

Отложения хомолхинской свиты охарактеризованы в пределах Хомолхинского рудного узла, центральным объектом которого является месторождение Голец Высочайший, изучавшееся Буряком В. А. и др. (1961), Сусловым Н. А. и др. (1978).

Содержания TiO_2 в отложениях свиты по данным геологической съемки составляют 0.87–1.23 мас. % (Перевалов О. В. и др., 1977), обычные содержания TiO_2 в рудах месторождения — 0.8–0.9 мас. %. Носителями титана в породах являются ильменит и рутил, распределение которых закономерно изменяется в разрезе и находится в зависимости от наличия сульфидной минерализации.

Хомолхинская свита (R_3hm) представляет собой ритмично построенную толщу, сложенную сланцами и песчаниками. В верхней и нижней части разреза в строении ритмов главную роль играют филлитовидные и алевритистые сланцы, в средней преобладающим элементом ритмов являются песчаники. В соответствии с этим, хомолхинская свита разделяется на три подсвиты.

Нижняя подсвита (R_3hm_1*)* в районе месторождения расчленяется на две пачки, отличающиеся тонкостью осадков и содержанием сульфидной минерализации, за пределами месторождения имеет более однородное строение. Мощность отложений подсвиты 150–400 м.

Отложения первой пачки ($R_3hm_1^1$) представлены тонким переслаиванием черных и темно-серых углеродсодержащих филлитовидных и алевритистых сланцев, содержащих вкрапленность, линзочки, линзовидные выделения и тонкие прослои пирит-пирротинового состава. Толщина сульфидных линз и прослоев от 0.3 до 3 см, протяженность 0.3–

2 м. Слоистость в породах неконтрастная, наиболее заметными на темном фоне породы являются прослои известковых сланцев, отличающиеся более светлой окраской, а также сульфидные прослои и слойки. Содержание сульфидов в отложениях нижнего горизонта составляет 0.5–3 %, в районе месторождения несколько выше – 2–5 %. К сульфидным выделениям приурочена вкрапленность самородного золота, распространение которого определяет контуры рудной залежи.

Наиболее распространенным акцессорным минералом пород является **рутил**, присутствующий в серицитовой массе филлита в виде многочисленных мелких (5–10 мкм) иголочек и мельчайших овальных зернышек (рис. 1). Рутил также отмечается в виде включений в сульфидах. Минерал почти полностью состоит из TiO_2 с незначительной примесью V_2O_5 (0.7–1.2 мас. %) и Fe_2O_3 (0.6–1.3 мас. %), содержание Mn и Nb менее 0.5 %.

Сульфидные выделения имеют кварцевую оторочку толщиной 0.1–1 мм, окаймляемую вкрапленностью зерен рутила размером 5–50 мкм, особенно эффектно подчеркивающие линзовидные выделения пирротина (рис. 2). Зональное строение сульфидных обособлений, судя по региональному распространению этого явления, указывает на их формирование в результате перераспределения сульфидно-силикатного вещества при метаморфизме породы.

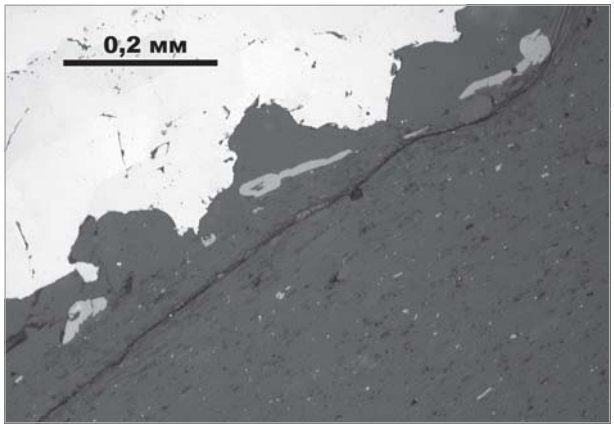


Рис. 1. Контакт пирротиновой линзы с серицитовым сланцем, содержащим мельчайшую вкрапленность рутила. В кварцевой оторочке, разделяющей пирротин и сланец, зерна рутила значительно крупнее и достигают длины 0.15 мм. Аншлиф 336а-7.6

Широко распространены в породах метакристаллы пирита, которые формируются на заключительной стадии метаморфических преобразований, замещая рассланцованную породу, содержащую пирротиновые слойки и линзы. В пирите сохраняются контуры кварц-пирротиновых линзовидных выделений в виде цепочек зерен рутила и реликтов кварца [2].

Сходные кварцевые линзочки, обрамляемые цепочками тонкокристаллического рутила и содержащие тонкую вкрапленность пирита, пирротина и других рудных минералов, присутствуют в рудах месторождения Сухой Лог. Кварц загрязнен пылевидным углеродистым веществом. В перекристаллизованных более поздних кварц-карбонат-пиритовых агрегатах и отдельных пиритовых вкрапленниках содержатся реликтовые включения углеродсодержащего кварца с тонкой вкрапленностью сульфидов [1].

Ильменит, точнее **апоильменитовый лейкоксен** в отложениях первой пачки распространен незначительно, при этом непосредственно в рудах месторождения он не обнаружен, но присутствует в верхней части пачки в районе месторождения. На удалении 5–10 км от месторождения апоильменитовый лейкоксен, реже неизмененный ильменит встречается по всей мощности пачки.

Строение породы из верхней части первой пачки, в которой одновременно присутствуют ильменит и рутил представлено на рис. 3. Уплощенные кристаллы ильменита (апоильменитового лейкоксена) размером 0.5–0.8 мм равномерно рассеяны в массе породы, а рутил приурочен к кварцевым оторочкам вокруг линзовидных прослоев пирротина, аналогичных изображенным на рис. 2.

Близкое строение имеют породы к западу от месторождения в верховьях ручья Каменный, где

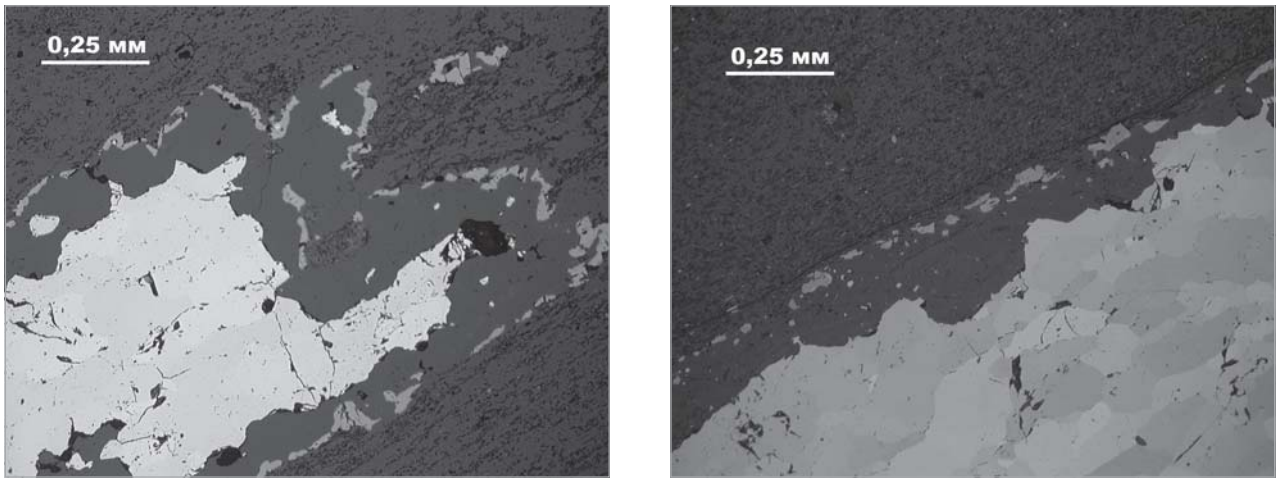


Рис. 2. Зерна рутила по периферии кварцевой оторочки вокруг линзочек пирротина. Аншлиф 229б-15.6

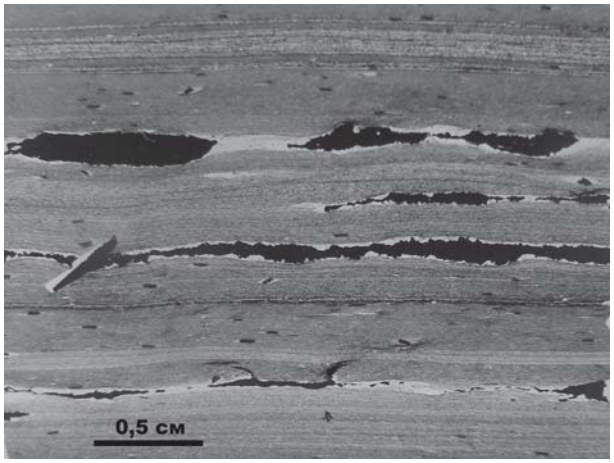


Рис. 3. Таблички апоильменитового лейкоксена в основной массе породы. Послойные выделения пирротина сопровождаются кварцевыми оторочками с рутилом. Шлиф 1020171

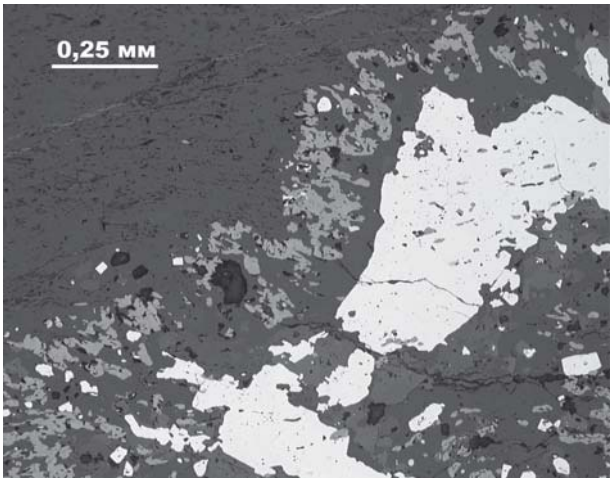


Рис. 5. Сульфидсодержащий прослой сопровождается каймами с обильной вкрапленностью рутила. Аншлиф 5024-23,4. Участок Каменный

наиболее интенсивная сульфидная минерализация (1—3 % сульфидов) в виде послойных выделений приурочена к области контакта первой и второй пачек. В основной массе пород распространена равномерная вкрапленность пластинок апоильменитового лейкоксена длиной 0.3–1.5 мм, их содержание 0.5–1 % (рис. 4). Сульфидные выделения, среди которых преобладает пирит, сопровождаются рутил-кварцевыми оторочками (рис. 5).

Послойное чередование рутила и ильменита вызвано метаморфизмом слоистой сульфидно-силикатной породы, при этом образованию порфиробластов ильменита вблизи сульфидных линз препятствовал, видимо, недостаток железа, связывавшегося преимущественно в сульфидах. Впрочем, на регрессивной стадии метаморфизма все железо ильменитом было потеряно при псевдоморфном замещении лейкоксеном.

Отложения второй пачки нижнехомолхинской подсвиты ($R_3 hm_1^2$) представлены тонким переслаиванием темно-серых филлитовидных и алевритистых сланцев, алевролитов и более светлых тонкозернистых песчаников. Характерно ритмичное чередование пелитовых и алевропелитовых разностей без признаков градационной слоистости. Сульфидов в этой пачке меньше (1–2 %), чем в нижележащей. Преобладающим минералом является пирротин, а основной формой выделений являются мелкие линзочки, как одиночные, так и вытянутые цепочкой, которые, сливаясь, образуют тонкие слойки. В заметном количестве (2–3 %) присутствует ильменит, образующий мелкую порфиробластическую вкрапленность размером 0.3–0.5 мм. Ильменит интенсивно замещается лейкоксеном (кварц-рутиловым агрегатом) с образованием псевдоморфоз (рис. 6). При этом устанавливается явная миграция серы, которая фиксируется в виде пирротина.

Средняя подсвита ($R_3 hm_2$*)* хомолхинской свиты отличается резким преобладанием кварцевых и полевошпат-кварцевых песчаников над алевритистыми сланцами и филлитами. Для отложений подсвиты характерно ритмичное строение, нижняя часть

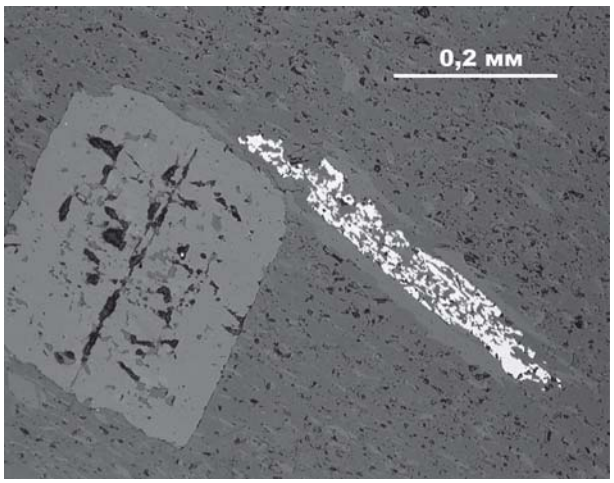


Рис. 4. Апоильменитовый лейкоксен и идиоморфный кристалл карбоната в филлите. Аншлиф 5023-62. Участок Каменный

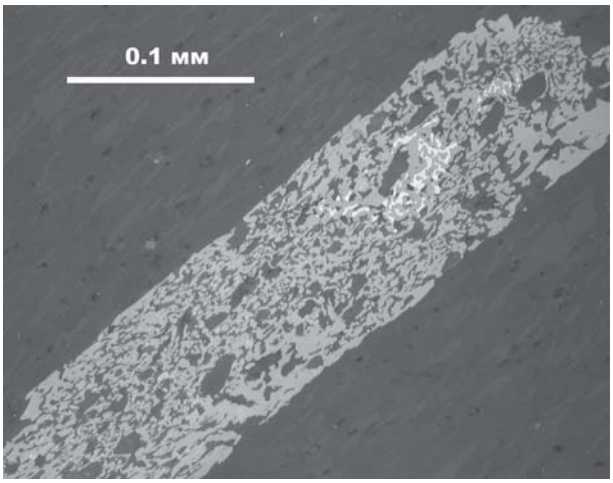


Рис. 6. Псевдоморфоза лейкоксена по ильмениту в алевритистом сланце нижней подсвиты хомолхинской свиты. Аншлиф 1020145

ритма представлена относительно монолитными песчаниками мощностью 1–1.5 м, а верхняя – частым переслаиванием песчаников со сланцами и филлитами. Сульфидов мало (обычно менее 0.5 %), преобладает мелкая вкрапленность пирротина. Для прослоев тонких осадков характерно наличие ильменита, причем степень его замещения лейкоксеном значительно ниже, чем в нижележащих породах (рис. 7). Кристаллы ильменита имеют уплощенную форму, преобладающий размер зерен 0.3–0.5 мм, иногда до 1.5 мм (рис. 8, 9). Мощность отложений подсвиты 80–150 м.

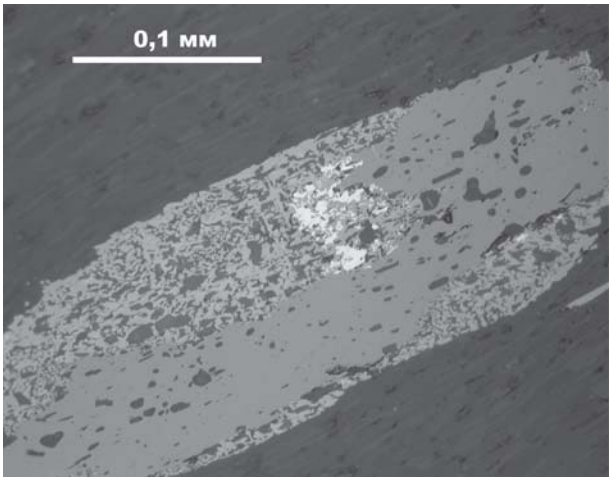


Рис. 7. Ильменит, замещаемый лейкоксеном, в алевритистом сланце средней подсвиты хомолхинской свиты. В агрегате рутила развивается пирротин. Аншлиф 1020086

Верхняя подсвита (R_3hm_3) хомолхинской свиты мощностью 300–400 м сложена в нижней части пачкой переслаивания алевролитов, алевритистых сланцев, филлитов и полевошпат-кварцевых песчаников, местами содержащей обильные порфиробласты анкерита. Выше по разрезу сменяется довольно монотонной толщей, сложенной темно-серыми филлитами, алевритистыми сланцами и алевролитами. Сульфидов обычно очень мало, но иногда их содержание достигает 1–3 %, присутствуют кристаллы пирита, прослойки и линзы пирит-пирротинового состава

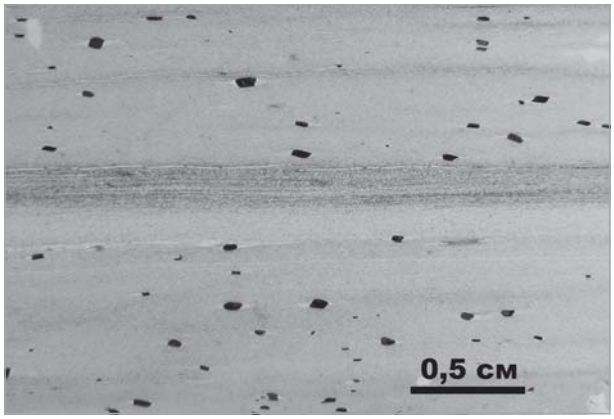


Рис. 8. Ильменит в алевритистом сланце средней подсвиты хомолхинской свиты. Шлиф 1020086

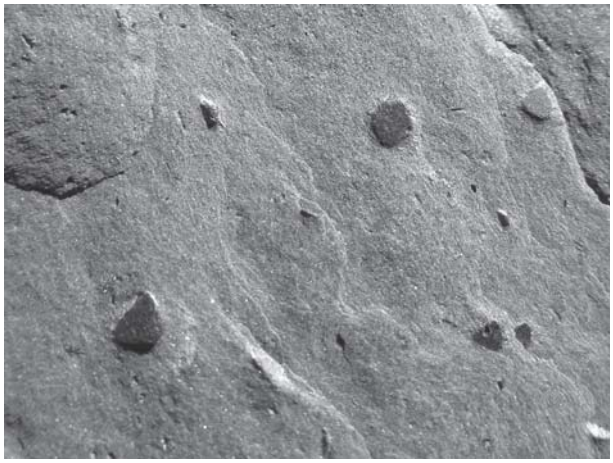


Рис. 9. Кристаллы ильменита размером 1–1.5 мм в сланцевом прослое (средняя подсвита хомолхинской свиты). Участок Барон

толщиной до 1 см, а также мелкие линзочки пирротина. По внешнему облику сульфидсодержащие породы напоминают отложения нижнехомолхинской подсвиты, особенно ее второй пачки.

В отложениях нижней части подсвиты распространены мелкие (0.2–0.4 мм) порфиробласты ильменита и лейкоксеновые псевдоморфозы по нему, в верхней части подсвиты, по имеющимся ограниченным данным, среди титановых минералов преобладают мелкие лейкоксеновые агрегаты.

Заключение. Таким образом, при относительно равномерном содержании титана в разрезе хомолхинской свиты, в количественных соотношениях титановых минералов — ильменита и рутила наблюдаются значительные колебания. Ильменит преобладает в средней части хомолхинской свиты, охватывающей как среднюю (песчаниковую) подсвиту, так и прилегающие выше- и нижележащие отложения. Порфиробласты ильменита представлены пластинчатыми кристаллами размером 0.3–1.5 мм или псевдоморфозами лейкоксена по нему. Для нижней части хомолхинской свиты, наиболее насыщенной сульфидами, к которой приурочены золоторудные залежи месторождения Голец Высочайший, ильменит, в целом, не характерен, причем в рудах он совсем не обнаружен, но присутствует на удалении 5–10 км от месторождения. В этом проявляется определенный антагонизм в распространении ильменита и сульфидов. В безрудных (незолотоносных породах) ильменит (апоильменитовый лейкоксен) и сульфиды присутствуют совместно, но сульфидные линзы с ильменитом не контактируют, отделяясь кварц-рутиловыми каймами.

Основные закономерности в распределении рутила и ильменита объясняются метаморфизмом слоистой сульфидсодержащей толщи, при этом наиболее сложные процессы происходили на завершающей его стадии, видимыми результатами которой являются развитие лейкоксена по ильмениту и об-

разование метакристаллов пирита по пирротиновым выделениям.

Литература

1. *Гаврилов А. М., Кряжев С. Г.* Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр. 2008. № 8. С. 3–16.

2. *Онищенко С. А.* Метакристаллы пирита в рудах месторождения Голец Высочайший (Ленский золотоносный район) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: Материалы минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 302–304.

Химико-аналитическое определение крупности золота в рудоносных скарнах северного фланга Тырныаузского рудного поля (Кабардино-Балкарская республика)

С. Г. Парада, В. В. Столяров

Институт аридных зон ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону; *parada@ssc-ras.ru*

Известно, что крупность самородного золота определяет не только технологию обогащения руд и отработки месторождения, но и комплекс поисковых и геологоразведочных работ, способы опробования и обработки проб и методы определения золота в пробах. Особенно важно знание о соотношении в рудах фракций самородного золота менее и более 0.1 мм, так как фракция 0.1 мм и более извлекается достаточно полно простыми гравитационными способами, а фракции менее 0.1 мм приходится разрабатывать особые схемы извлечения [1]. Знание фракционного состава золота желательно и на стадии поисков, так как позволяет более обоснованно оценивать перспективы выявляемых объектов. Однако на этой стадии дорогостоящие технологические испытания руд обычно не проводятся. В настоящее время, в части определения соотношений самородного золота размером менее и более 0.1 мм, может применяться пробирный фракционный скрин-анализ по следующей технологии.

Измельченный после дробления материал пробы массой 1 кг просеивается на сите 150 меш (105 мкм) для отделения частиц более крупного размера (которые вызывают наибольшую неравномерность распределения), так чтобы полученная плюсовая фракция +150 меш составляла 25–50 г. Затем осуществляется раздельное определение золота в плюсовой (25–50 г) и минусовой (50 г) фракциях пробирным методом анализа с последующим атомно-абсорбционным окончанием. При этом плюсовая фракция плавится полностью, а анализ минусовой фракции проводится параллельно из двух навесок, средний результат которых используется при расчете средневзвешенного содержания.

На северном фланге Тырныаузского W-Mo месторождения по результатам поисковых работ 2010–2012 гг. выделен промышленно золотоносный участок, приуроченный к пироксен-гранатовым и гранатовым скарнам, локализованным в Зыгыркольской зоне разломов северо-западного простирания [2]. Он сложен комплексом среднепалеозойских пород, представленных серыми, до темно-серых, слоистыми мраморизованными известняками и перекрывающими их мелкообломочными, зачастую также слоистыми зеленовато-серыми туфами и лавами плагиоклазовых порфиритов, кварцевых порфиров и реже авгитовых порфиритов с редкими невыдержанными прослоями серых филлитовидных сланцев мощностью от 2–3 до 10–20 м.

Интенсивно дробленные породы зоны разлома залечены наложившимся на них пироксен-гранатовыми скарнами. Об этом свидетельствует наличие тектонических брекчий, где обломки, представленные известняками, туфами и порфиритами кизилкольской и эльмезтюбинской свит, сцементированы скарнами. Последнее хорошо видно в расчистках 16 и 31, пройденных соответственно по Нижнему и Среднему телам скарнов. Выходы на поверхность золотоносных пироксен-гранатовых скарнов, залечивающих зону этого разлома, образуют не менее четырех разобщенных тел, Нижнее, Среднее, Верхнее и Перевальное. Контакты тел метасоматитов с вмещающими породами резкие, четкие, извилистые. Мощность их в раздувах достигает 200 м и больше. Прослеженная с перерывами протяженность их (с учетом всех четырех выходов) составляет 2000 м. Перепад высот по вертикали от высшей отметки Перевального скарна (3200 м) до минимальной отметки выхода Нижнего скарна (2640 м) составляет 560 м.

Рудная минерализация скарнов по данным изучения аншлифов из керна скважин представлена следующими минералами: пирротин (до 30.0 %), халькопирит (до 2 %), магнетит (до 3 %), молибденит (до 1.4 %), жозеит (0.05–0.3 %), тетрадимит (до 1.7 %), золото самородное (до 0.1 %), арсенопирит

(до 10.0 %), сфалерит (до 4.0 %), галенит (до 0.5 %), кобальтин (редкие знаки), риккардит (до 0.02%), реальгар (знаки), пирит 1 (до 0.2%), пирит II (до 20,0 %), бисмит (до 2.0 %), мушкетовит (до 2.0 %), гидроокислы железа (до 1.0 %). Структура руд пластинчато-зернистая, текстура вкраплено-прожилковая.

Промышленная золотоносность установлена в Нижнем скарне, участок которого сопровождается областью аномальных значений золота и сопутствующих элементов во вторичных ореолах рассеяния [3]. Пройденная здесь канава вскрыла на всем своем протяжении золотоносные скарны с содержаниями золота по данным пробирного анализа от десятых долей г/т до 10.1 г/т. Всего из 88 бороздовых проб содержания золота менее 0.5 г/т установлены только в 14 пробах. Содержания от 0.5 до 0.99 г/т установлены в 28 пробах. В 46 пробах выявлены содержания золота 1 г/т и более, из них — 2.5 г/т и более выявлено в 18 пробах, т. ч. в 5 пробах — от 6 до 10.1 г/т.

В поверхностных горных выработках и в керне скважин пройденных на Нижнем скарне рудные минералы представлены крайне неравномерной вкрапленностью магнетита, пирита, халькопирита, весьма редко отмечались галенит и сфалерит. В единичном случае встречены тетрадимит и самородное золото. В пробах-протолочках самородное золото отмечается также весьма редко и представлено единичными зернами. Поэтому задача предварительной оценки соотношения фракций самородного золота менее и более 0.1 мм в рудоносных скарнах северного фланга Тырныаузского месторождения решена нами способом охарактеризованного выше про-

Результаты фракционного скрин-анализа и их сравнение с рядовыми анализами бороздовых проб

№ № п/п	Рядовой анализ бороздовых проб / контрольный анализ г/т	Фракционный скрин-анализ хвостов бороздовых проб весом 1 кг				
		Вес класса +150 меш, г	Содержа-ние Au в классе +150 меш, г/т	Вес класса –150 меш, г	Содержа-ние Au в классе –150меш, г/т	Среднее содержание Au в пробе 1 кг, г/т
1	2	3	4	5	6	7
1	5.91 / 6.24	47.48	2.03	952.52	7.07	6.83
2	2.86 / 3.07	48.94	1.68	951.06	4.26	4.13
3	2.48 / 2.65	34.98	1.22	965.02	2.17	2.14
4	2.54	47.87	5.72	952.13	2.46	2.61
5	7.32 / 7.09	48.41	4.44	951.59	7.59	7.44
6	4.21 / 3.89	50.41	2.04	949.59	2.78	2.74
7	9.96 / 10.1	50.03	19.16	949.97	7.00	7.61
8	4.73	50.32	10.78	949.68	5.08	5.37
9	4.89	38.19	6.17	961.81	5.75	5.76
10	2.19	44.81	1.31	955.19	2.02	1.98
11	4.91	34.83	4.59	965.17	4.52	4.53
12	2.52	39.86	2.76	960.14	2.36	2.37
13	6.33	36.15	27.27	963.85	5.52	6.31
14	3.77	48.76	7.68	951.24	3.39	3.60
15	2.55	49.9	0.87	950.10	2.63	2.54
16	2.45	49.86	0.96	950.14	2.19	2.13
17	6.40 / 6.45	38.24	6.82	961.76	5.86	5.90
18	1.26	46.33	0.79	953.67	1.06	1.04
19	1.67	41.82	0.43	958.18	1.32	1.29
20	2.0	35.85	1.78	964.15	1.71	1.72
21	2.38	39.4	3.59	960.60	2.22	2.27
22	0.79	42.06	0.92	957.94	2.08	2.03
23	1.82	34.46	3.04	965.54	0.91	0.98
24	0.72	42.08	2.07	957.92	0.99	1.04
25	2.07 / 2.22	28.63	6.24	971.37	1.97	2.09
26	0.74	35.37	1.09	964.63	0.82	0.83
27	1.23	48.55	1.25	951.45	1.48	1.47
28	1.01	46.79	0.52	953.21	0.99	0.97
29	1.69	51.77	0.22	948.23	1.41	1.34
30	0.93	48.83	1.36	951.17	1.21	1.22
31	1.01	48.74	0.88	951.26	1.01	1.00
32	0.68	38.39	0.24	961.61	0.56	0.55
33	1.17	48.82	0.30	951.18	1.11	1.07
34	0.86	33.57	1.25	966.43	1.37	1.37
35	1.18	49.55	1.34	950.45	1.84	1.81

бирного фракционного скрин-анализа (таблица).

Для этого были отобраны «хвосты» бороздовых проб, в которых рядовым пробирным анализом выявлены значимые содержания золота. Скрин-анализ осуществлен в лаборатории ООО «Stewart Geocemical and Assay» (г. Москва).

Содержания золота после пробирной плавки и растворения «королька» в «царской водке» определялись на атомно-абсорбционном спектрометре Varian 240 FS при распылении растворов (градуировочных и анализируемых) в пламя ацетилен-воздух и измерении значений абсорбций на аналитической спектральной линии золота.

Полученные результаты приведены в таблице и отражены в следующих выводах.

1. Средние содержания золота в рядовых пробах в основном соответствуют содержаниям золота в килограммовых пробах по результатам скрин-анализа (графы 2 и 7), что подтверждает относительную равномерность распределения золота в руде. Занижение содержания золота отмечается в рядовых пробах 2 (на 25 %) и 22 (в 2.5 раза). Завышение — в рядовых пробах 6 и 7 (на 25 %) и 23 — в 2 раза. Если в пробе 7 это можно было бы связать с высоким содержанием крупной фракции золота (19.6 г/т), то в остальных пробах, скорее всего это случайное расхождение.

2. Содержание золота в крупной фракции обычно ниже, чем в мелкой (графы 4 и 6).

3. Влияние крупной фракции на повышение среднего содержания золота в руде отмечается в том случае, когда содержание золота в крупной фракции превышает 10 г/т (пробы 7, 8, 13).

4. Уровень средних содержаний золота в руде определяется в основном содержанием мелкой (менее 0.1 мм) фракции (графы 6 и 7), что является благоприятной предпосылкой к использованию технологии кучного выщелачивания для извлечения золота из руды.

Литература

1. *Шило Н. А.* Учение о россыпях. Владивосток: Дальнаука, 2002. 576 с.

2. *Парада С. Г., Столяров В. В.* О роли палеозойских интрузий в локализации золотоносных минерализаций на северном фланге Тырныаузского рудного поля // Вестник ЮНЦ. 2012. Т. 8, № 2. С. 33–40.

3. *Парада С. Г., Столяров В. В.* О связи золотого оруденения северного фланга Тырныаузского месторождения с интрузивными комплексами (Кабардино-Балкарская республика) // ДАН. 2012. Том 445. № 4. С. 437–440.

Микропарагенезисы теллуридов висмута, серебра и золота Березитового золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье)

Л. И. Рогулина[1], Г. С. Анисимова[2], Е. Н. Воропаева[1]

[1] Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; *rogulina@mail.ru*
[2] Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск; *g.s.anisimova@diamond.ysn.ru*

Известно, что макропарагенезисы теллуридов серебра и золота присутствуют в месторождениях малоглубинной золотосеребряной формации. С применением электронной микроскопии в минералогии началось систематическое изучение микропарагенезисов в рудах известных и вновь открываемых месторождений. В результате чего выявлено, что на всех золоторудных месторождениях присутствуют теллуриды Au и Ag (калаверит, петцит, гёссит). Установлено, что минералы золота, серебра, их теллуриды, тетрадимит, жозеит являются типоморфными в продуктивных ассоциациях месторождений золоторудных формаций [1].

По условиям формирования, связи с гранитоидными комплексами, процессам метасоматоза и минеральному составу рудных тел Березитовое месторождение относится к плутоногенной гидротермальной золоторудной формации. Формирование его происходило в заключительный этап становления амуджиканского комплекса субщелочных гранитоидов [2]. С этим же комплексом ряд исследователей связывают образование месторождения Дарасун [3]. Рудная минерализация на Березитовом месторождении проявлена в эксплозивных рудных телах мезозойского возраста, которые в плане имеют дайкообразную и линзообразную формы, преимущественно СЗ, реже СВ простирания.

Впервые оптически теллуриды золота (калаверит) и серебра (алтаит) на Березитовом были отмечены в зоне № 1 при детальной разведке (1982). Дальнейшие исследования руд [4, 5, 6] с использованием микроанализатора JEOL JXA-8100 и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV, **с** энергодисперсионными приставками Oxford Instrument INKA-sight, выявили микроминеральные парагенезисы теллуридов Au, Ag, Bi в зоне №1 и Au, Ag, Ni в зоне Фланговой Березитового рудного поля. Теллуриды Au, Ag, Bi установлены авто-

Химический состав микровключений теллуридов Bi, Au, Ag в мас. %

№ спектра	Te	Ag	Au	Bi	Fe	S	Сумма	Примечание
1	49.57	2.54		47.83			99.94	теллуровисмутит
2	38.54	61.39					99.93	гессит
3	38.38	61.52					99.90	гессит
4	34.16	42.33	23.54				100.03	петцит
5	34.88	42.35	22.77				100.0	петцит
6	39.28	38.22	22.50				100.0	петцит
7	38.12	61.88					100.0	гессит
8	34.22	43.36	22.36				99.94	петцит
9	35.80	37.56	26.65				100.01	петцит
10					59.86	39.13	98.99	пирит
11	24.35			71.19	1.68	2.91	100.13	жозеит B
12	24.05			71.06	1.56	3.05	99.72	жозеит B
13	23.77			72.01	1.58	2.64	100.0	жозеит B

Примечание: анализы выполнены в ИГАБМ СО РАН, аналитик Н. В. Христофорова

рами в балансовых (гор. 670–690 м) и забалансовых (гор. 800 м) рудах зоны № 1.

Исследование вещественного состава, текстурно-структурных взаимоотношений минеральных парагенезисов показало, что висмут-золото-серебро-теллуридный парагенезис наложен на ранние рудные минеральные ассоциации: гематит-магнетит-пиритI-кварцевую; сфалерит-пирротин-кварцевую; сфалерит-халкопирит-галенит-пиритII-марказит-кварцевую (полисульфидную). Микровключения самородного золота отмечены во всех разновременных парагенетических ассоциациях месторождения: в продуктивном кварце, микропрожилках пирит-магнетитовых срастаний и в ассоциаци-

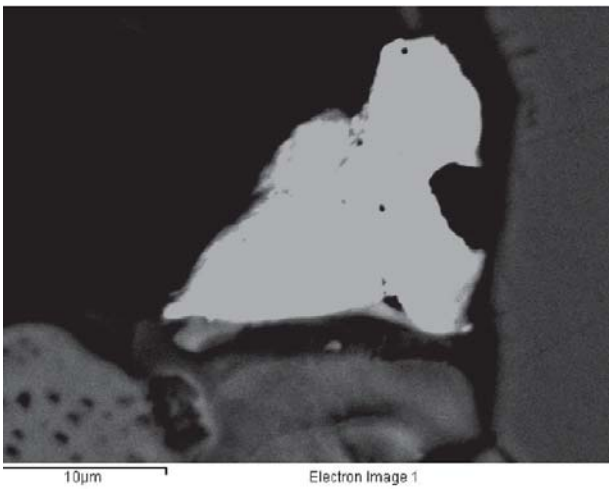
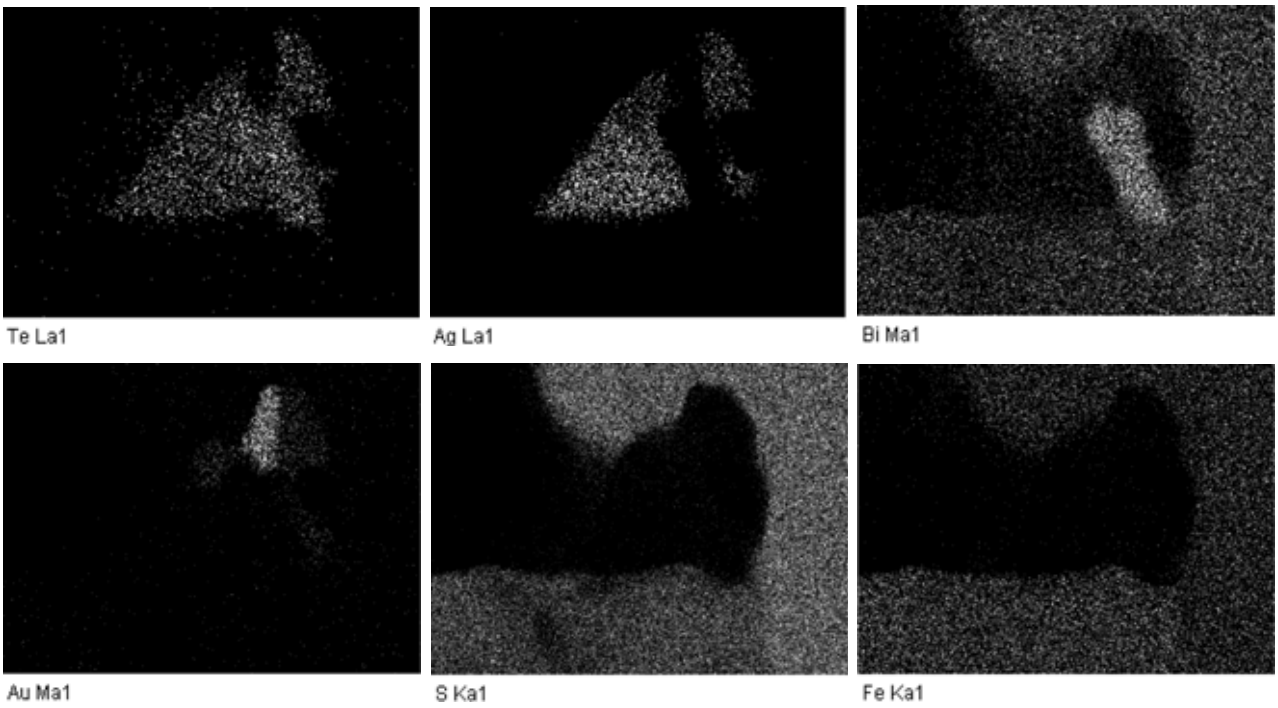
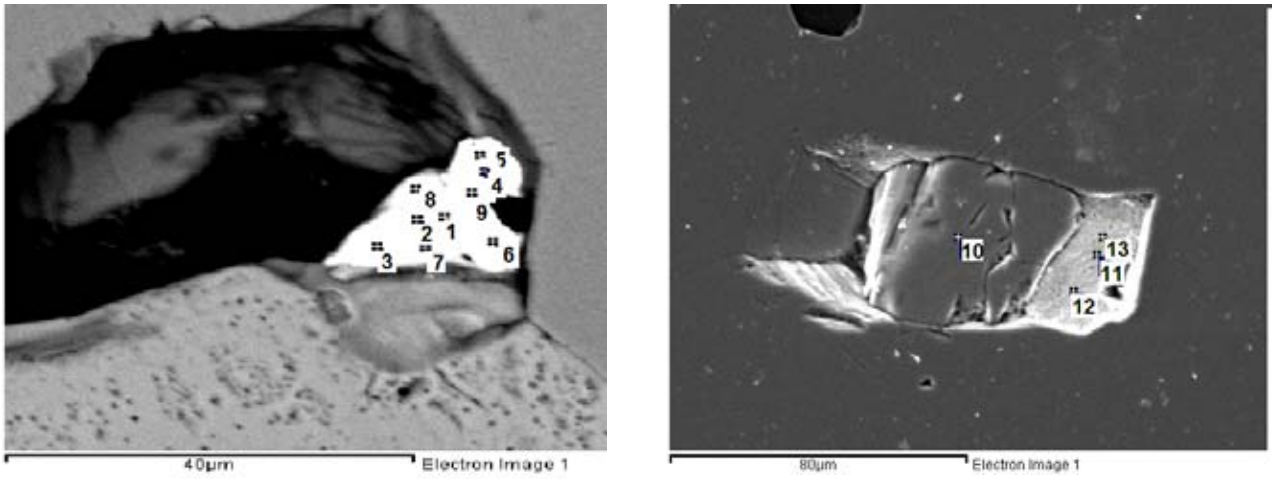


Рис. 1 Распределение элементов по площади аншлифа в характеристическом рентгеновском излучении





а б

Рис. 2. Полифазные микровключения с точками анализа: а) в межзерновом пространстве пирита, б) на границе пирита и пирротина

ях позднего рудного процесса совместно с серебром и теллуром. Растровые картины распределения элементов по площади аншлифа в характеристическом рентгеновском излучении отражают взаимоотношение микропарагенезисов (рис. 1). Все микроминералы находятся в галените, пирротине, пирите и межзерновом пространстве пирита (рис. 2 а, б).

Результаты рентгеноспектрального анализа полифазовых микровключений теллуровисмутита, жозеита B, петцита и гёссита, выделенных в микротрещинах пирита, а также на границе зёрен пирита и пирротина приведены в таблице (номер спектра соответствует номеру на рис. 2). Подобные микровключения петцита в пирите отмечены В.Н. Аношкиным (1985) на крупном месторождении Дарасун. Исследуемые минералы не стехиометричны, отмечены незначительные вариации содержаний всех элементов, что является отражением изменений физико-химических характеристик минералообразующей системы. В этой системе более ранними образованиями эндогенных руд являются теллуриды висмута и никеля затем золота, в ходе рудообразования они сменяются теллуридами золота и серебра, а наиболее поздние образования представлены теллуридами серебра [7].

Таким образом, обнаружение микропарагенезиса теллуридов Bi, Ni, Au, Ag в рудах Березитового рудного поля указывает на широкий диапазон физико-химических обстановок формирования — от мезотермальных до эпитермальных. Минерагеническое сходство с месторождением Дарасун, входящего в одну рудно-магматическую систему с Березитовым, дополняет принадлежность их к единой Дарасунско-Балейской глубинной структуре.

Литература

1. *Юргенсон Г. А.* Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск: Наука, 2003. 368 с.

2. *Берзина А. П., Сотников В. И.* Магматические центры с Cu-Mo- порфировым оруденением Центрально-Азиатского подвижного пояса (на примере Сибири и Монголии) // Геология и геофизика. 1999. Т. 40 (II). С. 1605–1618.

3. *Прокофьев В. Ю., Бакшеев И. А., Зорина Л.Д., Белявский Б. В., Бортников Н. С.* Первая оценка возраста золотых руд месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) Sm-Nd методом // Доклады РАН, 2006. Т. 409. № 5. С. 673–676.

4. *Рогулина Л. И., Воропаева Е. Н., Карабцов А. А.* Теллуридно-никелевая минерализация Березитового золото-полиметаллического месторождения (Верхнее Приамурье) // Новые и нетрадиционные типы месторождений полезных ископаемых Прибайкалья и Забайкалья. «Материалы Всероссийской научно-практической конференции 10–12 ноября 2010» Улан-Удэ: ЭКОС, 2010. С. 144–147.

5. *Рогулина Л. И., Молчанова Г. Б.* Благороднометальная и никелевая теллуридная минерализация Березитового золоторудного поля (Верхнее Приамурье, Россия) // Зап. РМО. 2011. № 1. С. 90–100

6. *Рогулина Л. И., Анисимова Г. С., Воропаева Е. Н.* Висмутовая и благороднометалльная теллуридная минерализация Березитового золото-полиметаллического месторождения (Верхнее Приамурье) //Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. «Материалы Всероссийской научно-практической конференции 29-30 марта 2012». Якутск: Издательский дом СВФУ, 2012. Т II. С. 123–126.

7. *Спиридонов Э. М., Плетнев П. А.* Месторождение медистого золота Золотая Гора (О «золото-родингитовой» формации) М.: Научный Мир, 2002. 202 с.

Минералы-носители никеля и кобальта в верхнеюрских породах Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев

В. А. Салдин, И. Н. Бурцев
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *litgeo@geo.komisc.ru*

Чим-Лоптюгское месторождение горючих сланцев находится на северо-западе Яренского сланценосного района Вычегодского бассейна и входит в состав Волжско-Печорской сланценосной провинции [4, 5]. В ходе детальной разведки месторождения (2008–2010 гг.), в которой участвовали авторы статьи, были получены новые геологические данные, в том числе по минералогии и геохимии. В настоящей работе рассматривается природа геохимических аномалий Ni и Co в разрезе верхнеюрских отложений разведанного месторождения.

Верхнеюрский разрез этого района слагают горючие сланцы с различной примесью глинистого и карбонатного материала, глины известковые темно-серого и зеленовато-серого цветов, сильно глинистые известняки (мергели) и редкие слои песчаников. Толща расчленена на пачки снизу вверх по разрезу: 1) глинистую зеленоцветную (2–10 м), 2) глинистую пестроцветную (1.0–2.5 м), 3) сланценосную сероцветную (1.9–4.5 м), 4) сланценосную темноцветную (5–14 м) и 5) глинистую надсланцевую (0–22 м). Отложения первой пачки относятся к нерасчлененным оксфордскому и кимериджскому ярусам, а вышележащие отложения — к средневолжскому подъярусу волжского яруса [4–6]. Многочисленные остатки морских организмов в этих отложениях указывают на их мелководноморской генезис.

Ранее в верхнеюрских отложениях Яренского сланценосного района по данным полуколичественного спектрального анализа были выявлены геохимические аномалии ряда элементов, в том числе Ni и Co [4]. Их минералом — концентратором предположительно считался глауконит и, возможно, гидроксиды железа. Проведенные нами геохимические исследования (1500 анализов) подтверждают характер распределения элементов по разрезу, установленный нашими предшественниками. Аномальные концентрации Ni и Co приурочены к нижним частям разреза верхнеюрских отложений — к глауконитсодержащим породам зеленоцветной пачки.

С целью выяснения минералов-концентраторов этих элементов породы зеленоцветной пачки были исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400, оснащенного энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300 (напыление углеродом, рабочее напряжение 20 kV).

Объектом изучения были нерастворимые в воде частицы глауконитсодержащих глин из верхней части зеленоцветной пачки. В результате исследований были установлены минералы носители Ni и Co.

Методами электронной микроскопии повышенные (первые проценты) содержания Ni и Co установлены в дисульфиде Fe. Судя по распространенным обликам кристаллов (октаэдры, кубооктаэдры), многие из них относятся к пиритам. Главными же концентраторами Ni и Co являются минералы ваэсит и бравоит. Это редкие минералы из группы пирита, являющиеся членом изоморфного ряда NiS_2 (ваэсит) — FeS_2 (пирит).

Химический состав Co-Fe-Ni дисульфидов приведен в таблице 1. Расчеты формульных коэффициентов дисульфидов глин зеленоцветной пачки проводились по скорректированным данным (табл. 2). Для наглядности составы показаны на треугольной диаграмме Co-Fe-Ni (рис. 1), построенной по их массовым долям [1, 6]. Согласно этой диаграмме к ваэситу, пириту и каттьериту относятся минералы твердых растворов с атомным содержанием 80 % и более соответственно Ni, Fe и Co. Все ряды между этими тремя конечными членами охватывает бравоит. На диаграмме фигуративные точки Co-Fe-Ni дисульфидов зеленоцветной пачки оксфорд-киммериджских отложений образовали три группы, расположившиеся в полях пирита (6 точек измерений), ваэсита (11 точек измерений) и бравоита (16 точек измерений).

Правильные октаэдрические кристаллы ваэсита и бравоита (или в виде зерен изометричной формы) микронной размерности наблюдаются на поверхности разных минералов (пирит, кальцит, глауконит), округлых глинистых комков (пеллет?) и частиц неясного происхождения (рис. 2). Наблюдается две формы выделений Co-Fe-Ni дисульфидов: они покрывают всю поверхность субстрата (рис. 2, А — Г) или только его часть (рис. 2, Д, Е) в виде тончайшей корки или образуют «гнезда» и отдельные зерна.

Такой характер нахождения Co-Fe-Ni сульфидов указывает на более поздний их генезис относительно минералов и агрегатов субстратов. На основании микрозондовых анализов был определен ряд мелких (1–10 мкм) минералов: сфалерит, галенит, молибденит, халькопирит, ильменит, монацит,

Таблица 1

Состав кобальт-никельсодержащих дисульфидов в глинах зеленоцветной пачки Чим-Лоптюгского месторождения

№	Номер точек	Химический компонентный состав, мас.%						
		Ni	Co	Fe	Cu	S	As	Сумма
1	8-3-3	0.90		35.06	0.76	41.13	–	77.85
2	10-7-2	1.16	–	38.64	0.06	48.99	–	88.85
3	3-2-3	0.54	–	39.26	0.24	44.33	0.24	84.88
4	10-7-3	1.55	–	43.89	0.26	53.84	–	99.54
5	10-7-1	1.64	–	38.67	0.24	47.27	–	87.82
6	4-1-4	3.74	0.29	33.16	0.38	44.28	–	81.85
7	5-3-1	9.45	1.60	27.1	0.50	31.1	–	69.75
8	3-2-2	8.77	0.74	31.97	0.33	48.01	0.40	90.22
9	4-1-5	6.88	0.58	17.98	0.35	20.26	–	46.04
10	10-4-2	26.55	2.66	7.56	0.92	27.38	–	65.07
11	6-2	30.23	5.57	7.55	0.46	49.59	–	92.94
12	8-1-1	29.16	3.87	5.51	–	43.45	–	81.99
13	5-1-3	28.34	6.95	5.47	–	44.04	–	84.80
14	3-2-1	17.70	1.53	24.44	–	49.01	–	92.68
15	9-5	14.35	0.86	17.05	–	24.76	–	57.02
16	10-1-1	31.10	3.75	8.62	–	48.62	–	92.09
17	5-1-2	27.93	6.96	9.08	–	37.86	–	81.83
18	3-4-1	27.45	3.81	6.17	–	42.15	–	79.58
19	5-9-4	26.69	6.46	8.82	–	49.77	–	91.74
20	5-9-3	27.72	4.03	7.28	–	47.3	–	86.33
21	4-5-1	35.16	4.04	5.87	–	47.95	–	80.23
22	1-4-10	35.28	2.85	6.50	–	49.73	–	94.36
23	1-4-4	37.24	5.04	2.35	–	50.83	–	95.36
24	1-4-3	37.30	5.05	2.36	–	50.90	–	95.61
25	1-4-2	36.81	4.14	6.40	–	47.58	–	94.93
26	3-4-4	34.57	4.88	4.3	–	45.24	–	88.99
27	3-4-5	35.40	4.22	4.33	–	48.43	–	92.38
28	3-6-3	40.8	4.24	5.64	–	46.23	–	96.91
29	3-2-4	33.27	2.07	7.81	–	41.59	–	84.74
30	1-4-5	37.61	5.00	1.99	–	48.74	–	93.34
31	1-2	39.83	3.38	4.65	–	45.68	–	93.54
32	3-6-4	36.87	3.60	6.22	–	44.09	–	90.78
33	5-4-1	33.73	1.81	4.85	–	42.16	–	82.55

Примечание. Принадлежность составов к минеральным видам: 1–6 — пирит; 7–22 — бравоит; 23—33 — ваэсит. Первые две цифры в номерах точек измерений обозначают какой-либо нерастворенный компонент глины (минерал или агрегат минералов), а последняя цифра — порядковый номер измерения на этом компоненте.

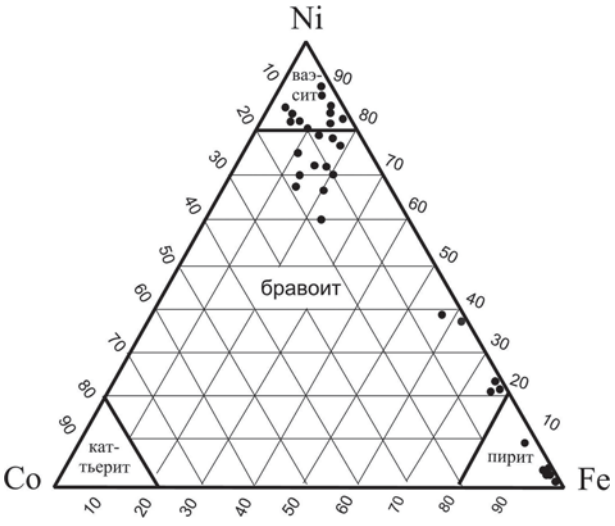


Рис. 1. Фигуративные точки составов дисульфидов оксфордско-кимериджских глин Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев на треугольной диаграмме Co-Fe-Ni

хромшпинелид, барит, фосфатные минералы, самородные серебро, медь, железо и олово.

В изученных оксфордско-кимериджских глинах Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев выделено две стадии аутигенного диагенетического минералообразования. На первой стадии возникли широко распространенные глауконит и пирит, причем последние всегда «чистые» относительно примесей Ni и Co. На второй стадии образовались пирит (второй генерации) часто с примесью Ni, бравоит и ваэсит, представленные кристаллами и зернами микронной (1–5 мкм) размерности. На этой стадии образовался и сфалерит. Об этом свидетельствуют нахождение сфалерита совместно с Co-Fe-Ni дисульфидами в строении корок и повышенное содержание элементов Zn связанного с геохимическими аномалиями Ni и Co. Возможно, на этой стадии образовались также халькопирит, молибденит, галенит, самородные цинк, железо, серебро и олово.

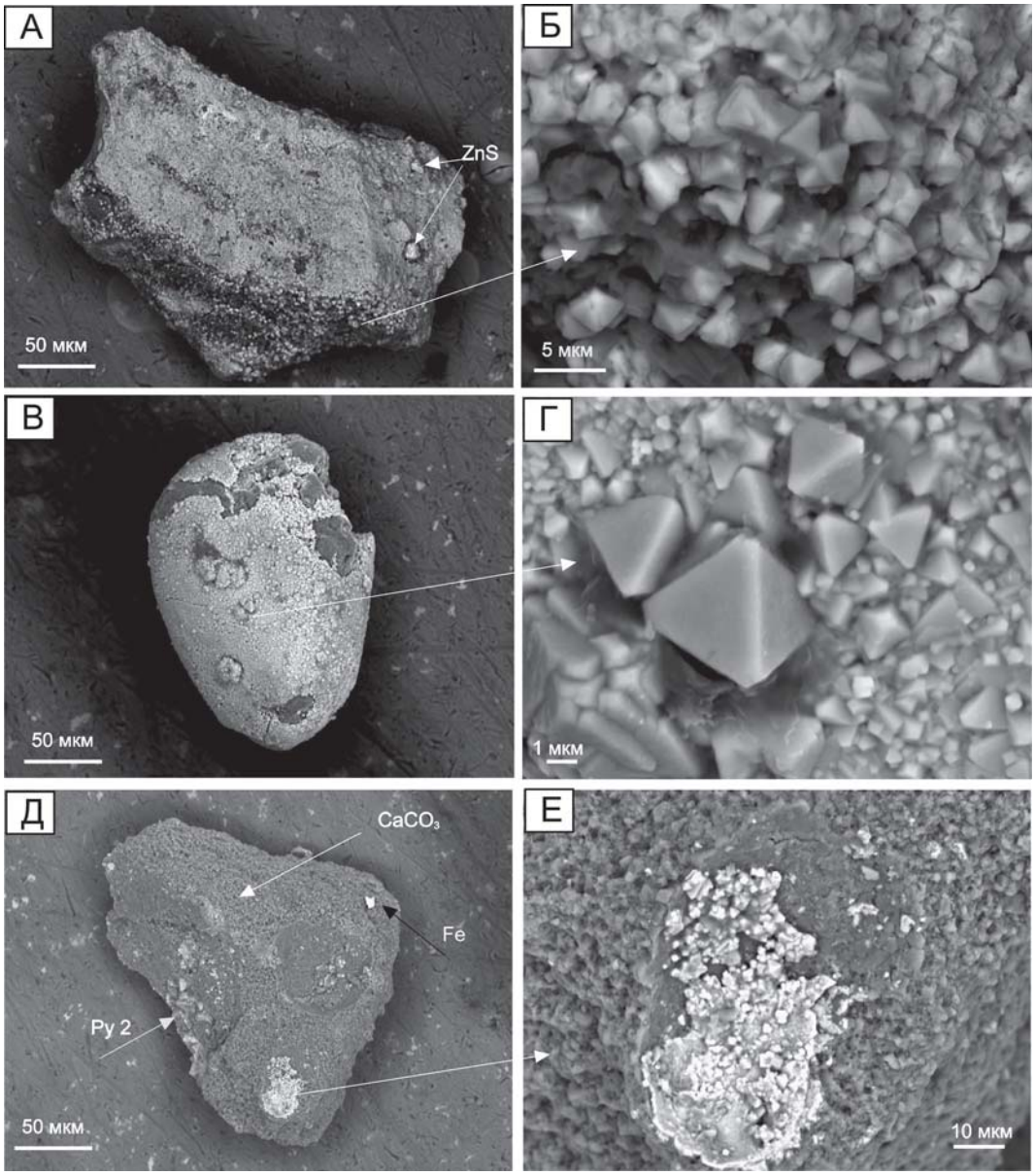


Рис. 2. Корки ваэсита на поверхности субстратов разного состава:
А — микрощетки ваэсита на поверхности частицы неясного состава (1-4, обр. 55, скв. 531, инт. гл. 44.15 — 44.20 м); Б — октаэдры ваэсита (деталь А); В – глинистый комок (пеллета?) с коркой ваэсита (3-4, обр. 42, скв. 539, инт. гл. 26.70—26.80 м; Г – микрощетки с разными размерами октаэдров ваэсита (деталь В); Д — обломок кальцита с корками ваэсита (3–6, обр. 42, скв. 539, инт.гл. 26.70 — 26.80 м); Е — зерна ваэсита (деталь Д).
Py2 — пирит второй генерации, ZnS — сфалерит, $CaCO_3$ — кальцит, Fe — самородное железо

Геохимические аномалии Co и Ni были установлены в верхнеюрских отложениях разреза «Ивкино» в Костромской области [2]. Co-Fe-Ni сульфиды детально описаны в фосфорите верхнеюрских отложений Сысольского сланценосного района [3]. Дальнейшее изучение сульфидных минералов в разрезах верхнеюрских отложений северо-востока Русской плиты, возможно, позволит раскрыть природу источника никеля и кобальта.

Таким образом, аномальные содержания Co и Ni верхнеюрских пород Чим-Лоптюгского месторождения связаны с аутигенными минералами ваэситом, бравоитом и пиритом 2, образованных в позднюю стадию диагенеза.

Авторы благодарят В. Н. Филиппова за помощь в аналитических исследованиях, В. Д. Тихомирову и В. И. Ракина за ценные консультации и обсуждения материалов.

Литература

1. *Бетехтин А. Г.* Минералогия. М.: Изд-во геологической литературы, 1950. 956 с.

1. *Гаврилов Ю. О. Щепетова Е. В., Рогов М. А., Щербинина Е. А.* Седиментология, геохимия и биота волжских углеродистых отложений северной части Среднерусского моря (Костромская область) // Литология и полезные ископаемые, 2008, №43. С. 354–379.

Таблица 2

Расчетные формульные коэффициенты Co-Fe-Ni дисульфидов оксфордско-кимериджских глин Чим-Лоптюгского месторождения

№	Кристаллохимическая формула	№	Кристаллохимическая формула
1	$(Fe_{0.97}, Ni_{0.02}, Cu_{0.02})_{1.01} S_{1.99}$	18	$(Ni_{0.72}, Fe_{0.17}, Co_{0.10})_{0.99} S_{2.01}$
2	$(Fe_{0.93}, Ni_{0.03})_{0.96} S_{2.05}$	19	$(Ni_{0.60}, Fe_{0.21}, Co_{0.14})_{0.95} S_{2.05}$
3	$(Fe_{1.04}, Ni_{0.01})_{1.05} (S_{1.97}$	20	$(Ni_{0.66}, Fe_{0.18}, Co_{0.10})_{0.94} S_{2.06}$
4	$(Fe_{0.95}, Ni_{0.03})_{0.98} S_{2.02}$	21	$(Ni_{0.79}, Fe_{0.14}, Co_{0.09})_{1.02} S_{1.98}$
5	$(Fe_{0.95}, Ni_{0.04}, Cu_{0.01})_{1.00} S_{\cdot 2.01}$	22	$(Ni_{0.78}, Fe_{0.15}, Co_{0.06})_{0.99} S_{2.01}$
6	$(Fe_{0.87}, Ni_{0.09}, Co_{0.01})_{0.97} (S_{2.02}, As_{0.01})_{2.03}$	23	$(Ni_{0.83}, Co_{0.11}, Fe_{0.05})_{0.99} S_{2.03}$
7	$(Fe_{0.88}, Ni_{0.29}, Co_{0.05}, Cu_{0.01})_{1.23} S_{1.76}$	24	$(Ni_{0.81}, Co_{0.11}, Fe_{0.05})_{0.97} S_{2.03}$
8	$(Fe_{0.77}, Ni_{0.20}, Co_{0.02}, Cu_{0.01})_{1.00} (S_{2.00}, As_{0.01})_{2.01}$	25	$(Ni_{0.82}, Fe_{0.15}, Co_{0.09})_{1.06} S_{1.94}$
9	$(Fe_{0.89}, Ni_{0.32}, Co_{0.03}, Cu_{0.02})_{1.26} S_{1.75}$	26	$(Ni_{0.82}, Co_{0.12}, Fe_{0.11})_{1.05} S_{1.96}$
10	$(Ni_{0.90}, Fe_{0.27}, Co_{0.09}, Cu_{0.03})_{1.29} S_{1.71}$	27	$(Ni_{0.80}, Co_{0.10}, Fe_{0.10})_{1.00} S_{2.00}$
11	$(Ni_{0.67}, Fe_{0.18}, Co_{0.12})_{0.97} S_{2.02}$	28	$(Ni_{0.90}, Fe_{0.13}, Co_{0.09})_{1.12} S_{1.87}$
12	$(Ni_{0.74}, Fe_{0.15}, Co_{0.10})_{0.99} S_{2.02}$	29	$(Ni_{0.83}, Fe_{0.21}, Co_{0.05})_{1.09} S_{1.91}$
13	$(Ni_{0.70}, Co_{0.17}, Fe_{0.14})_{1.01} S_{1.99}$	30	$(Ni_{0.84}, Co_{0.11}, Fe_{0.05})_{1.00} S_{2.00}$
14	$(Fe_{0.57}, Ni_{0.39}, Co_{0.03})_{1.00} S_{2.00}$	31	$(Ni_{0.91}, Fe_{011}, Co_{0.08})_{1.10} S_{1.90}$
15	$(Fe_{0.68}, Ni_{0.55}, Co_{0.03})_{1.26} S_{1.73}$	32	$(Ni_{0.88}, Fe_{0.15}, Co_{0.08})_{1.11} S_{1.90}$
16	$(Ni_{0.70}, Fe_{0.20}, Co_{0.08})_{0.98}, S_{2.01}$	33	$(Ni_{0.86}, Fe_{0.13}, Co_{0.05})_{1.04} S_{1.97}$
17	$(Ni_{0.74}, Fe_{0.25}, Co_{0.18})_{1.17} S_{1.83}$		

2. *Глухов Ю. В., Макеев, Филиппов В. Н, Исаенко С. И, Варламов Д. А.* Кобальт-никельсодержащие сульфиды в фосфорите юрских отложений Ыбского проявления (Сысольская мульда). // Вестник ИГ, 2013, № 1. С.14–19.

3. *Капитанов В. М. и др.* Сводный отчет о поисковых работах на горючие сланцы в Яренгском сланценосном районе. Сыктывкар, 1985 г. Т.1. (Комигеолфонд. Инв. № 10050)

4. *Капитанов В. М., Павлов А. М., Лыюров С. В.* Яренгский сланценосный район // Горючие сланцы европейского севера СССР. Сыктывкар, 1989. С. 63–82.

5. *Лыюров С. В.* Юрские отложения севера Русской плиты. Екатеринбург: Уро РАН, 1996. 133 с.

6. Минералы. Справочник, том 1. /Гл. ред. Ф. В. Чухров. М.: Изд-во АН СССР, 1960, 617 с.

Магнетит Шохкадамбулакского железорудного месторождения (Северный Таджикистан) и особенности его состава

Н. С. Сафаралиев[1], А. Р. Файзиев[2]
[1] ТНУ, Душанбе; *chokadambulak@mail.ru*
[2] ИГССиС АН РТ; Душанбе; *faiziev38@mail.ru*

Скарново-железорудное месторождение Шохкадамбулак находится в западной части Карамазара (Северный Таджикистан), в геологическом строении которого принимают участие палеозойские интрузивные породы кислого и среднего состава с небольшими реликтовыми телами карбонатных пород. Здесь широко распространены также верхнепалеозойские вулканогенные образования.

Магнетит является основным рудным минералом месторождения, который слагает крупные пластообразные и жилообразные тела мощностью от 5 до 40 м, линзы, гнезда и вкрапленности. Текстуры магнетитовых руд массивные, реже гнездообразные и пятнистые. В рудах Западного участка наблюдаются брекчиевидные текстуры. Структура гипидиоморфнозернистая и аллотриоморфная. Вкрапленный тип обычно встречается в виде оторочек вокруг массивных магнетитовых тел. Под микроскопом выявляется зернистое строение магнетита. По крупности агрегаты магнетита можно подразделить на тонкозернистые (менее 0.1 мм), мелкозернистые (0.1–2 мм) и крупнозернистые (более 2 мм). Две первые группы являются наиболее распространенными и слагают преимущественно богатые руды месторождения. Встречаются также тонкодисперсные и пылевидные скопления минерала. Известны радиально–лучистые и пластинчатые агрегаты магнетита, которые образуются в результате замещения магнетитом пироксенов, амфиболов и гематита. Среди массивных магнетитовых руд Центрального участка обнаружены необычные колломорфные образования минерала [1] в виде почковидных агрегатов размером до 2–3 см с гладкой блестящей поверхностью. Внутреннее их строение концентрически–зональное за счет чередования зернистого и радиально-лучистого магнетита.

Магнетит в рудном поле встречается и в виде отдельных хорошо образованных кристаллов и их скоплений. Размер кристаллов от 1–2 мм до 0.5 см, в единичных случаях достигает 2–5 см. Форма кристаллов октаэдрическая, реже ромбододекаэдрическая и в виде комбинаций этих форм. Характерно зональное внутреннее строение кристаллов, обусловленное замещением аномального граната. Фактически это псевдоморфоза магнетита по гранату. Кроме граната магнетит интенсивно замещает пироксены и амфиболы. Образуется он и за счет мушкетовитизации гематита. При этом одновременно с магнетитом происходит выпадение из растворов пирита.

Магнетит относится к числу ранних рудных минералов. Сульфиды (пирротин, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, висмутин) замещают его и обычно локализуются в интерстициях между зернами магнетита. На контакте зерен магнетита и висмутина иногда отмечаются скопления теллуридов золота. В зонах окисления отмечается мартитизация с образованием вторичных гематитовых (мартитовых) руд. Удельный вес магнетита колеблется от 4.75 до 5.03. Пониженный вес минерала обусловлен микропримесями нерудных минералов. Микротвердость равна 524 — 585 кг/мм^2. Химический состав магнетитов Шохкадамбулакского рудного поля (вес. %, среднее из 11 анализов) в целом близок к теоретическому: Fe_2O_3 — 66.17, FeO — 29.52, MgO — 1.17, MnO — 0.23, CaO — 0.40, SiO_2 — 1.28, TiO_2 — 0.13, Al_2O_3 — 0.10, V_2O_5 — 0.003, P_2O_5 — 0.01. Несколько повышенное количество F_2O_3 против теоретического состава минерала, связано, по–видимому, с мартитизацией магнетита. Кроме того, химическими анализами в магнетитах обнаружены примеси Ga в количестве 0.0002 % (среднее из 26 анализов), Ge — 0.0010 %, Co — 0.002 %, а также Cu — 0.03 %, Cr — 0.03 %. Из других примесей отмечаются Bi, Pв и Zn (по 0.001%). Атомно-адсорбционным методом в магнетите определены (г/т, среднее из 23 анализов) Au (0.015), Ag (1.74), Cu (64), Ni (43), Zn (206), Pв (111), Co (700), Cd (10), Bi (140), Se (10).

Масс-спектрометрическим (ICP-MS) методом анализа в магнетите выявлен большой набор литофильных, халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов.

Из литофильных элементов в составе магнетита в повышенных количествах присутствуют Ca, Mg, Mn и Al (десятые доли процента). Содержание других примесей (Sr, Ba, Rb, Cs, Li, Be, Zr, U, Th) нижекларковое. Характерной примесью магнетита является бор. Среднее его содержание 23 г/т. Особенно повышенным количеством бора характеризуется минерал из Восточного участка месторождения — 40 г/т. Таким образом, присутствие литофильных элементов не могут отразиться на снижении качества железной руды.

Халькофильные элементы распределены неравномерно. Содержание некоторых из них (Hg, Bi,

Sb, Cd, Se, Te) выше кларка, а других (Ga, Ge, Zn, Hf, Nb, Ta, Pd) — ниже. Ртуть выступает в качестве типохимического элемента магнетитов. Среднее его количество равно 7.5 г/т, что почти на два порядка выше кларка этого элемента. Еще одним характерным элементом магнетитов, является висмут. Среднее его содержание 3.2 г/т.

Особо отметим содержание легирующих металлов в составе минералов, присутствие которых влияет на твердость, механическую стойкость, тугоплавкость, упругость, кислотоупорность, антикоррозионные и др. свойства сплавов из железа. Например, в магнетите среднее содержание Ti равно (г/т) 183, V — 32, Cr — 8.6, Ni — 12.2, Co — 11.3, W — 2.0, Mo — 0.85. Отмеченные металлы в минералах являются естественными легирующими добавками.

Однако из элементов-примесей в магнетитах Шохкадамбулакского месторождения наибольшее значение имеют повышенные количества благородных металлов - Ag и Au, которые могут стать предметом комплексной отработки, наряду с железом. Среднее их содержание в магнетите (г/т) 61 и 0.65 соответственно.

Сера, фосфор, а также Zn, Cu, и As относятся к вредным примесям железной руды. Содержание S в доменных рудах железа не должно превышать 0.3–0.5 % [2]. В магнетите из Шохкадамбулакского месторождения среднее содержание серы 0.107 %. Допустимое количество фосфора в таких рудах 0.2 %, а в магнетите месторождения концентрация элемента равно 0.009 %. При допустимом содержании в железных рудах As до 0.07 %, концентрация этого элемента в магнетите равна 0.003. В магнетите месторождения содержатся 0.012 % Zn и 0.006 % Cu, что намного ниже допустимого количества в рудах Zn (до 0.1 %) и Cu (0.2 %).

Среднее содержание суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) в магнетите равно 8.52 г/т, что более чем на порядок ниже их кларка в земной коре. Это согласуется с представлением, согласно которым скарновые минералы в целом характеризуются низкими концентрациями РЗЭ. В составе лантаноидов магнетита главная роль принадлежит лантановой подгруппе (78.3 %). На долю иттриевой и скандиевой подгрупп приходятся соответственно 13.7 и 8.0 % от общей суммы РЗЭ. Относительное содержания цериевой группы к иттриевой высокое ($\Sigma Ce:\Sigma Y=19.1$). Еще выше в магнетитах значение La:Yb-отношения (15.0). Для минерала характерна отрицательная европиевая аномалия (0.49). Такое поведение РЗЭ в магнетите месторождения является свидетельством того, что оруденение, вероятно, связано с постмагматическими продуктами расплавов подкорового (мантийного) происхождения.

Многочисленные определения температур гомогенизации флюидных включений в кварце, находящегося в тесной парагенетической ассоциации с магнетитом показывают, что формирование магнетитовой минерализации на месторождении происходит в интервале температур 520–475 °С и давлений 1.5–1.0 кбар. Анализ тройных водных вытяжек из магнетитов показывает на невысокую общую их минерализацию (среднее из 8 анализов) — 0.69 мг/экв. Главным анионом является HCO_3^- (47.74 экв.%). Содержание других компонентов сравнительно низкое (в экв.%): CO^{2-}_3 (19.07), Cl^- (17.56), SO_4^{2-} (9.66) и NO_3^- (5.97). Основным катионом в водных вытяжках магнетитов является Ca^{2+} (среднее 59.50 экв.%). Менее развиты Mg^{2+} (23.0), Na^+ (13.2) и K^+ (5.0).

Литература

1. *Моисеева М. И.* Минералогия Кураминского хребта // Ташкент: Фан, 1969. 204с.

2. *Яковлев П. Д.* Промышленные типы рудных месторождений. М: Недра, 1986. 356 с.

Пемзообразные сидеритолиты как пример неизвестного ранее типа горных пород

В. И. Силаев[1], Д. Н. Ремизов[2], И. И. Голубева[1], В. Н. Филиппов[1], В. П. Лютоев[1], Ю. С. Симакова[1]

[1] ИГ Коми НЦ РАН, Сыктывкар; *silaev@geo.komisc.ru*
[2] ФГУП «ВСЕГЕИ», Санкт-Петербург; *dnr1957@yandex.ru*

В 2011 г. при проведении международной экспедиции на архипелаге Новосибирские острова (ФГУП «ВСЕГЕИ» и BGR, Germany) в юго-восточной части о. Бельковский в основании пачки кайнозойских коричневато-серых неслоистых алевроглинистых туффитов был выявлен горизонт мощностью 15–20 см, почти нацело сложенный сильно пористой шлако- или скорее пемзообразной буровато-коричневой до почти черной породой с включениями обломков и бомб (?) трахибазальтов размером 10–20 см. Этот горизонт с несогласием залегает на породах терригенной олистостромово-турбидитовой толщи D_3–C_1 возраста, но имеет согласный контакт с вышезалегающими туфоалевритами и глинами. По результатам предварительных исследований [1] пемзообразная порода была определена как «миндалекаменный сидеритолит замещения, возможно пиролюзитовый», образовавшийся за счет «миндалекаменных пемз трахибазальтов» путем замещения их основной массы сидеритом «при вторичных инфильтрационных процессах».

Внешне исследуемая порода из-за насыщенности достаточно крупными пустотами действительно похожа на вулканическую пемзу (рис. 1, а, б). Однако в шлифе в отличие от настоящей пемзы она представляет собой почти идеальную композицию в основном близких по размеру почти идеально округлых пустот, разделенных как бы перегородками из минерального вещества (рис. 1, в). Пористость породы, определенная методом случайных секущих, составила 74–75 %, что на 10–20 % превышает пористость вулканических пород пузырчатого строения. Размер пор варьируется в пределах 0.2–7 мм, определяясь в среднем как 0.98 ± 0.86 мм. Наиболее удивительной особенностью внутреннего строения породы под микроскопом являются вполне очевидные с онтогенической точки зрения картины обрастания полостей микрокорками преимущественно сидеритового состава и параллельно-шестоватого строения с выдержанной толщиной в пределах 0.2–0.6 мм (рис. 1, г). Такое строение мы объясняем результатом кристаллизации сидерита на поверхности газовых пузырьков, первоначально покрытой пленкой раннего ультрадисперсного сидерита, послужившего и субстратом, и источником вещества для образования микрокорок. Последние сложены шестоватыми индивидами размером 100–200 мкм, многие из них имеют секториальную форму, аналогично тому, как это бывает в случаях параллельного срастания сферолитов (рис. 1, д). Вся картина строения промежутков между полостями выглядит тождественной картине строения минеральных секреций, возникающих в результате зарастания пустот.

В сканирующем электронном микроскопе строение пемзообразного сидеритолита определяется геометрически правильной системой субизометричных чашеобразных ячей размером от 660 Ч 600 до 1135 Ч 1000 мкм, в промежутках между которыми наблюдается довольно плотный глобулярно-микрозернистый агрегат сидерита (рис. 1, е). В днищах и в стенках ячей имеются от одного до трех отверстий размером от 35 Ч 30 до 400 Ч 200 мкм, через которые, вероятно, и стравливался газ из первоначальных пузырей. Вторым важным элементом микростроения сидеритолитов являются пустотелые глобулы, стенки которых сложены кристаллитами сидерита субмикронного размера. Размер глобул колеблется от 800 Ч 550 до 1235 Ч 1065 мкм, достигая в среднем (1109 ± 128) Ч (936 ± 156) мкм. Толщина стенок определяется в пределах 185–315 мкм. Можно предполагать, что эти пустотелые глобулы первоначально тоже были пузырьками, на поверхности которых впоследствии и образовались агрегации карбонатных кристаллитов. Индивиды сидерита характеризуются выпуклогранностью, варьируясь по размеру от 70 до 150 мкм (рис. 1, ж). Габитус индивидов можно трактовать как призматический, определяющийся гранями $(10\bar{1}0)$ или $(11\bar{2}0)$. При больших разрешениях обнаруживается, что индивиды сидерита имеют микроблочное строение, что прямо указывает на кристаллизацию из газа-раствора, сильно насыщенного ультрадисперсной взвесью карбонатных частиц. Последняя, наряду с пылью на поверхности пузырей, и обеспечивала, вероятно, образование сидеритовых микрокорок.

Использование атомно-силовой микроскопии показало, что пределы дисперсности индивидов и субиндивидов сидерита дистигают 50–300 нм. При соответствующих разрешениях выявляются глобулообразные, округлые сглаженно-угловатые и округлые с признаками огранения частицы, соединяющиеся в цепочки и более сложные агрегации по 5–10 штук. Эти частицы явно обрадают собственными фазовыми поверхностями и разделены вопл-

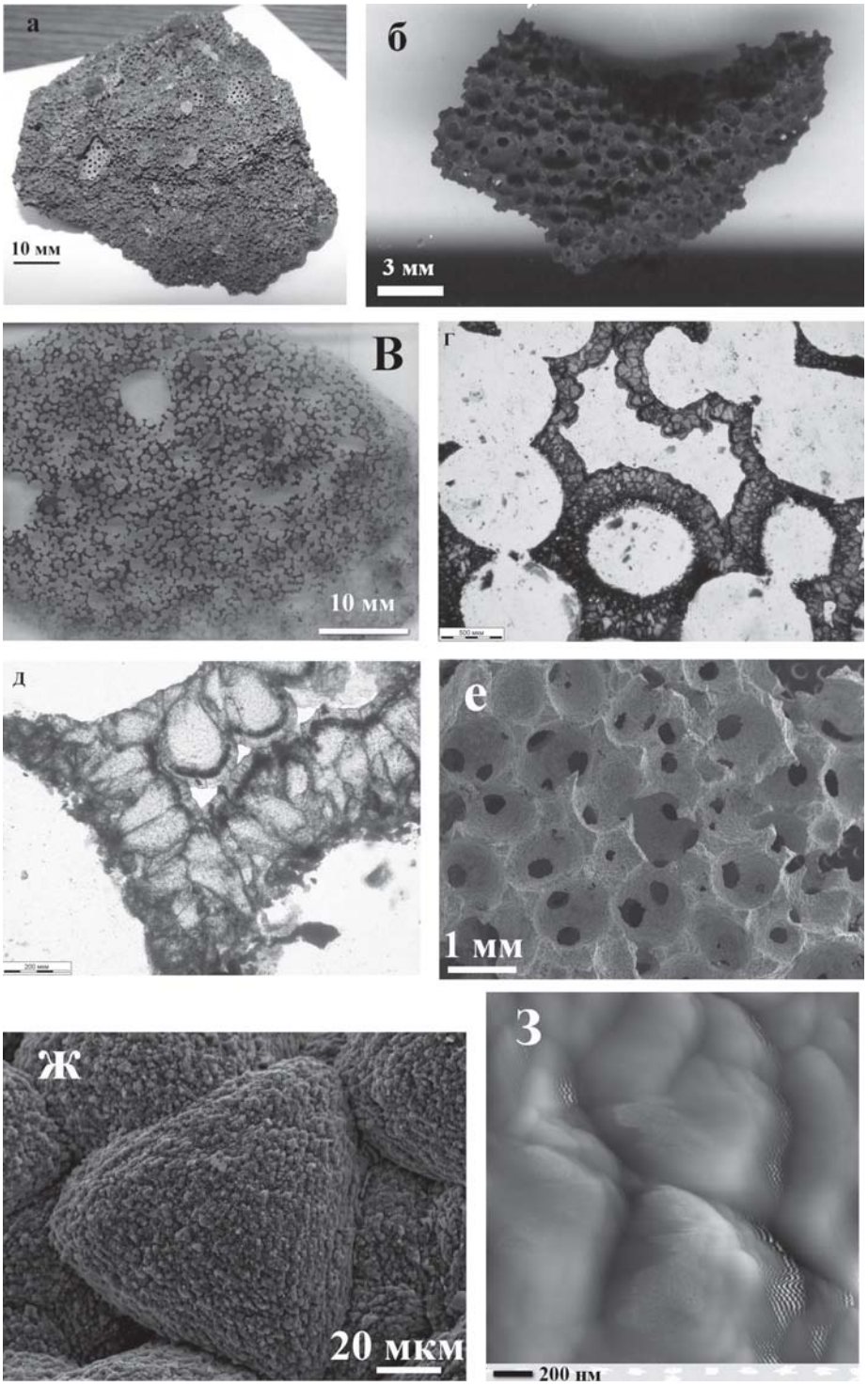


Рис. 1. Внешний вид (а, б), и микростроение в шлифе (в–д), в сканирующем электронном (е, ж) и атомно-силовом (з) микроскопах пемзообразного сидеритолита

не отчетливыми межфазовыми границами (рис. 1, з). Вся наблюдающаяся картина подтверждает выше высказанное предположение об образовании индивидов сидерита в исследуемой породе путем гетерогенной кристаллизации, когда в качестве строительного материала высупали не только атомы, но и ультрадисперсные частицы сидерита.

По валовому химическому составу исследуемая горная порода довольно контрастно отличается от всех других пород в кайнозойском вулканогенно-осадочном разрезе. Ее особенностями являются высокая карбонатность, железистость и повышенная марганцовистость (мас. %): SiO_2 24.73, TiO_2 0.23, Al_2O_3 12.99, Fe_2O_3 51.89, MnO 4.63, CaO 3.23, Na_2O 0.32, K_2O 0.45, P_2O_5 1.20, SO_3 1.63. Специфическим компонентом породы служит примесь углеродистого вещества. По результатам двукратного химического анализа разных навесок валовое содержание некарбонатного углерода в сидеритолите составило 0.4–0.5 мас. %.

Методом МС-ИСП в составе сидеритолита обнаружено 30 микроэлементов, в том числе 14 лантаноидов. Из полученных данных следует, что сидеритолит многократно обогащен редкими землями относительно среднего платобазальта и терригенных осадочных пород, включая эталонные архейские сланцы. Кроме того, он характеризуется аномально высоким для коровых карбонатных пород содержанием V, Cr, Sb, Hf, U, Y, явным обогащением центростремительным Cr и минимально центробежным V относительно центробежного Ba. По Zr/Y отношению сидеритолит занимает промежуточное положение между сопутствующими ему в кайнозойском разрезе трахибазальтами и туффитами, но при этом гораздо меньше обогащен Zr относительно Y по сравнению с земной корой. По Zr/Hf и Th/U отношениям рассматриваемая порода сидеритолит ближе к туффитам, но при этом гораздо меньше обогащена Zr относительно Hf и Th относительно U по сравнению с земной корой. По соотношениям между группами мантийных, мантийно-коровых и коровых элементов пемзообразный сидеритолит близок не к экзогенно-осадочным породам и даже не к туффитам, а непосредственно к трахибазальтам.

Тренд хондритнормированных концентраций лантаноидов в сидеритолите характеризуется пологим отрицательным наклоном и незначительным европиевым минимумом. В сравнении с псаммитами и туффитами сидеритолит обогащен редкими землями в 3–6 раз. Более близкими к нему по рассматриваемому признаку выглядят трахибазальты. Весьма примечательным представляется и четко выраженный на кривой лантаноидного тренда в сидеритолите иттербиевый максимум, что может указывать на подокоровый источник вещества. Единственными более или менее сопоставимыми с сидеритолитом по степени обогащения редкими землями горными породами являются кимберлиты и карбонатиты.

По результатам рентгендифракционного, термического, рентгеноспетрального микрозондового анализов и мёссбауэровской спектроскопии в исследуемом сидеритолите выявлены 16 минералов: сидерит, кальцит, кварц, диоктаэдрическая слюда, диоктаэдрический хлорит, циркон, ванадинит, апатит, ксенотим, флоренсит, гипс, натроярозит, пирит, магнетит, рутил, гётит. Нормативно-минеральный состав породы определяется следующим образом (мол. %): Mn-содержащий сидерит 55–60, кальцит 5.5–8.5, кварц 4.5–7, слюда+хлориты 17–19, натроярозит 3–6, REE-фосфаты 1–2, гётит 5–6, остальные минералы — менее 1.

Сидериту на рентгенограммах отвечают отражения (нм, в скобках индексы плоскостей): 0.361 (012)–0.281 (104)–0.2355 (110)–0.2143 (113)–0.1972 (202)–0.1805 (024)–0.1512 (122). Параметры э. я., расчитанные по этим данным, составили (нм): a_o = 0.4710 ± 0.0002; c_o = 1.551 ± 0.002. В спектрах ИК-поглощения проявились все три основные полосы валентных (1426 $см^{-1}$) и деформационных (877, 712 $см^{-1}$) колебаний химических связей Fe–O, характеристичные для сидерита. В мёссбауэровском спектре сидерит проявляется почти симметричным дублетом с шириной компонент 0.3 мм/с, изомерным сдвигом около 1.2 мм/с и квадрупольным расщеплением 1.8 мм/с. Согласно результатам фитинга, на долю карбонатной фазы в исследуемой породе приходится около 80 % валового железа. Эмпирическая формула сидерита по данным микрозондового анализа рассчитывается как $(Fe_{0.88–0.96}Mn_{0.03–0.12}Mg_{0–0.03})CO_3$.

Слоистые алюмосиликаты наблюдаются в виде микрочешуйчатых хлорит-слюдистых агрегатов. По данным рентгеноструктуного и рентгеноспектрального микрозондового анализов мы имеем дело с железистым диоктаэдрическим хлоритом и диоктаэдрической слюдой алюминоселадонитового состава. Последнее подтверждается и данными ЯГР-спектроскопии — дополнительные дублеты с большим и малым квадрупольным расщеплением в мёссбауэровских спектрах сидеритолита могут быть отнесены к ионам железа в октаэдрических M1- и M2-позициях именно в структуре диоктаэдрической слюды. Кроме алюминоселадонита, в этой породе

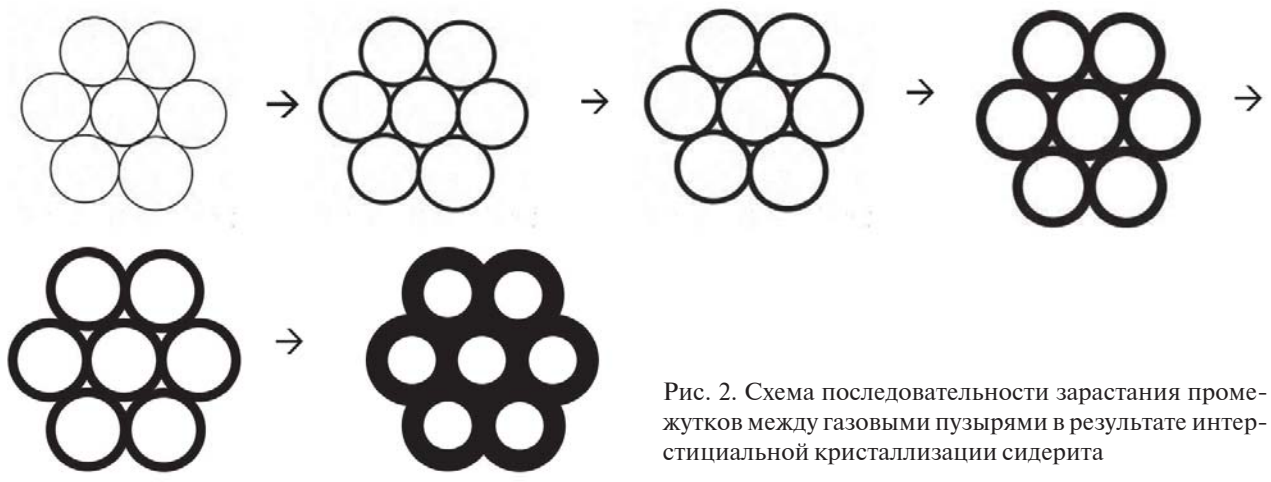


Рис. 2. Схема последовательности зарастания промежутков между газовыми пузырями в результате интерстициальной кристаллизации сидерита

обнаружена очевидно хрупкая Ca-Sr-K слюда, для которой в современной минералогической номенклатуре пока места не нашлось.

Минералы-примеси представлены пиритом, магнетитом состава $(Fe_{0.74}Mn_{0.10}Ni_{0.16})Fe_2O_4$ (магнетит — 74 , треворит — 16, якобсит — 10 мол. %), ванадинитом — $Pb_{4.80–4.93}[VO_4]_{2.26–3}[SO_4]_{0–0.74}(OH)_{0.86–1.40}$, цирконом — $(Zr_{0.99}Hf_{0.01})[SiO_4]$, ксенотимом — $(Y_{0.65}Dy_{0.13}Gd_{0.09}Er_{0.09})_{0.96}[PO_4]$, Ca-содержащим флореситом — $(Ce_{0.49}La_{0.26}Nd_{0.16}Ca_{0.10})_{1.01}Al_3[PO_4]_2(OH)_{5.93}$ (примесь вудхаузеита до 10 мол. %), марганцовистым гётитом — $(Fe_{0.88}Mn_{0.12})O(OH)$.

Таким образом, результаты проведенных исследований дают основание предположить, что исследованный нами пемзообразный сидеритолит является горной породой, образовавшейся в результате кристаллизации сидерита из эндогенного флюида, локализованного в промежутках между газовыми пузырями, поверхность которых была стабилизирована ультрадисперсной карбонатной пылью. Принципиальная схема последовательности образования такой породы показана на рис. 2. Кристаллизация сидерита происходила в направлении от поверхности пузырей внутрь интерстиций с образованием параллельно-шестоватых агрегатов подобно тому, как зарастают пустоты в обычных горных породах с образованием минеральных жеод или секреций. Источником вещества для шестоватого сидерита послужили ультрадисперсная сидеритовая пыль, налипшая на поверхность пузырей, а также углекислотный флюид, находящийся в интерстициальных пространствах.

Принимая такую версию образования пемзообразного сидеритолита, нельзя не понимать, что эта порода представляет собой неизвестный ранее генетический тип горных пород, который мы предлагаем определить как «пенолиты» (однорангово с экзолитами, магматитами, метаморфитами, метасоматитами, флюидолитами). Принципиальное отличие таких пород от вулканических пемз состоит в том, что последние являются результатом кристаллизации вспенившегося расплава, а «пенолиты» образуются непосредственно из пены.

Литература

1. *Проскурнин В. Ф., Петров О. В., Соболев Н. Н., Ремизов Д. Н., Виноградова Н. П., Юдин С. В.* Первые данные о проявлении олигоцен-раннемиоценового внутриплитного магматизма на о. Бельковский (Новосибирские острова) // Региональная геология и металлогения. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2012, № 52. С. 49–57.

Минералогия глинистых прослоев и нерастворимых остатков солей Верхнепечорского месторождения

Ю. С. Симакова[1], В. Н. Леденцов[2], С. Н. Шанина[1]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *yssimakova@geo.komisc.ru*
[2] ЗАО «МИРЕКО», Сыктывкар; *terriminerals@mail.ru*

Верхнепечорский калиеносный бассейн расположен в пределах Верхнепечорской впадины Предуральского краевого прогиба. Соленосные отложения распространены на площади более 6000 км^2. Галогенная формация Верхнепечорского бассейна охватывает верхнюю часть иреньского горизонта кунгурского яруса нижней перми, подстилается карбонатно-глинистыми и известняковыми отложениями верхнеартинского подъяруса, покрывается глинисто-мергельными и алевритово-песчаниковыми породами кунгурского яруса. В данной работе приводятся первые результаты исследований глинисто-аргиллитовых, глинисто-алевритовых, доломит-глинистых прослоев в разрезе соляной толщи Верхнепечорского месторождения, а также нерастворимых остатков солей из подстилающей толщи.

Использован керновый материал скв.15, пробуренной ЗАО «Мирекo» в 2011 г. Скважиной был полностью вскрыт пласт подстилающей соли в интервале 299.7–478.5 м, а также вмещающие отложения до глубины 499 м. Породы представляют собой глины и плотные аргиллиты с прослоями каменной соли. Установлен фазовый состав пород надсолевой толщи, вмещающих пород, глинисто-аргиллитовых прослоев и нерастворимого остатка солей.

Фазовый состав образцов определен при помощи рентгендифрактометрического анализа неориентированных и ориентированных образцов (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение — CuKб, Ni фильтр). Ориентированные препараты были приготовлены отмучиванием и осаждением глинистой фракции образцов на стеклянную подложку. Для них были получены дифрактограммы: а) воздушно-сухого образца, б) обработанного глицерином, в) прокаленного при температуре 550 °С.

Фазовый состав глинистой фракции приведен в таблице 1. Дифракционная картина глинистой фракции сильно маскируется присутствием солей (сульфатов и хлоридов). Чаще всего преобладающим минералом является галит, в одном из образцов доминирует сильвин.

Установлено, что содержание глинистой фракции в породах весьма незначительно; количество слоистых силикатов в глинистой фракции также крайне скудно. В целом фазовый состав сходен для всех изученных образцов по скв. 15. Во всех образцах преобладают неглинистые минералы — кварц, полевой шпат, доломит, гипс, ангидрит, а также соляные — галит и сильвин. Содержание гли-

Таблица 1

Фазовый состав глинистой фракции

№ п/п	№ обр	Иллит	Хлорит	См/сл	Кварц	Fsp (альбит)	Гипс	Ангидрит	Галит	Прочие
Надсолевая толща, покровная соль										
1	15002	+	+*?	И/Х?	+	+	+	+	+	
2	15011	+	+	И/Х	+	+	+	+	+	Доломит
3	15014	+	+	И/Х	+	+?	+	-	+	Сильвин, доломит, гидросульфат Mg?
Калийно-магниевые соли										
4	15020	+?	+*	И/Х	+	+	+	-	-	
5	15024	+*	+	И/Х	+	+	+	+	+	Кальцит, сильвин
6	15040	+*	+*	И/Х	+	+	+	+	+	Кальцит?, сильвин
Подстилающая соль										
7	15071	+	+	И/Х	+	+	+	+?	+	Эвхлорин? $NaKCu_3O[SO_4]_3$
8	15073	+	+	И/Х	+	+	+	+?	+	Доломит
9	15081	+*	+*	И/Х	+	+	+	+?	+	Доломит?
10	15356–357	+	+	И/Х	+	+	+	+	+	Сульфогалит $Na_6(SO_4)2FCl$?
11	15148	+	+	И/Х+ И/С	+	+	+	+?	+	Доломит
12	15149	+	+	И/Х+ И/С	+	+	+	-	+	
Вмещающие отложения										
13	15151	+	+	И/Х	+	+	+	-	+	

И/Х — иллит-хлорит, И/С — иллит-смектит, см/сл — смешанослойная фаза, Fsp — полевой шпат, * — измененный, гидратированный минерал, как правило, при насыщении глицерином интенсивность и форма рефлексов минерала несколько меняется, ? — минерал определен недостоверно или присутствует в незначительном количестве.

Таблица 2

Фазовый состав нерастворимого остатка солей

№ п/п	№ обр	Фаза
		Надсолевая толща
1	1/15	Доломит, кварц, хлорит, иллит, Fsp (альбит)
2	2/15	Гипс, ангидрит, кварц, галит , доломит
3	3/15	Хлорит, иллит, кварц, доломит, кальцит, Fsp (альбит)
		Подстилающая каменная соль
4	11/15	Ангидрит, доломит, кварц, хлорит, иллит, Fsp (альбит), гипс
5	12/15	Хлорит, иллит, кварц, Fsp (альбит), галит, доломит, гипс
6	18/15	Ангидрит, хлорит, иллит, кварц, доломит, Fsp (альбит)
7	25/15	Ангидрит, гипс
8	27/15	Ангидрит, гипс, кварц
9	30/15	Ангидрит, кварц, доломит, Fsp (альбит), хлорит, иллит
10	34/15	Ангидрит, гипс, кварц
		Вмещающие отложения
11	15/15	Хлорит, иллит, кварц, Fsp (альбит), галит, доломит, магнезит
12	16/15	Хлорит, иллит, кварц, Fsp (альбит), галит, доломит
13	17/15	Хлорит, иллит, кварц, Fsp (альбит), галит, доломит

Fsp — полевой шпат

нистых минералов несколько возрастает вниз по разрезу.

Слоистые силикаты представлены неразбухающими минералами — иллитом и хлоритом. Отмечаются они на дифрактограммах образцов толщи подстилающей соли и практически отсутствуют в калийной залежи. Глинистые минералы (иллит и хлорит), как правило, деградированы и сопровождаются также неразбухающими смешаннослойными фазами иллит/хлоритового, реже иллит/смектитового типа или, чаще всего, полностью заменяются ими. Хлорит преимущественно железистый, что на дифрактограммах выражается в более интенсивных четных отражениях минерала. Иллит характеризуется несколько увеличенными межплоскостными расстояниями 001 ~ 10.1–10.6 Е, так же как и хлорит (14.3–14.6 Е). Рефлексы иллита и хлорита, как правило, уширены и малоинтенсивны. Полученные данные подтверждают выявленный нами ранее факт [1], что хлорит и неразбухающие глинистые минералы в породах являются более устойчивыми, чем разбухающие в присутствии хлоридно-натриевых солей.

Наибольший интерес представляют смешаннослойные минералы глинистой фракции. В верхней части разреза скважины они полностью замещают иллит и хлорит. Диагностируются смешаннослойные фазы на дифрактограммах по серии нецелочисленных отражений в малоугловой области. Их межплоскостные расстояния, как правило, кратны сумме d/n иллита и хлорита в различных сочетаниях и равны ~ 21, 25, 30, 35 Е. При этом можно отметить некоторую степень гидратированности слоистых силикатов, выразившуюся в некотором увеличении базальных межплоскостных расстояний. Ниже по разрезу в глинистой фракции из образцов 15148 и 15151 отмечается присутствие некоторого количества (не более 20 % от глинистых минералов) разбухающей фазы смектитового типа. Эти образцы были отобраны из нижней части подстилающей соли, из приконтактовой зоны с вмещающими отложениями. Наличие смектитсодержащей фазы в породах может быть связано с присутствием высоких содержаний органики или изменением проницаемости пород.

Фазовый состав нерастворимого остатка солей изучался в неориентированных образцах (интервал сканирования 2-66°2Θ). В целом он практически не отличается от состава вмещающих пород отложений и пород надсолевой толщи. Результаты приведены в таблице 2. Преобладающими минералами этих образцов являются доломит, гипс, галит и ангидрит. Слоистые силикаты присутствуют в незначительном количестве и представлены преимущественно Fe-хлоритом и иллитом. Однако, в отличие от глинистых прослоев, в нерастворимом остатке солей глинистые минералы практически отсутствуют.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в соленосных толщах стабильны, в основном, неразбухающие слоистые силикаты — иллит и хлорит, а также смешаннослойные фазы, содержащие неразбухающие слои. По-видимому, это связано со стабилизацией иллитовых и хлоритовых межслоевых промежутков при многократном насыщении слоистых силикатов соляными растворами.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-М-56-2037 и Программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН № 12-И-5-2026.

Литература

1. *Симакова Ю.С., Митюшева Т. П.* Влияние антропогенного засоления на состав глинистых минералов почв // Кристаллогенезис и минералогия. II Международная конференция. Санкт-Петербург. 2007. С. 339—341.

Особенности рудной минерализации риодацитовых порфиров из разреза Печенгского комплекса пород, вскрытого скважиной СГ-3

П. К. Скуфьин, Ю. Н. Яковлев
Геологический институт КолНЦ РАН, Апатиты; *skuf@geoksc.apatity.ru*

Раннепротерозойская (2300–1800 млн лет) Печенгская структура сформирована породами печенгского комплекса мощностью до 11 км. Комплекс сложен четырьмя вулканогенными свитами (I, II, III и IV ВС), в основании которых — маломощные осадочные свиты. Кольская сверхглубокая скважина СГ-3 в интервале 4673.0–4832.0 м, на границе III и II ВС, подсекла интрузивное тело риодацитовых порфиров мощностью около 111 м, аналогов которым не было встречено до сих пор ни на поверхности, ни на глубине [1, 2]. Магматические породы кислого состава нехарактерны для разреза печенгского комплекса и в качестве продуктов дифференциации базальтовой магмы отмечены лишь в нижней части разреза. Интрузивное тело имеет однородное строение, структура порфировая с микрофельзитовой и лепидогранобластовой структурами основной ткани. Вкрапленники плагиоклаза и в меньшей степени кварца размером до 2Ч3 мм (20–30 %) погружены в тонкозернистый агрегат, состоящий из кварца, альбит-олигоклаза и слюдистых минералов — серицита, биотита и хлорита. Риодациты относятся к серии пород нормальной щелочности, пересыщенных глиноземом и обогащенных железом и магнием. По петрохимическому составу порфиры относятся к гиперстен-нормативным разновидностям. Средний химический состав (%, г/т): SiO_2 — 65.62; TiO_2 — 0.90; Al_2O_3 — 14.52; Fe_2O_3 — 4.14; FeO — 4.00; MnO — 0.11; MgO — 2.70; CaO — 3.28; Na_2O — 4.21; K_2O — 2.39; Ni — 20; Cr — 56; V — 220; Li — 26; Rb — 56; Sr — 160; Ba — 350; Nb — 14; Zr — 170; Hf — 2.34; Th — 3.23; U — 0.74; La — 17.0; Ce — 42.0; Nd — 22.00; Sm — 3.43; Eu — 1.10; Tb — 0.40; Yb — 1.25; Lu — 0.24. U-Pb возраст цирконов, отобранных из образца керна с глубины 4763.0 м, составляет 2043 ± 18 млн лет.

Среди сульфидов установлены халькопирит, пирит, пирротин, борнит, миллерит, зигенит, сфалерит и молибденит, среди оксидов — магнетит, гематит, ильменит, рутил и лейкоксен, среди силика-

Таблица 1

Химический состав (массовая доля, %) сульфидов из тела риодацитовых порфиров

№ п/п	Глубина	S	Fe	Cu	Ni	Co	ЭПГ	Примеси	Сумма
1	4680.0	40.18	58.29	0.16	1.80	0.12	0.00	0.00	100.55
2	4691.1	39.16	60.44	0.06	0.21	0.17	0.00	0.09-Zn	100.14
3	4698.0	38.86	60.87	0.00	0.24	0.09	0.00	0.00	100.06
4	-"-	38.93	60.87	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	100.18
5	4777.1	38.19	62.10	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	100.70
1	4680.0	35.15	30.30	34.61	0.03	0.00	0.00	0.00	100.10
2	-"-	34.46	30.17	34.68	0.00	0.00	0.00	0.00	99.31
3	-"-	34.90	29.93	34.72	0.00	0.00	0.00	0.00	99.55
4	4691.1	35.09	29.53	34.84	0.00	0.00	0.00	0.00	99.45
5	4698.0	34.57	30.39	34.71	0.00	0.00	0.00	0.00	99.67
6	4718.0	34.84	30.42	34.62	0.00	0.00	0.00	0.00	99.88
7	-"-	34.83	30.31	34.63	0.00	0.00	0.00	0.00	99.77
8	4761.8	35.01	30.48	34.74	0.00	0.00	0.00	0.00	100.22
9	4777.1	35.16	30.34	34.81	0.00	0.00	0.00	0.00	100.31
1	4680.0	53.27	46.46	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	99.97
2	4698.0	53.05	46.71	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	99.85
3	-"-	52.83	46.33	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	99.27
4	4718.0	53.96	46.23	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	100.91
5	4724.9	51.71	47.10	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	98.99
6	-"-	52.38	47.85	0.04	0.00	0.19	0.00	0.00	100.46
7	4777.1	53.10	46.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.57
8	-"-	53.55	46.84	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	100.51
1	4680.0	43.07	9.19	0.41	20.03	27.52	0.00	0.00	100.22
1	4680.0	35.06	1.52	0.09	62.24	1.08	0.00	0.00	99.99
1	4680.0	32.36	3.72	0.70	0.14	0.33	61.37-Zn	1.29-Cd	99.98
2	4691.1	33.20	6.07	0.13	0.00	0.16	61.06-Zn	0.32-Cd	100.95

Таблица 2

Химический состав (массовая доля, %) оксидов из риодацитовых порфиров

п/п	№№ образцов	Глубина	FeO Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	V_2O_3	MnO	MgO	CaO	Сумма
Магнетит												
1	17814	4695.2	92.94	0.04	0.25	0.03	0.12	0.00	0.00	0.00	0.02	93.38
2	17873	4718.0	91.95	0.00	0.20	0.00	0.10	0.03	0.00	0.08	0.04	92.40
3	17892	4724.9	92.19	0.00	0.31	0.04	0.11	0.00	0.06	0.08	0.00	92.78
4	-»-	-»-	92.09	0.06	0.37	0.13	0.12	0.00	0.00	0.17	0.05	92.99
5	17937	4737.6	93.03	0.00	0.16	0.00	0.17	0.00	0.03	0.00	0.00	93.39
6	18008	4753.8	93.05	0.00	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00		93.22
7	18025	4756.5	92.83		0.12			0.03	0.05			93.03
8	18027	4756.8	92.58				0.08		0.02			92.68
9	18054	4761.8	92.30	0.00	0.26	0.00	0.07	0.04			0.03	92.70
Ильменит												
1	17779[a]	4680.0	42.92	52.2	0.43	0.00	0.08	0.00	3.47	0.10	0.16	99.45
2	17820	4698.0	44.73	52.0	0.41	0.00	0.12	0.08	2.89	0.11	0.04	100.46
3	18095	4777.1	44.97	52.8	0.47	0.03	0.10	0.00	2.22	0.13	0.03	100.78
Гематит												
1	17814	4695.2	97.69	1.30	0.64	0.00	0.18	0.08	0.00	0.00	0.06	99.95
2	17892	4724.9	99.43	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	99.80

тов — сфен и циркон [3]. Среди сульфидов наиболее распространенными являются халькопирит и пирит: они встречаются примерно в 40 % изученных образцов, остальные обнаружены в единичных образцах. Повышенным содержанием сульфидов обладают участки рассланцевания, перекристаллизации и окварцевания пород. Среди оксидов наиболее распространен магнетит, в подчиненном количестве — ильменит. Содержание магнетита варьирует в пределах е. з. — 10–15 %, обычно 1–3 %; содержание ильменита изменяется от е. з. до 5 %. Концентрация рутила обычно не превышает 1. Сфен распространен в верхней части тела риодацитов, содержание его большей частью составляет 1-2 %. Циркон более или менее равномерно распределен в пределах всего разреза в виде единичных зерен. Зигенит встречается в виде вкрапленности в халькопирите и борните, а миллерит — в халькопирите, на участках замещения его пиритом. Молибденит наблюдается в виде мелких пластинчатых выделений. Химические составы сульфидов и оксидов приведены в табл. 1, 2, а кристаллохимические параметры сульфидов и оксидов — в табл. 3.

Халькопирит обладает устойчивым составом, близким к стехиометрическому и постоянным небольшим преобладанием Cu над Fe. Примеси редки и незначительны по содержанию. В целом вариации состава халькопирита не выходят за границы его тетрагональной модификации. **Пирротин** имеет более широкие вариации состава, закономерно изменяющегося от моноклинной модификации в верхней части интрузива до гексагональной в нижней. Содержит примесь Ni (до 1.80 %), реже Co (до 0.17 %), иногда Zu (до 0.09 %). Состав **пирита** изменяется в узких пределах и характеризуется почти постоянным небольшим избытком суммы металлов. Примеси незначительны, в основном Co (до 0.71 %) и Ni (до 0.14 %), иногда встречается Cu (до 0.10 %). **Сфалерит** имеет устойчивый состав, с небольшим избытком суммы металлов и повышенным содержанием изоморфных примесей, главным образом Fe (до 6.07 %), а также Cu (до 0.70 %), Co (до 0.33 %) и Ni (до 0.14 %); примечательна примесь Cd (до 1.29 %) и As (до 0.08 %). В целом состав сфалерита отвечает клейофановой разновидности. **Миллерит** имеет близкий к стехиометрическому состав и низкое содержание примесей: Fe (до 1.52 %), Co (1.08 %) и Cu (до 0.09%). Состав **зигенита** отвечает промежуточному члену изоморфного ряда линнеит-полидимит, располагаясь ближе к линнеиту. Содержит заметную примесь Fe (9.19 %) и незначительную Cu (0.4 %).

Таким образом, практически все сульфидные минералы отличаются стабильностью и чистотой своего состава. Ни в одном из сульфидных минералов не обнаружены примеси редких металлов — ЭПГ, Se, Ag и др.

Магнетит отличается стабильным и близким к стехиометрическому составом, малым количеством примесей (0.08–0.90 %). Среди последних главными являются SiO_2 (до 0.37 %) и Al_2O_3 (до 0.17 %), остальные встречаются редко. Состав **ильменита** варьирует незначительно, проявления изо- и гетеровалентного изоморфизма в нем невелики, наиболее заметна примесь MnO (2.22–3.47). Постоянно отмечаются небольшие примеси SiO_2 (до 0.47 %), Al_2O_3 (до 0.12 %), MnO (до 0.11 %) и CaO (до 0.16 %). **Гематит,** судя по двум анализам, также отличается чистотой состава: количество примесей в нем невелико (до 2.26 %), причем TiO_2 обнаружена в одном из них (1.30 %), а SiO_2 в обоих (до 0.64 %), остальные незначительны. **Рутил** характеризуется небольшим недо-

Таблица 3

Кристаллохимические параметры сульфидов и оксидов

п/п	№№ образцов	∑Me / S	Cu/Fe (Co/Ni)	Сумма примесей, %
Сульфиды				
Пирротин				
1	17779[a]	0.861		2.08 (Ni-1.80)
2	17806	0.893		0.47 (Ni-0.21)
3	17820	0.904		0.33 (Ni-0.24)
4	-»-	0.903		0.38 (Ni-0.38)
5	18095	0.939		0.40 (Ni-0.40)
Халькопирит				
1	17779[a]	0.992	1.003	0.03
2	-»-	1.010	1.010	0.00
3	-»-	0.994	1.020	0.00
4	17806	0.984	1.037	0.00
5	17820	1.011	1.004	0.00
6	17873	1.002	1.000	0.00
7	-«»-	1.001	1.004	0.00
8	18054	1.000	1.002	0.00
9	18095	0.995	1.008	0.00
Пирит				
1	17779	0.503		0.24 (Ni-0.14)
2	17820-ц	0.506		0.09 (Ni-0.09)
3	17820-к	0.504		0.11 (Ni-0.11)
4	17873	0.499		0.71 (Co-0.71)
5	17892-ц	0.525		0.18 (Co-0.18)
6	178922-к	0.527		0.23 (Co-0.19)
7	18095-ц	0.502		0.00
8	18095-к	0.503		0.10 (Ni-0.06)
1	17779[a]	0.729	(1.369)	9.60 (Fe-9.19)
Миллерит				
1	17779[a]	1.010		2.69 (Fe-1.52)
Сфалерит				
1	17779[a]	1.025		6.26 (Fe-3.72)
2	17806	1.014		6.68 (Fe-6.07)

№ п/п	№№ образцов	Fe'''(Ti)	Fe''	Сумма примесей, %
Оксиды				
Магнетит				
1	17814	1.984	0.999	0.46
2	17873	1.987	0.993	0.45
3	17892	1.974	0.988	0.90
4	-»-	1.982	0.994	0.59
5	17937	1.986	0.999	0.36
6	18008	1.995	0.999	0.16
7	18025	1.996	0.997	0.20
8	18027	1.996	0.999	0.08
9	18054	1.986	0.999	0.41
Ильменит				
1	17779[a]	(0.995)	0.909	4.24 (MnO-3.47)
2	17820	(0.981)	0.934	3.65 (MnO-2.89)
3	18095	(0.992)	0.939	2.98 (MnO-2.22)
Гематит				
1	17814	1.948		2.26 (TiO_2-1.30)
2	17892	1.989		0.37 (TiO_2-0.00)
Рутил				
1	17814	(0.980)		1.56
2	17892	(0.981)		1.54
3	18098	(0.976)		1.84

статком TiO_2, который компенсируется постоянным присутствием Fe_2O_3 (до 0.89 %) и SiO_2 (до 0.73 %). В небольшом количестве фиксируются примеси Al_2O_3 (до 0.19 %), Cr_2O_3 (до 0.07 %) и CaO (до 0.97 %). Составы **сфена и циркона** близки стехиометрическим. В составе сфена установлены примеси: FeO (до 1.23 %), Al_2O_3 (до 1.53 %), MgO (до 0.49 %) и MnO (до 0.07 %). Для состава циркона характерна небольшая примесь HfO_2 (до 1.21 %), а также FeO (до 0.16 %), TiO_2 (до 0.79 %), Al_2O_3 (до 0.05 %), CaO (до 0.06 %) и BaO (до 0.11 %).

Таким образом, и преобладающие в риодацитовых порфирах оксиды, а также силикаты характеризуются стабильностью и чистотой химического состава.

Литература

1. Кольская сверхглубокая (гл. ред. Козловский Е. А.). Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения сверхглубокой скважины. М., Недра, 1984, 490 с.

2. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований (*Ред. Н. П. Лаверов, В. П. Орлов*). М., Технонефтегаз, 1998, 260 с.

3. *Яковлев Ю. Н., Нерадовский Ю. Н. Скуфьин П. К.* Рудная минерализация вулканитов протерозойского комплекса Печенгской структуры (предварительные результаты // Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12261 м. Апатиты: изд. МУП «Полиграф», 2000 г. С. 52–55.

Особенности постседиментационного преобразования соляных пород Верхнекамского месторождения

А. Ф. Сметанников[1],С. Н. Шанина[2]
[1] ГИ УрО РАН, Пермь; *tm_djucha@mi-perm.ru*
[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shanina@geo.komisc.ru*

Верхнекамское месторождение солей (ВКМС) представлено мощной соляной толщей, которая подразделяется (снизу вверх) на подстилающую каменную соль (ПдКС) мощностью 320–400 м, калийную залежь 70–100 м и покровную каменную соль 20 м. ПдКС представлена чередованием годовых слоев, с глинисто-ангидритовыми прослоями в основании каждого слоя. В калийной залежи выделяются сильвинитовая и карналлитовая зоны. Сильвинитовая зона (мощностью 20–25 м) сложена пластами красных сильвинитов (КрIII, КрII, КрI), полосчатого сильвинита (А) и разделяющих их пластов каменной соли (КрII–КрIII, КрI–КрII, А–КрI). Наиболее мощным является пласт Кр II (до 6 м), в котором выделяется 7 слоев. Нечетные слои сложены «богатым» сильвинитом (содержание KCl от 18 до 45 %), четные — «бедным» сильвинитом (содержание KCl от 5 до18 %). Содержание галита в пластах сильвинитов составляет 50–70 %. Карналлитовая зона (мощностью 60–70 м) сложена чередующимися пластами K-Mg солей (9 пластов от Б до К) и каменной соли (8 пластов от Б–В до И–К). В основании зоны пласт Б залегает на пласте А, образуя единый пласт АБ [1].

Особенности вещественного состава соляных пород. Отмечается отсутствие перекристаллизации солей в ПдКС за исключением единичных участков проявления разрывной тектоники. В калийной залежи перекристаллизация проявлена широко и интенсивность ее нарастает снизу вверх по разрезу калийной залежи, достигая максимума в карналлитовой зоне, где образуются гигантозернистые агрегаты белого сильвина и голубого галита (сильвинитовая часть пласта «В») и агрегаты кристаллов синего галита (карналллитовая часть пласта «В»). Все соляные породы содержат нерастворимый в воде остаток (Н.О) [2]. Количество Н.О. и его выход различны для пластов калийной залежи и подстилающей каменной соли (табл.1). Выделение Н.О. проводилось с фракционированием на осадочную часть (ос.), флотируемую в солевом рассоле (фл.) и в воде (фл.п.). Количество Н.О. и его выход в соляных породах повышается снизу вверх по разрезу от ПдКС к сильвинитовой зоне калийной залежи, и достигает максимума в пласте «Б» карналлитовой зоны. В пласте «В» количество и выход Н.О. уменьшаются, причем в карналитовой части пласта «В» Н.О. в 6 раз меньше чем в сильвинитовой. В Н.О. по разрезу соляной толщи меняется распределение сульфидов и оксидов железа. В ПдКС это, в основном, пирит и часто гематит, в сильвинитовой зоне — гетит и гидрогегит и часто пирит. В сильвинитовой части пласта «В» это также гетит, гидрогетит, а в карналлитовой части — лепидокрокит. Изменения в распределении сульфидов и оксидов Fe при переходе из ПдКС в сильвинитовую зону, связывается нами с проявлением вертикальной зональности при формировании толщи солей и сменой геохимических обстановок [2].

Химический состав Н.О. в ПдКС, сильвинитовой и карналлитовой зонах калийной залежи представлен в таблице 2.

Распределение Fe_2O_3 и его связь с Н.О. Содержание Fe_2O_3 в калийной залежи увеличивается в сравнении с ПдКС. Его количество в 2–3 раза выше во флотируемой части Н.О. в сравнении с осадочной. В сильвинитовой части пласта «В» выявленное соотношение сохраняется, а в карналлитовой части пласта «В» распределение Fe_2O_3 по фракциям равномерно. При этом с учетом весовых соотношений фракций Н.О. (табл. 1), основное количество Fe_2O_3 сконцентрировано в осадочной его части и для ПдКС и для пластов калийной залежи (табл. 1). Во флотируемой части для всей толщи солей, исклю-

Таблица 1

Количество и выход Н.О. в пробах из ПдКС (МТП-13,14) и пластов калийной залежи (МТП-Вк, Вс, Б, А, КрII)

№ п/п	Проба	Исх вес, г	Вес $Н.О._{общ}$, г	Вес $Н.О._{ос}$, г	Вес $Н.О._{фл}$.,г	Выход $Н.О._{общ}$.,%	Выход $Н.О._{о}$.,%	Выход $Н.О._{фл}$.,%
1	МТП-Вк	26000	281	280	1.0	1.1	1.096	0.004
2	МТП-Вс	34000	2139	2032.8	106.3	6.3	5.98	0.31
3	МТП-Б	14000	1271	1241	30.7	9.08	8.86	0.22
4	МТП-А	23500	902	875	26.7	3.84	3.73	0.11
5	МТП-КрII	32000	1079	1066.5	31.15	3.37	3.33	0.05
6	МТП-13	23000	297	295	1.65	1.29	1.28	0.01
7	МТП-14	18000	85.2	84.8	0.4	0.47	0.46	0.01

чая карналлитовую зону пласта «В», повышается только степень концентрации Fe_2O_3.

Распределение серы и ее связь с Н.О. В ПдКС ее содержание выше, чем в калийной залежи в 1.5–2 раза, причем в осадочной фракции в 3–4 раза больше чем во флотируемой. Содержание серы в пласте КрII сопоставимо с содержанием в ПдКС, а выше по разрезу уменьшается, достигая минимума в пласте «В» карналлитовой зоны. В карналлитовой составляющей пласта «В» содержание серы в $Н.О._{ос}$ в 3–4 раза меньше, чем в сильвинитовой

Общей закономерностью состава калийной залежи является уменьшение содержания серы вверх по разрезу (табл. 2, 3). Обращаясь к минеральному составу Н.О. (табл. 3) видно, что гипса и ангидрита, основных минералов содержащих серу, в карналлитовой части пласта «В» просто нет.

Подобные изменения в распределении оксидов и гидроксидов железа снизу вверх по разрезу калийной залежи, уменьшение содержания гипса и ангидрита, с полным их отсутствием в карналлитовой части пласта «В» невозможно объяснить особенностями минералообразования в толще солей в стадию диагенеза и катагенеза и скорее всего это связано с проявлением дальнейших процессов эпигенеза.

Особенности состава органического вещества солей. Природа органического вещества изложена в ряде публикаций [3, 4]. Содержание $С_{орг}$ в Н.О. изменяется от 0.38 в ПдКС до 1.54 % в калийной залежи (табл. 4). Отмечается ритмичность в его распределении вверх по разрезу: до слоя «А» его содержание увеличивается, а в слое «Б», с максимальным содержанием Н.О., уменьшается, в карналлитовой части пласта «В» содержание $С_{орг}$ выше в сравнении с его сильвинитовой частью (табл. 4). При этом с учетом распределения Н.О. в пласте «В» (табл. 1), количество органического углерода в сильвинитовой части оказывается выше, чем в карналлитовой более чем в 6 раз.

Содержания хлороформенных битумоидов в пересчете на исходные соляные породы составили: в каменной соли — 0.0006–0.0008 %, в сильвинитах и карналлитовых породах — 0.002–0.013 %. Результаты исследований свидетельствуют, что ОВ Верхнекамского месторождения является автохтонным и сингенетично соляным породам без признаков миграции углеводородов из вмещающих отложений

Таблица 2

Химический состав фракций Н.О. соляных пород, масс.%

Пробы	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$S_{общ.}$	H_2O	CO_2	Сумма
К-Mg руды														
МТП-Вк														
Н.О. $_{ос.}$	40.71	0.79	10.92	**9.66**	0.07	9.20	1.96	0.26	6.06	0.40	**0.72**	1.02	2.42	84.19
Н.О. $_{фл.}$	43.38	0.72	11.36	**9.03**	0.10	6.80	6.98	0.91	6.94	0.03	**1.80**	1.06	5.29	94.4
МТП-Вс														
Н.О. $_{ос.}$	39.76	0.59	12.34	**6.90**	0.11	12.35	4.71	0.55	6.77	0.23	**2.63**	2.12	7.32	96.38
Н.О. $_{фл.}$	39.15	0.64	12.56	**9.97**	0.13	14.11	2.52	0.20	5.82	0.28	**1.56**	0.79	8.31	96.04
Н.О. $_{фл.п}$	30.03	0.61	10.00	**12.77**	0.16	10.93	4.41	1.15	4.80	0.28	**2.48**	0.94	11.43	89.99
МТП-Б														
Н.О. $_{ос.}$	32.22	0.42	10.30	**5.78**	0.13	7.68	13.13	1.51	6.11	0.23	**5.99**	1.46	11.66	96.79
Н.О. $_{фл.}$	40.40	0.62	13.22	**12.53**	0.22	8.90	9.89	0.21	5.63	0.28	**1.11**	0.28	9.68	102.97
МТП-А														
Н.О. $_{ос.}$	39.07	0.55	12.71	**5.66**	0.15	7.44	12.20	0.27	6.87	0.26	**5.68**	1.88	10.11	102.85
Н.О. $_{фл.}$	42.05	0.65	12.40	**9.21**	0.16	8.63	5.95	0.16	6.16	0.36	**1.68**	0.38	14.04	101.83
МТП-КрII														
Н.О. $_{ос.}$	32.22	0.52	10.56	**5.72**	0.15	7.97	17.30	0.48	5.84	0.32	**8.69**	3.06	9.26	102.37
Н.О. $_{фл.}$	38.84	0.69	1.54	**11.29**	0.21	9.58	7.80	0.26	5.86	0.21	**2.42**	-	14.51	93.21
Н.О. $_{фл.п.}$	30.03	0.67	9.52	**13.46**	0.23	8.52	7.82	0.71	5.09	0.25	**2.93**	0.76	12.92	92.91
Подстилающая каменная соль														
МТП-13														
Н.О. $_{ос.}$	29.88	0.32	8.30	**2.64**	0.07	6.50	24.01	0.77	2.92	0.27	**14.38**	4.72	3.79	98.57
Н.О. $_{фл.}$	23.84	0.52	7.33	**9.82**	0.34	11.56	11.16	0.27	1.83	0.17	**0.66**	0.86	24.45	92.81
МТП-14														
Н.О. $_{ос.}$	32.72	0.40	9.01	**3.48**	0.10	8.21	20.85	0.24	3.33	0.32	**11.59**	5.68	5.16	101.09

Таблица 3

Минеральный состав Н.О. калийной залежи

Пласты	Минеральный состав (вес, %)						
	Гипс	Ангидрит	Кварц	Доломит	Магнезит	КПШ	Глинистые минералы
ВК			37	21	2	29	6
ВС	31		20	18	5	18	1
Б	3		22	32	5	25	
А	22	3	23	22		25	
КрII	31	36	7	12		6	
КрIII	16	53	7	13		5	1

Таблица 4

Содержание $C_{орг}$ в Н.О. соляных пород

№ п/п	Образец	$C_{орг}$, %	
		в осадке ($Н.О._{ОС}$)	во флотате ($Н.О._{ФЛ}$)
1	МТП-Вк	1.54	–
2	МТП-Вс	0.98	3.82
3	МТП-Б	0.75	1.67
4	МТП-А	1.36	4.14
5	МТП КрII	1.16	4.15
6	МТП-13	0.38	–
7	МТП-14	0.80	–

[4]. Источником ОВ солей служил морской фитопланктон, его преобразование проходило в восстановительных условиях. Органическое вещество не преобразовано термически и является незрелым.

Тем не менее, изменения в составе ОВ отмечаются как в ПдКС, так и в калийной залежи [3]. Изменения состава ОВ в ПдКС проявляются только в зонах преобразования каменной соли вблизи разрывных нарушений. Были изучены образцы из 22 слоя ПдКС (БПКРУ-4), отобранные в контакте нарушения и в 5 м от него [3]. В первом образце установлены флюидные включения с углеводородными шариками коричневого цвета имеющие маслянисто-смолистый состав и практически не содержащие терригенного материала. Второй образец, наоборот, насыщен включениями терригенного материала. Вблизи нарушения наблюдается резкое уменьшение содержания высокомолекулярных н-алаканов и повышение концентраций короткоцепочечных, т.е. перемещение углеводородов в сторону разлома. Здесь также установлены более высокие, чем в неизмененном галите, содержания фитана, обладающего низкой миграционной способностью.

В калийной залежи (БКПРУ-4) были изучены образцы из участков максимально проявленной перекристаллизации. В белом сильвине (сильвинитовая часть пласта «В») битумоид ОВ характеризуется незначительным содержанием нормальных и изопреноидных алканов, отсутствуют стерановые и гопановые углеводороды. Все это свидетельствует о выносе ОВ из белого сильвина при его образовании.

В синем галите (карналлитовая часть пласта «В») ОВ имеет наиболее специфический характер. Так же как и ОВ кристаллов сильвина, оно характеризуется незначительным содержанием алкановых углеводородов и стеранов. Практически полностью отсутствуют гопаны. В отличие от сильвина, отношение пристана к фитану в нем выше единицы, что свидетельствует об изменении окислительно-восстановительной обстановки при его образовании.

Таким образом, процессы перекристаллизации солей в калийной залежи сопровождаются трансформацией ОВ по всему разрезу с максимумом проявления в карналлитовой зоне и имеют эпигенетический характер. В подстилающей соли участки перекристаллизации носят локальный характер и практически не затрагивают основную массу органического вещества соляной толщи.

Распределение газов в толще солей и степень их влияния на соляные породы. В соляных породах Верхнекамского месторождения широко распространены микровключенные (рассеянные) и свободные газы [6]. Существенную часть этих газов составляет водород, сосредоточенный, главным образом в карналлитовой зоне калийной залежи. В опубликованной ранее работе [5], объясняющей механизм образования водорода следствием радиолиза кристаллизационной воды карналлита, была установлена причинно-следственная связь интенсивности перекристаллизации с радиогенно-химическими процессами, являющимися следствием радиолиза. Достаточно широкий спектр следствий этого явления был приведен в этой работе (уменьшение прочностных характеристик карналлитовых пород, механизм возникновения синей окраски галита и др.).

Помимо водорода в составе газов присутствуют CO_2, H_2S, CH_4 (и более высокие гомологи углеводородов), H_2, N_2, NH_3, и благородные газы (Ar, Kr, Ne и He), максимум концентрации их приходится на карналлитовую зону калийной залежи и конкретно на карналлитовую часть пласта «В» (табл. 5, 6).

Ранее [5] обсуждалась возможность участия водорода, образованного при радиолизе кристаллизационной воды карналлита под воздействием радиогенного излучения ^{40}K, который является сильнейшим восстановителем, в образовании этих газов. В этой же работе была отвергнута возможность биохимического происхождения этих газов. Выше (табл. 1–6) показано, что именно в карналлитовой части пласта «В» с наиболее низким содержанием серы, ее минералов и органического вещества, характерны максимальные содержания карналлита и газов (H_2 CO_2, H_2S, CH_4). Отсюда следует вывод об образовании метана и сопутствующих газов под воздействием молекулярного водорода на органическое вещество и минералы серы в ходе сульфат-редукции. Роль молекулярного водорода как сульфат-редуктора обсуждалась ранее [7]. Вопрос о времени начала образования этих газов и окончание формирования соляной толщи калийной залежи можно

Таблица 5

Средний состав микровключенных газов, об.% [6]

Пласт	CO_2+H_2S	CH_4+высшие гомологи	H_2	N_2+i	Ar+Kr +Xe	Ne+He
Карналлит В	22.0	7.0	32.6	38.3	0.954	0.003
Сильвинит В	14.5	1.9	4.6	78.5	не опр.	не опр.
М.Б. сильвин	10.3	1.6	1.1	87.0	0.360	0.001
Пласт Б	12.7	1.2	2.9	83.4	0.322	0.003
Пласт А	5.5	1.9	3.3	89.2	0.476	0.001
Пласт КрII	7.1	5.3	9.6	85.6	1.724	0.001

Таблица 6

Средний состав свободных газов, об.% [6]

Пласт	CO_2+H_2S	CH_4	C_2H_6 + высшие гомологи	H_2	N_2+i	Ar+Kr +Xe	Ne+He
Карналлит В	0.06	31.0	3.8	7.8	57.5	0.077	0.003
Пласт Б	0.5	33.2	7.5	0.0	45.4	0.180	0.004
Пласт А	0.75	43,1	10.5	0.0	45.8	0.182	0.007
Пласт КрII	0.0	31.4	13.3	0.0	55.0	0.196	0.008

датировать стадиями диагенеза и катагенеза, так как радиолиз кристаллизационной воды карналлита возможен только с момента образования (становления) карналлита.

Исследования проводились при поддержке Программы интеграционных фундаментальных исследований № 12-И-5-2026.

Литература

1. *Иванов А. А., Воронова М. Л.* Верхнекамское месторождение калийных солей // Л.: Недра, 1975. 219 с.

2. *Сметанников А. Ф.* Минералогия и геохимия благородных металлов в соляных породах и технология их извлечения // Структура и разнообразие минерального мира. Материалы минералогического семинара. Сыктывкар, 2008. С.189–192.

3. *Сметанников А. Ф., Шанина С. Н.* Некоторые особенности состава соляных минералов в условиях проявления эпигенетических процессов (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Материалы III международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2002. С. 209–211.

4. *Шанина С. Н., Сметанников А. Ф.* Состав органического вещества соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы Междунар. конференции «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар. 2003. С 186–189.

5. *Сметанников А. Ф.* Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // Геохимия, 2011. № 9. С. 971–980.

6. *Несмелова З. Н.* О газах в калийных солях Березниковского рудника // Материалы по геологии и гидрогеологии районов соленакопления. Тр. ВНИИГ вып. XXXV. Ленинград: ГНТИ ХЛ, 1959. С. 206–213.

7. *Фирсов Н. Н.* Микробиология: словарь терминов. М: Дрофа, 2006 г.

Хромшпинелиды из доуральских гипербазитов (Полярный Урал)

А. А. Соболева[1], К. В. Куликова[1], Н. Б. Кузнецов[2], В. Н.Филиппов[1], Е. А. Белоусова[3]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *aa_soboleva@mail.ru*
[2] ГИН РАН, Москва; *kouznikbor@mail.ru*
[3] Университет Маккуори, Сидней, Австралия; *elena.belousova@mq.edu.au*

Проблема существования в северной части западного Урала и в фундаменте Печорской плиты фрагментов древних офиолитов — маркеров закрывшегося допалеозойского океанического бассейна до сих пор остается открытой, несмотря на то, что многими исследователями признается факт былого существования орогена Протоуралид-Тиманид (или Доуралид, Тиманид) [6, 11, 12].

Единственным местом, где выходят на поверхность комплексы, которые, по мнению ряда исследователей [2–4, 8, 10, 13 и др.], можно считать реликтами офиолитов, обдуцированных при закрытии позднепротерозойского океанического бассейна, — это северная часть кряжа Енганепэ на западном склоне Полярного Урала. Здесь на протяжении нескольких километров на водоразделе рек Манюкуяха и Янескеулектальба и в нижнем течении последней можно проследить полосу серпентинитового меланжа северо-северо-западного простирания шириной до 700 м. В составе офиолитового меланжа присутствуют тектонические блоки размером от первых десятков метров до 1 км, сложеные габбро, кварцевыми диоритами, тоналитами с жилами плагиогранитов.

Мы ничего пока не можем сказать о возрасте перидотитов, подвергшихся серпентинизации, но можно оценить наиболее раннее возможное время формирования меланжа, используя U-Pb цирконовые датировки магматических пород из тектонических блоков. Для кварцевых диоритов получена датировка 734±8 млн лет [4]. Возраст тоналитов определен как 719 ± 10 млн лет [1]. Жилы плагиогранитов, секущие кварцевые диориты, кристаллизовались на уровне 670±5 млн лет [10]. Таким образом, серпентинитовый меланж был сформирован не ранее 670 млн лет. Его верхняя возрастная граница — поздний венд-ранний кембрий — может быть условно проведена по наличию детритных зерен хромшпинелидов в терригенных породах енганепэйской свиты.

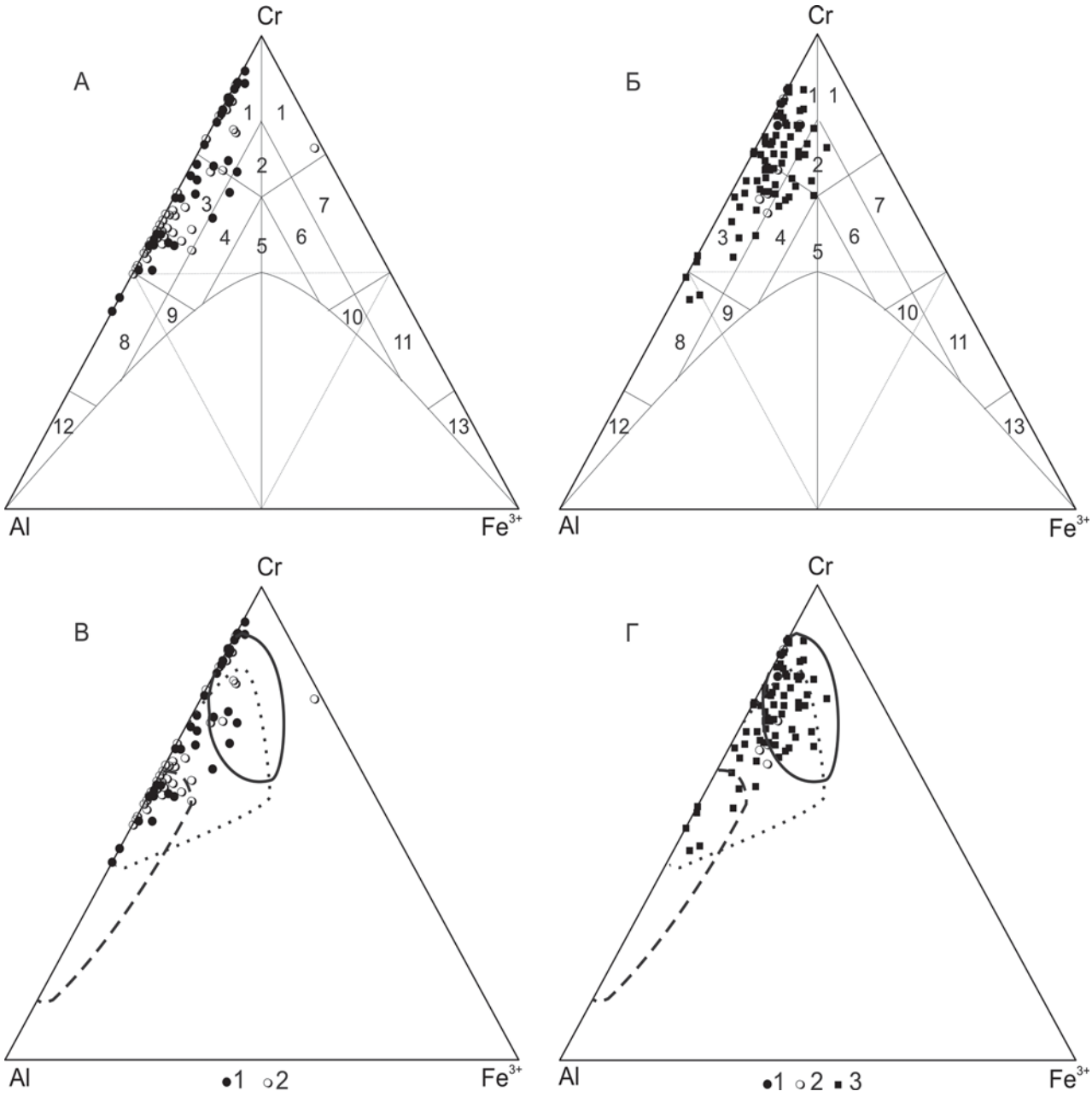
Реликтов гипербазитов среди серпентинитов не сохранилось, лишь в некоторых шлифах удается увидеть слабые тени предположительно первичной гипидиоморфной полнокристаллической структуры. Выделенные из серпентинитов зерна хромшпинелидов оказались полностью замещенными магнетитом. Однако достаточно большое количество зерен первичных хромшпинелидов нам удалось извлечь из лиственитоподобных пород (обр. 6/05 и 6-1/05), образующих поле площадью около 5000 м^2 среди серпентинитов на левом берегу р. Янескеулектальба в нижнем ее течении. По-видимому, в этих метасоматитах каким-то образом сохранились гипербазитовые хромшпинелиды, возможно вследствие относительной массивности пород и устойчивости к процессам динамометаморфизма. Кроме того, нами были выделены и изучены хромшпинелиды из песчаников верхневендско-нижнекембрийской [1] енганепэйской свиты, слагающей самый верхний уровень разреза доуралид. Эти пробы были отобраны на правом берегу низовьев руч. Туманного — правого верхнего притока р. Манюкуяха (обр. 05-033) и на правом берегу р. Манюкуяха вблизи устья этого ручья (обр. 32-1/05).

Все выделенные хромшпинелиды оказались похожими по химическому составу. Это преимущественно хромиты и алюмохромиты (рис. 1, А, Б). Более железистый состав, соответствующий субферрихромиту и субферриалюмохромиту, имеют, главным образом, поверхностные части зерен, выделенных из лиственитоподобных пород. Это может быть связано с метасоматическим изменением хромитов. Об этом также свидетельствует небольшая (до 1.2 %) примесь в них ZnO.

По небольшой магнезиальности (Mg# в среднем — 0.24 в хромшпинелидах из лиственитоподобных пород и 0.42 — из песчаников) при высокой хромистости (Cr# — 0.70 и 0.76 соответственно), что свойственно сильно истощенным мантийным реститам, рассматриваемые шпинелиды сопоставимы с хромшпинелидами из гипербазитов, драгированных в глубоководных желобах, и залегающих в основании островных дуг (рисунок, В, Г).

В. И. Силаевым с соавторами [9] отмечается сопоставимость составов хромшпинелидов из песчаников енганепэйской свиты (обр. 05-033) и хромшпинелидов из раннепалеозойских терригенных отложений малопайпудынской и манитанырдской свит Полярного Урала и предполагается, что эти акцессории поступали из позднерифейского метаультрабазитового источника.

Таким образом, в обломочные толщи верхнего венда-нижнего ордовика на территории Полярного Урала, поступали однотипные хромшпинелиды из гипербазитов, являющихся сильно истощенными мантийными реститами. Остатки этих пород,



Состав хромшпинелидов:

А, Б — диаграмма Н. В. Павлова [5] с точками состава хромшпинелидов из лиственитоподобных пород, обр. 6/05 и 6-1/05 (А) и из песчаников енганепэйской свиты, обр. 32-1/05 и 05-033 (Б). 1-3 — места анализов на зерне: грань (1), скол (2), окатанная поверхность (3). Цифрами обозначены поля шпинелидов: 1 — хромит, 2 — субферрихромит, 3 — алюмохромит, 4 — субферриалюмохромит, 5 — ферриалюмохромит, 6 — субалюмоферрихромит, 7 — феррихромит, 8 — хромпикотит, 9 — субферрихромпикотит, 10 — субалюмохроммагнетит, 11 — хроммагнетит, 12 — пикотит, 13 — магнетит.

В, Г — нанесены поля составов шпинелидов из гипербазитов срединно-океанических хребтов (пунктир), глубоководных желобов (точечная линия), бонинитов (сплошная линия) [7 и ссылки в этой работе]

нацело серпентинизированных, с участками развития лиственитов, можно видеть на севере кряжа Енганепэ. Особенности состава хромшпинелидов и их распространенность в верхневендско-нижнеордовикских терригенных толщах позволяют предположить, что происходило разрушение мощных допалеозойских гипербазитовых массивов надсубдукционного происхождения.

Литература

1. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Серия Полярно-Уральская. Листы Q-41-V,VI,XI. Объяснительная записка., 2005 (в печати).

2. *Душин В. А.* Магматизм и геодинамика палеоконтинентального сектора севера Урала. М.: Недра, 1997. 213 с.

3. *Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В.* Доордовикские гранитоиды Тимано-Уральского региона и эволюция протоуралид-тиманид. Сыктывкар: Геопринт. 2005. 100 с.

4. *Моргунова А. А., Соболева А. А.* Реликты корневой части позднерифейской примитивной островной дуги на севере поднятия Енганэпэ (Полярный Урал) // Вестник Института геологии КНЦ УрО РАН, 2007. № 12. С. 13–18

5. *Павлов Н. В., Григорьева И. И., Гришина Н. В.* Образование и генетические типы хромитовых месторождений геосинклинальных областей // Условия образований магматических рудных месторождений. М.: Наука, 1979. С. 65–79.

6. *Пучков В. Н.* Геология Урала и Приуралья. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

7. *Савельев Д. Е.* Хромитоносность гипербазитовых массивов Южного Урала. Автореф. докт. дис. Пермь, 2012. 42 стр.

8. *Самыгин С. Г., Лейтес А. М.* Тектоническое развитие Урала и Аппалачей в палеозое // Закономерности формирования структуры континентов в неогее. М.: Наука, 1986. С.67—84.

9. *Силаев В. И., Шабалин В. Н., Голубева И. И. и др.* О цинкосодержащих и цинкистых хромшпинелидах Тимано-Уральского региона // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, №8. С. 6–17.

10. *Хаин Е. В., Бибикова Е. В., Дегтярев К. Е. и др.* Палеоазиатский океан в неопротерозое и раннем палеозое: новые изотопно-геохронологические данные // Геологическое развитие протерозойских перикратонных и палеоокеанических структур Северной Евразии: Материалы совещания. СПб.: Тема, 1999. С. 175—181.

11. *Gee D.G., Pease V. (eds.).* The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica.Geol. Soc. London. 2004. Mem. 30.

12. *Kuznetsov N.B., Soboleva A.A., Udoratina O.V. et al.* Pre-Ordovician tectonic evolution and volcano–plutonic associations of the Timanides and northern Pre-Uralides, northeast part of the East European Craton // Gondwana Res. 2007. Vol.12. P.305-323. doi:10.1016/j.gr.2006.10.021

13. *Scarrow J. H., Pease V., Fleutelot C., Dushin V.* The late Neoproterozoic Enganepe ophiolite, Polar Urals, Russia: An extension of the Cadomian arc? // Precambrian Research. № 110. 2001. P. 255—275.

Замещение фоссилий палеозойских пород Урала вторичными минералами

Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *soroka@igg.uran.ru*

Метаморфические породы с фоссилизированными остатками, замещёнными вторичными минералами, широко развиты в палеозойских толщах Урала. Кремнистые породы с радиоляриями, частично замещёнными карбонатом, входят в состав слоистой толщи вблизи границы вулканогенно-осадочных пород фаменского яруса и карбонатно-глинисто-кремнистой пачки нижнего карбона на р. Исеть (Каменский р-н, Средний Урал) [4]. Толща сложена переслаивающимися кремнистыми алевропелитами и известняками. Алевропелиты буровато-серые, тонкослоистые, частично карбонатизированы. Согласно данным рентгенофазового анализа (ИГГ УрО РАН, аналитик Галахова О. Л.) они сложены кварцем, кальцитом, плагиоклазом, пиритом, и содержат до 1 % органического вещества (данные термического анализа, ИГГ УрО РАН, аналитик Петрищева В.Г.). Обнаруженные раковины радиолярий имеют внешние и внутренние сферы, а также спикулы, прикрепляющиеся к внутренней сфере (рис. 1). Стенки и иглы раковин сложены кварцем, внутренняя полость раковины — кальцитом (рис. 2). Внешний диаметр раковин составляет 0.16–0.20 мм.

Иначе выглядят предполагаемые остатки раковин радиолярий в прослоях известняков: они напоминают изометричные кремнистые сгустки среди карбонатной основной массы. Внутреннее строение этих раковин не сохранилось в результате перекристаллизации известняков. Исследования химического состава раковин и матрицы алевропелитов на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) и ЭДС-спектрометре Inca Energy 450 (лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН, оператор Главатских С. П.), подтвердили, что стенки раковин и иглы сложены SiO_2 с незначительной примесью Al (возможно, захват материала матрицы). Кальцит, заполняющий внутреннюю полость раковин, содержит незначительную примесь Mg и Fe и является вторичным. В самой матрице также находятся скопления вторичного карбонатного материала. Карбонатизация проявилась неравномерно, как в виде замещения отдельных участков основной кремнистой массы, так и внутренней полости некоторых раковин и отдельных игл (рис. 1). Часть раковин не затронута карбонатизацией вообще. Раковины, полностью замещенные карбонатом, не встречены. В результате замеще-

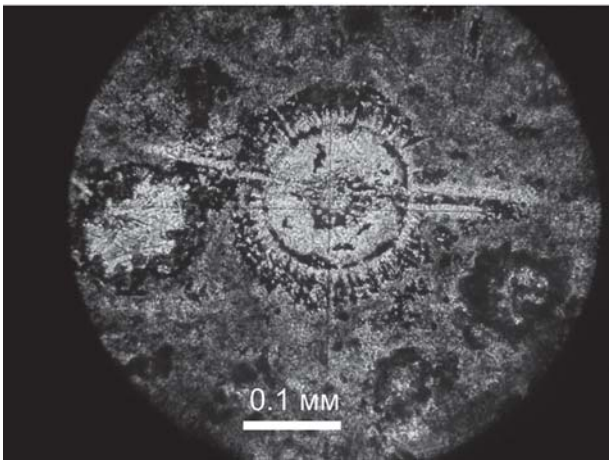


Рис. 1. Раковина радиолярии в кремнистом алевропелите Каменского р-на (Средний Урал), шлиф 5930-2, проходящий свет; светлые пятна во внутренней полости раковины и в основной массе — кальцит, мелкие серые игольчатые кристаллы — плагиоклаз, бесформенные серые образования — кварц, темные пятна — органическое вещество

ния кремнезема во внутренней части раковин образовался прозрачный вторичный кальцит.

Замещённые апатитом и кварцем раковины фораминифер (рис. 3) *Parathurammina aff. tamarae* L. Petrova, 1981, эйфель-живет, обнаружены в углеродисто-кремнистых породах рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (г. Реж, Средний Урал) [2, 5]. Стенки раковин были детально изучены в полировках на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) с ЭДС-спектрометром Inca Energy 450, в результате чего было определено, что они сложены минералами группы апатита, заместившими карбонат, а внутренняя часть раковин — кварцем (рис. 4).

Замещение кремнистых раковин радиолярий кальцитом и карбонатных раковин фораминифер

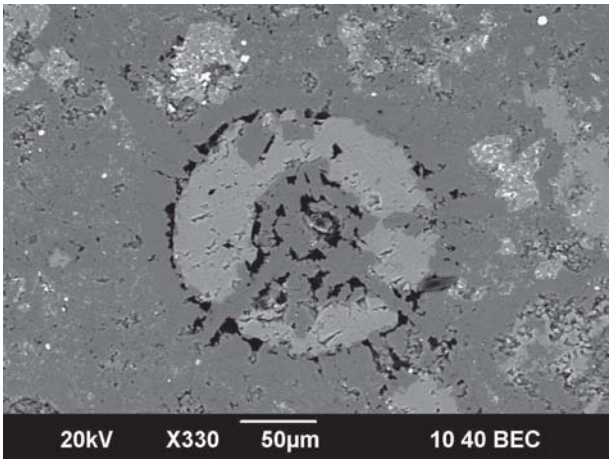


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок раковины радиолярии в алевропелите Каменского р-на (Средний Урал), светло-серое — кальцит, темно-серое — внешняя, внутренняя сферы и иглы — кремнезем

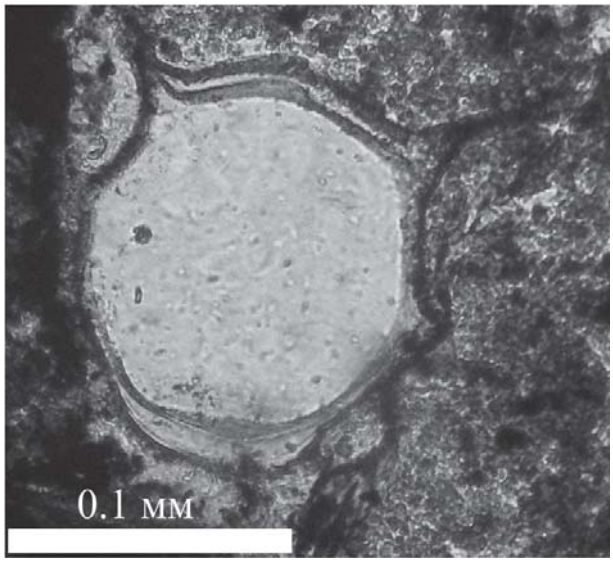


Рис. 3. Раковина фораминиферы Parathurammina aff. tamarae L. Petrovae, 1981, Средний Урал, Сафьяновское месторождение, шлиф 07-I-24а, проходящий свет. У раковины видны слоистая стенка и устьевые возвышения

апатитом возможно при диффузном прохождении гидротермальных растворов через породы. При этом более пористые известняки изменяются сильнее, чем алевропелиты. При более медленном и неравномерном просачивании в алевропелитах сохраняются определимые фрагменты фоссилий, замещаясь вторичными минералами. По данным [1], при замещении остатков фораминифер кремнезёмом в кремнистом известняке на р. Киембай (Южный Урал), участки с более крупнозернистым кварцем изометричной формы приурочены к полостям камер фораминифер.

По данным современных экспериментальных исследований гидротермального замещения карбонатов апатитом установлено [6], что при замещении как арагонита, так и кальцита, главную роль играет пористость замещаемого вещества. В результате наших исследований [2] было установлено, что первичные стенки раковин фораминифер Сафьяновского месторождения имели концентрически слоистое строение и различную плотность, т.к. были сложены псевдохитином и карбонатом (скорее всего, арагонитом), по которому и произошло замещение. Скорость проникновения раствора в твёрдую породу зависит от степени её пористости. По контуру обломка (фоссилии) возникает поверхность раздела раствор-минерал. Возникающее пересыщение компонентов в поверхностном слое раствора и избыточное давление раствора на фрагмент, вследствие его искривлённой поверхности, позволяют расти кристаллам от поверхности раздела внутрь фрагмента. В таком же порядке может происходить и перекристаллизация минералов фрагмента [3].

Подобное замещение, как в алевропелитах и известняках Каменского р-на, так и углеродисто-

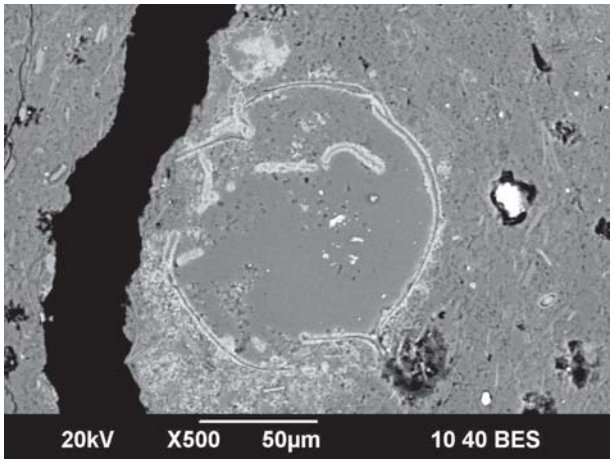


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок среза раковины фораминиферы Parathurammina aff. tamarae L. Petrovae, 1981, Средний Урал, Сафьяновское месторождение, аншлиф 07-I-24а. Стенка раковины представлена шестоватыми кристаллами апатита (белое), частично разрушена, внутренняя часть раковины выполнена кварцем (серое), внутри раковины наблюдаются светлые обломки(?) стенок раковины, представленные апатитом

кремнистых породах Сафьяновского месторождения, может быть результатом фрагментарного метасоматоза [3], когда степень изменения породы зависит от степени её пористости.

Работа выполнена при финансовой поддержке инициативного проекта УрО РАН № 12-С-5-1032 и проекта ОФИ УрО РАН № 12-5-013-СТ.

Литература

1. *Малахова Н. П.* К вопросу о возможности находок органических остатков в метаморфических породах // Органические остатки и проблематичные образования в метаморфических породах Урала. Тр. Ин-та геол. и геох. вып. 138. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 5–13.

2. *Сорока Е. И., Анфимов А. Л., Главатских С. П.* Апатит в раковинах девонских фораминифер из рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Кристаллическое и твёрдое некристаллическое состояние минерального вещества. Сб. Матер. Сыктывкар, 2012. С. 191–192.

3. *Царёв Д. И.* Метасоматоз и конвергенция в петрологии и рудогенезе. М: Наука, 1978. 308 с.

4. *Чувашов Б. И., Анфимов А. Л.* Карбонатно-терригенные отложения разреза «Кодинка-Щербаково» — опорный разрез верхнего девона бассейна р. Исеть (восточный склон Среднего Урала) // Ежегодник-2007. Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 88–97.

5. *Чувашов Б. И, Анфимов А. Л., Сорока Е. И., Ярославцева Н. С.* Новые данные о возрасте рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения (Средний Урал) на основе фораминифер // ДАН, 2011. Т. 439. № 5. С. 648—650.

6. *Kasioptas A., Geisler Th., Perdikouri Ch., Trepmann C., Gussone N., Putnis A.* Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates // Geochemica et Cosmochemica Acta, 2011. 75. P. 3486–3500.

Геологическая и минералогическая уникальность месторождения Кондёр (Хабаровский край, РФ)

Л. Б. Сушкин
LLC «Western Pacific Minerals», Хабаровск; *wpm-s@mail.ru*

Геологическое строение Кондёрского концентрически зонального ультрабазитового массива, одного из наиболее крупных на Алданском щите, многократно описано и хорошо известно, но многие его аспекты продолжают оставаться остродискуссионными [2, 5, 7, 19].

На сегодня нет единого мнения о глубине образования дунитов, генезисе пироксенитов, форме, морфологии и механизме внедрения Кондёрского массива, его возрасте. Ещё более расплывчатыми являются представления о природе, возрасте и формационной принадлежности кольца субщелочных гранитоидов (монцонитоидов), являющихся внешним обрамлением ультрабазитового массива, и резко отличающихся от него по составу и сложной морфологии. Одним из наиболее дискуссионных продолжает оставаться вопрос о времени и последовательности образования пород массива. Не менее противоречивы представления о взаимоотношениях пород метаморфического обрамления.

Связанное с ультрабазитовым массивом одноимённое платинороссыпное месторождение Кондёр является крупнейшим объектом подобного рода не только в России, но и в мире. Оно приурочено к радиальной речной сети, размывающей Кондёрский массив, и представленной, помимо самой реки Кондёр, её основными притоками — ручьями Двуглавый, Трехглавый, Прямой, Аномальный, Трезубец, Южный, Бегун, и рядом более мелких ключей, интенсивно врезанных в массив (рис. 1). Аллювий ручьёв повсеместно платиноносен, но основная часть россыпного металла сосредоточена в песчанистом валунно-галечном слое. Основным минералом россыпи является иридистая изоферроплатина с включениями осмиридия, платосмиридия и более редких платиновых минералов. Палладиевые минералы в россыпи практически отсутствуют [2]. Основная платиноносная россыпь образовалась за счёт эрозии ультрабазитов, и главным образом, дунитов, особенно их крупнозернистых и пегматоидных фаций, содержавших шлиры, гнёзда и вкрапленность хромшпинелидов.

Рис. 1. Общий вид кольцевого хребта, массива и месторождения Кондёр

Выдающейся особенностью месторождения Кондёр является присутствие в россыпи огромного количества самородков платины, (реже золота и серебра), сопоставимого лишь с уникальными платиноносными россыпями Среднего Урала [3, 4], отработанными преимущественно в XIX веке. С той поры, когда были сделаны последние уникальные находки на Урале в начале драматичного XX века, крупных самородков платины в России не находили, вплоть до сенсационных находок, сделанных в конце XX века — на Кондёре.

Первые на Кондёре крупные самородки весом более 1.5 кг были обнаружены через год после начала отработки, когда в 1985 году в нижнем течении руч. Бегун были найдены самородки весом 1645, 1565 и 1575 грамм, ставшие сенсацией как в науке, так и на рынке драгметаллов. Наиболее удачным были август — сентябрь 1993 год, когда в русле верхнего течения реки Кондёр, в северной части котловины один за другим были обнаружены крупные самородки весом 1078, 1195, 1810 и 1855 грамм. На этом же участке россыпи, чуть выше впадения в реку Кондёр ручьёв Двуглавого и Трехглавого 10 сентября 1993 г. был обнаружен и уникальный самородок платины весом 3521.7 грамм, ставший одним из крупнейших платиновых самородков XX века, и самым крупным в мире за последние сто лет [11, 14, 15, 20]. Подобно найденному на Южном Урале «Большому Треугольнику» — самому крупному золотому самородку России (36.2 кг), этот уникальный самородок платины также имел форму неправильного треугольника размером 111Ч78Ч55 мм, с характерными волнистыми краями, и линзовидно-жёлобообразными углублениями вдоль своей длинной оси (рис. 2). Всего за 25 — летний период эксплуатации месторождения было обнаружено около 20 крупных самородков весом более 1 кг. В верхней части платиноносной россыпи, локализованной в пределах кольцевого хребта, количество самородков в общей массе шлиховой платины обычно колеблется от 2 до 22 %, достигая иногда 25–30 %. При этом, основная доля приходится на мелкие самородки весом менее 10 г [14, 15, 16, 17, 20].

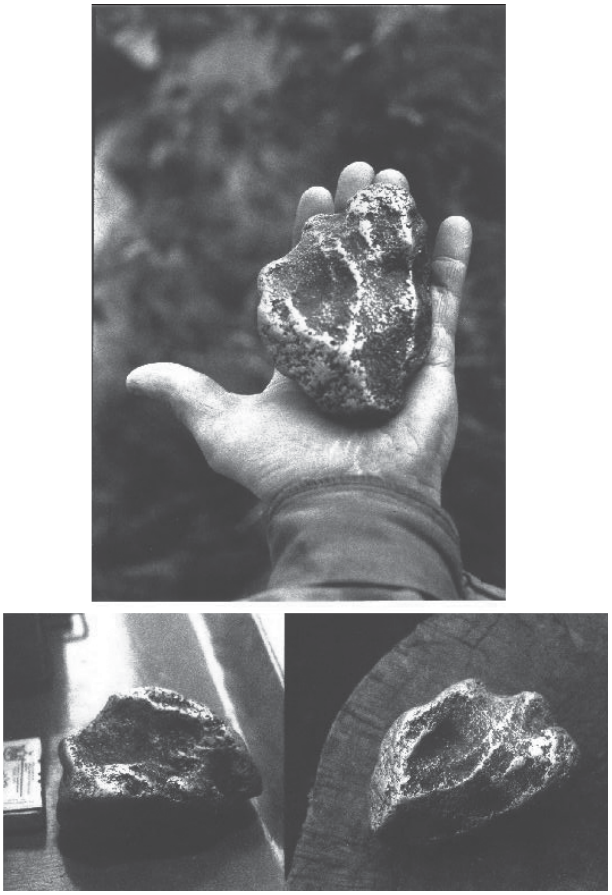


Рис. 2. Уникальный, крупнейший в мире за последние 100 лет самородок платины (3521.7 г).Обнаружен в россыпи р. Кондёр 10 сентября 1993 г.

На примере месторождения Кондёр находят подтверждение высказанные представления о связи размера самородков благородных металлов с масштабами самого месторождения [13]. Характерно, что для расположенного неподалёку и очень близкого по геологическому строению платинороссыпного месторождения Чад, — на порядок меньше, чем Кондёр, самородки платины не свойственны [17].

Замечательной особенностью месторождения Кондёр является присутствие в россыпи многочисленных самородков в виде хорошо сформированных кристаллов, абсолютное большинство которых представлено гексаэдрическими кристаллами, значительно реже — октаэдрическими. При этом доминируют кристаллы и сростки 2–3-х кристаллов кубической формы с гладкими гранями, наиболее крупные из которых достигают 15–20 мм. Наряду с двойниками срастания отмечены многочисленные двойники прорастания. Обращает на себя внимание свежий, неокатанный облик значительной части «кристаллических самородков», что свидетельствует о близости их коренного источника.

«Кристаллические самородки» платины нередко заключены в «золотую рубашку» [14, 20], представляющую собой, как показали минералогические исследования, тонкую (0.05–1 мм) плёнку соединений золота с медью, платиной и палладием. По мнению исследователей, плёнки золотых соединений на большинстве неокатанных кристаллов, несомненно, являются эндогенными, хотя для тонких микронных плёнок высокопробного золота на окатанных самородках платины не исключён и низкотемпературный генезис [7, 10]. Подобные плёнки интерметаллидов, как показали исследования, характерны и для платиновых самородков из россыпей Корякского нагорья, что указывает на генетическое единство платиноидного оруденения Алданской и Корякско-Камчатской провинций [8, 9, 15, 16]. Тем не менее, вес крупнейших платиновых самородков в Корякии — не более 0,5 кг.

Самые крупные платиновые самородки Кондёра сопоставимы по размерам лишь с самородками из богатейших, беспрецедентных в мире по масштабам платиноносных россыпей Среднего Урала, наибольшие из которых достигали веса 9635 и 8359 г [3, 4, 14, 15, 16, 17]. Ничего сравнимого с самородками платиноидов, открытыми в России, в мире нет!

Помимо самородков платины на месторождении Кондёр установлены мелкие самородки золота весом 1–5, реже 10 грамм, а также слабая примесь, и редкие мелкие самородки серебра, весом около 3–5 грамм. Исключением является более крупный самородок серебра — весом более 200 грамм, обнаруженный в 1992 г. в россыпи ручья Прямого [14, 20].

За прошедшую четверть века исследования благороднометалльной минерализации месторождения Кондёр здесь кроме уникальных и крупных самородков было выявлено более 50 минералов элементов платиновой группы, многие из которых относятся к новым или редко встречающимся в природе.

Исключительно разнообразна золотая минерализация Кондёрского массива, представленная как обычным самородным и серебросодержащим золотом, так и его медистыми, медисто-платиновыми и медисто-палладиевыми разновидностями, крайне редко встречающимися в природе [7, 10, 19].

Помимо соединений благородных металлов в контактовом ореоле Кондёрского массива были выявлены такие редко встречающиеся в природе минералы как цинковая шпинель ганит и крайне редкая титано-магниевая шпинель кандилит. В щёлочно-ультраосновных пегматитах установлены такие редкие минералы, как лампрофиллит, эвдиалит, рамзаит, мурманит.

Характерной особенностью минералогии россыпи является заметная примесь радиоактивного торита, нередко образующего весьма крупные (5–7 см) хорошо огранённые кристаллы розовато-оранжевого, кремового цвета, представляющие значительный научный интерес.

Одной из достопримечательностей Кондёра наряду с обычным хромдиопсидом, является чёрный благородный дтопсид «Black Star» с эффектом астеризма (4-лучевая звезда).

Геология и металлогения платиноидов России, широта и уровень исследований в данной области [1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 18, 19] не оставляют никаких сомнений в том, что многие крупные открытия нам ещё предстоят, в том числе в ближайшие годы. Вместе с тем, на фоне всего этого богатства одной из самых ярких звёзд всегда будет оставаться Кондёр — единственный и уникальный в своём роде геологический объект на Дальнем Востоке России, подаривший миру не только беспрецедентное в XX веке количество уникальных платиновых самородков и новых редких минералов, но что не менее важно — множество трудных вопросов, новые генетические представления и идеи.

Автор посвящает свой скромный труд Памяти замечательного Человека, известного уральского Геолога и петролога, неутомимого Исследователя ультраосновных массивов Платиноносного пояса Урала и Евразии, руководителя первой Уральской научной экспедиции «Кондёр — 1972» Александра Александровича Ефимова.

Литература

1. Геология и генезис месторождений платиновых металлов / Ред. Н. П. Лавёров, В. В. Дистлер. М. Наука, 1994. 301 с.

2. *Додин Д. А., Чернышёв Н. М., Чередникова О. И.* Металлогения платиноидов крупных регионов России. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. 302 с.

3. *Высоцкий Н. К.* Месторождения платины Исовского и Нижнее-Тагильского районов на Урале // Тр. Геол. Ком. Нов. Сер. № 62. 1913.

4. *Высоцкий Н. К.* Платина и районы её добычи. Ч. I–IV. Петроград. 1923 – 1925. 692 с.

5. *Ефимов А. А., Таврин И. Ф.* О генетическом единстве платиноносных дунитов Урала и Алданского щита.// ДАН СССР, 1978, Т. 243. № 4. С. 991–994.

6. *Каретников А. С.* Возраст и генезис платиноидной минерализации массива Кондёр: палеомагнитные и радиоизотопные данные // Литосфера. 2006, № 3. С. 96–107.

7. *Ленников А. М., Залищак Б. Л., Октябрьский Р. А., Иванов В. В.* Уникальный Кондёрский щёлочно–ультраосновной массив и его минерализация. / / Крупные и суперкрупные месторождения: закономерности размещения и условия образования. М. ИГЕМ, 2004. 430 с.

8. *Мочалов А. Г.* «Шлиховая платина» россыпей Дальнего Востока России. Автореф. Дисс.докт. геолминер. наук. М. 2001.

9. *Мочалов А. Г., Зайцев В. П., Перцев А. Н., Власов Е. А.* Минералогия и генезис « шлиховой платины » россыпных месторождений южной части Корякского нагорья (Россия). Геология рудных месторождений, 2002. Том 44. № 3. С. 212 — 238.

10. *Некрасов И. Я., Иванов В. В., Ленников А. М.* и др. Редкие природные многокомпонентные сплавы на основе золота и меди из платиновой россыпи Кондёрского щёлочно-ультраосновного массива. Геология рудных месторождений, 2001. Том 43. № 5, С. 462–464.

11. Платина Амура. Редактор А.П. Волков. ЗАО «Артель старателей «Амур», Хабаровск–Сан-Франциско, 1997, 100 с.

12. *Рожков И. С., Кицул В. И., Разин Л. В., Боришанская С.С.* Платина Алданского щита. М. Издво АН СССР, 1962, 119 с.

13. *Самусиков В. П.* Самородки – золотая загадка природы // Наука из первых рук. 2008. № 2 (20). С. 58–73.

14. *Сушкин Л. Б.* Характерные черты самородных элементов месторождения Кондёр // Тихоокеанская геология, 1995, Т. 14. № 5. С. 97–102.

15. *Сушкин Л. Б.* Кондёр – Дальневосточная жемчужина России // Наука и природа Дальнего Востока. Хабаровск. 2006, № 2. С. 121–139.

16. *Сушкин Л.Б.* Самородки благородных металлов платинороссыпного месторождения Кондёр/ / Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России: Годичная сессия РМО. Москва, 2007. С. 144–148.

17. *Сушкин Л. Б.* О платиновых самородках месторождения Кондёр: Конфер. посвящ. 100-летию И. С. Рожкова, Ю. Н. Трушкова, П. И. Мельникова: Тез. докл. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 2009. С. 197– 201.

18. *Efimov A.A.* The Platinum Belt of Urals: Structure, petrogenesis, and correlation with platiniferous complexes of the Aldan Shield and Alaska // 8th Intrnational Platinum Symposium. Abstracts. Johannesburg, SAIMM, 1998. P. 93–96.

19. *Lennikov A. M., Zalishak B. L., Oktyabrsky R. A.* The Konder massif of ultramafic and alkaline rocks and related PGM mineralization // Interim IAGOD Conference. Excursion Guidebook. Vladivostok, Dalnauka. 2004. P. 29—42.

20. *Sushkin L. B.* Specific features of native elements at the Konder deposit // Geology of Pacific Ocean, 1996, Vol. 12, pp. 915–924. OPA. Harwood Academic Publishers GmbH. Amsterdam B.V.

Редкоземельная минерализация золоторудного проявления Секущий (Северная Чукотка)

В. Д. Тихомирова[1], Р. С. Ковалевич[2], В. Н. Филиппов[1]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *valentikh@geo.komisc.ru*
[2] СГУ, Сыктывкар

При изучении минерализации золото-кварцевых руд проявления Секущий, относящегося к Кувет-Куэквуньскому рудному узлу, находящемуся на северо-востоке Чукотского автономного округа [2], нами были установлено, что наряду с широко развитыми на рудопроявлении редкоземельными фосфатами: монацитом и ксенотимом, встречаются фазы тяжелых редкоземельных элементов, которые не отмечаются даже в таком полном справочнике по редкоземельным минералам Е. И. Семенова [3]. Они интересны не только тем, что сложены тяжелыми лантаноидами, не образующими самостоятельных минералов, но и тем, что, как правило, редкоземельные элементы встречаются в минералах группами, здесь же наблюдаются моно элементные по редким землям соединения.

Рудное поле, в пределах которого находится проявление, располагается на северном крыле Куэквуньского антиклинория и сложено метаморфизованными и гранитизированными породами нижнего карбона, терригенными породами пермотриаса — иультинская свита, нижнего — среднего триаса — амгуэмская свита, позднего триаса — мымлеренетская толща. Залегание пород, слагающих складчатый комплекс мезозоид, преимущественно полого наклонное с падением к северу и северо-востоку, исключение составляют участки с развитием осложняющей складчатости высоких порядков. Иультинская свита, к которой относится данное проявление, развита наиболее широко на данной площади и представлена монотонной толщей углисто-глинистых сланцев с подчиненным количеством алевролитов и тонко-мелкозернистых песчаников. Среди интрузивных образований наиболее древними являются тела габбро-долеритов анюйского комплекса (ранний — средний триас), прорывающих толщи отложений нижнего карбона и иультинской свиты. Проявление Секущий сложено породами нижней части иультинской свиты, прорванными телами габбро-долеритов.

Позднемеловые гидротермально-метасоматические образования представлены кварцевыми жилами или зонами прожилково-жильного окварцевания, кварц-серицитовыми метасоматитами и кварц-серицит-хлорит-карбонатными березитами. К этому же комплексу относятся слабые пропилитовые изменения (хлоритизация, эпидотизация). Метасоматиты наложены на все стратифицированные и интрузивные подразделения района — от раннекаменноугольных до позднемеловых и являются самыми молодыми эндогенными образованиями территории. По данным Д. А. Лоренца [2] главным продуктивным минеральным комплексом является золото-галенит-арсенопирит-карбонат-кварцевый.

Наиболее широко из редкоземельных минералов в рудах и вмещающих породах представлен монацит. Он образует призматические кристаллики в срастании с пиритом, а также корродированные агрегаты внутри пиритовых зерен, изометричные выделения среди кварца и альбита, скопления кристалликов в срастании с галенитовыми выделениями. Наряду с кристаллами и обломками кристаллов часто в рудах встречаются сильно корродированные зерна. Размеры выделений колеблются от нескольких до 15–20 микрон (рис. 1, а, б). Монацит представлен цериевой разновидностью с незначительным содержанием тория, который присутствует во всех изученных монацитах. Содержание его варьирует от 1 до 6 % (табл.).

Ксенотим встречается в рудах значительно реже. Но в отличие от монацита он не образует отдельных кристалликов, и его агрегаты обычно корродированны. Отмечен он в срастаниях с карбонатом, слюдой, кварцем. Размеры его вытянутых асимметричных выделений достигают почти 30 мкм (рис. 1 в, г). В качестве примесей преобладают тяжелые лантаноиды, среди которых постоянно присутствует эрбий (таблица).

Кроме этих широко распространенных редкоземельных минералов при изучении аншлифов обнаружено несколько зерен необычного состава. Это фазы Er-Sr и Tm-Al, Tm-Ca-Al (табл.). Все выделения имеют четкие границы и малые размеры. Эрбиевая фаза обнаружена в трещине в пирите (рис. 2, а, б), она имеет размеры 3.5 х 2.5 мкм. Кроме эрбия и стронция в анализе присутствовали железо и сера в соотношении 1:2, посчитав их влиянием окружающего пирита, эти элементы не были учтены. Традиционно редкоземельные элементы представлены в виде их оксидов. Маленькая сумма, возможно, объясняется присутствием углерода, который не определялся в данных анализах. Тем более, что имеются минералы, представленные карбонатами TR и стронция, хотя в известных минералах обычно присутствует большой набор дополнительных компонентов: Na, Ca, Ba и других. Тулиевые соединения

Химический состав (мас. %) и формулы редкоземельных минералов

Компоненты	Монацит			Ксенотим			Er-Sr фаза			Tm-Al фаза		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al_2O_3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	9.47	11.68	10.40
SiO_2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CaO	0.44	1.27	0.34	–	–	0.54	–	–	–	–	–	9.13
P_2O_5	29.92	30.99	30.16	38.12	38.62	41.11	–	–	–	–	–	–
Y_2O_3	–	–	–	45.03	44.91	45.20	–	–	–	–	–	–
Ce_2O_3	32.67	29.63	34.33	–	–	–	–	–	–	–	–	–
La_2O_3	16.80	15.87	18.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pr_2O_3	3.00	3.41	4.26	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nd_2O_3	11.61	11.83	11.71	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sm_2O_3	2.63	–	–	1.33	–	–	–	–	–	–	–	–
Gd_2O_3	1.69	–	–	4.43	2.89	3.61	–	–	–	–	–	–
Dy_2O_3	–	–	–	5.13	5.55	5.97	–	–	–	–	–	–
Er_2O_3	–	–	–	3.95	4.33	3.57	27.29	24.33	25.80	–	–	–
Tm_2O_3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	65.01	69.78	73.57
Yb_2O_3	–	–	–	2.01	3.70	–	–	–	–	–	–	–
SrO	–	–	–	–	–	–	26.12	21.76	26.29	–	–	–
ThO_2	1.23	6.99	1.19	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сумма	99.99	100.0	99.99	100.0	100.0	100.0	53.41	46.09	52.09	74.48	81.46	93.10

Примечание. Прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения.

1. $(Ce_{0.47}\,La_{0.24}Nd_{0.16}Pr_{0.04}Sm_{0.04}Gd_{0.02}\,Ca_{0.02}\,Th_{0.01})_{1.0}[PO_4]$
2. $(Ce_{0.42}\,La_{0.23}Nd_{0.16}Pr_{0.05}Ca_{0.05}Th_{0.06})_{0.97}[PO_4]$
3. $(Ce_{0.49}\,La_{0.26}Nd_{0.16}Pr_{0.06}Ca_{0.01}\,Th_{0.01})_{0.99}[PO_4]$
4. $(Y_{0.77}Dy_{0.05}\,Yb_{0.02}\,Sm_{0.02}Gd_{0.05}Er_{0.04})_{0.95}[P_{1.03}O_4]$
5. $(Y_{0.76}\,Dy_{0.06}\,Yb_{0.04}\,Gd_{0.03}Er_{0.04})_{0.93}[P_{1.04}O_4]$
6. $(Y_{0.74}\,Dy_{0.06}\,Gd_{0.04}\,Er_{0.03}Ca_{0.02})_{0.89}[P_{1.07}O_4]$

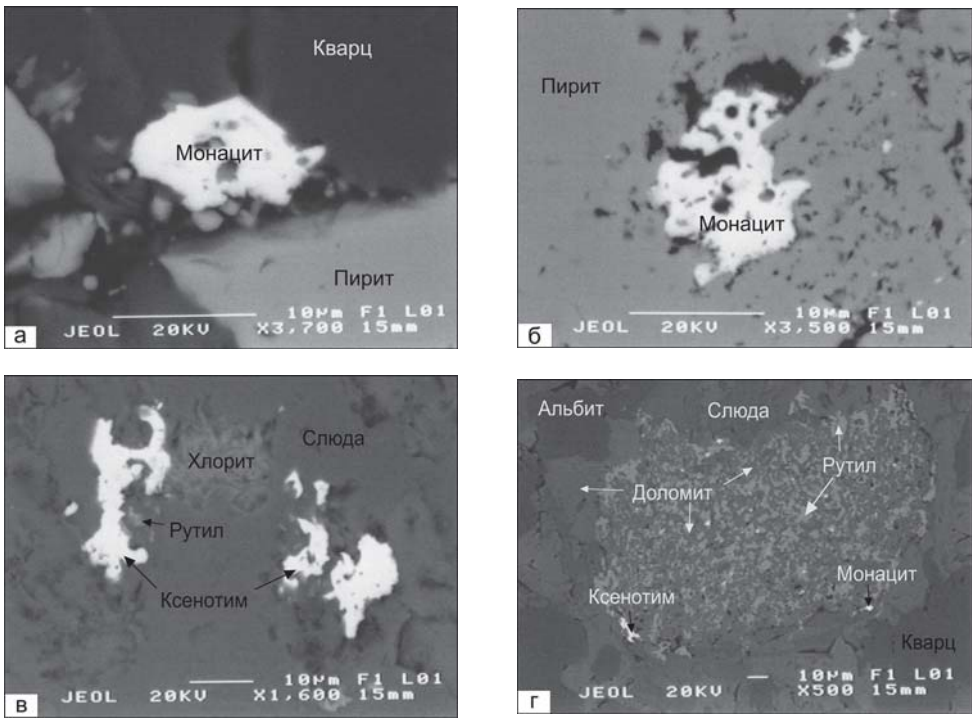


Рис. 1. Монацит и ксенотим в рудах и вмещающих породах. СЭМ-изображения в режиме упругоотраженных электронов

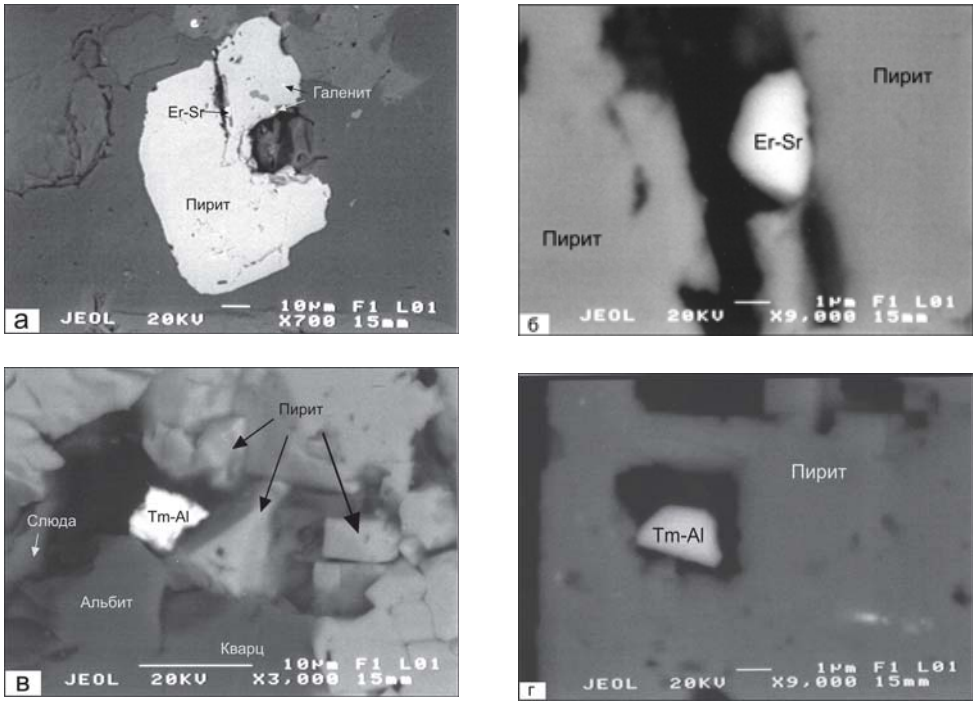


Рис. 2. Формы выделений и взаимоотношения с другими минералами Er-Sr и Tm-Al фаз. СЭМ-изображения в режиме упругоотраженных электронов.

отмечаются дважды: в каверне в пирите (рис. 2, г) зерно напоминающее обломок кристалла (1.5Ч2.5 мкм), а в другом случае изометричное выделение наблюдается в интерстиции зерен альбита, пирита и слюды (рис. 2, в). Размер его 5Ч5.5 мкм. По составу эти фазы подобны, только в одном случае присутствует CaO, который, вероятнее всего также входит в ее состав в виду отсутствия кальция в окружающих минералах. Тулий является самым редким из редкоземельных элементов. По данным Семенова [3] его максимальные содержания отмечены в Yb-Er-минералах, в частности, в Yb-кейвиите и Yb-тортвейтите. Эти силикаты не установлены среди изученных руд. Из распространенных минералов, присутствующих на рудопроявлении, только ксенотим мог содержать в своем составе, наряду с эрбием и тулий.

Для месторождений Кувет-Рывеемской металлогенической зоны [1] и в целом для золоторудных месторождений Востока России [4] отмечается многоэтапность в формировании оруденения. На палеозойском этапе процессы регионального метаморфизма и складкообразования приводят к карбонатизации, окварцеванию и сульфидизации пород. В этап мезозойской тектоно-магматической активизации происходит внедрение гранитных массивов, активная гидротермальная деятельность и вулканические извержения. В результате такой активности возможен не только привнос вещества с образованием «чуждых» минералов висмута [4], но и перераспределение вещества из ранее образовавшихся минералов и руд. О процессах преобразования на проявлении Секущий могут свидетельствовать переменное количество тория в монаците от почти 7 %, характерного для гранитов до 1 %, что присуще гидротермальным месторождениям [3], а также корродированные выделения монацита и ксенотима и некоторая нехватка катионов при расчете формул ксенотима. Возможно, в результате такого преобразования имеющегося ксенотима и высвободились компоненты, создавшие такие необычайно интересные фазы Er-Sr, Tm-Al и Tm-Ca-Al.

Литература

1. *Гончаров В. И., Волков А. В.* О метаморфогенно-магматогенном рудообразовании на золото-кварцевом месторождении Совиное (Северная Чукотка) // Доклады РАН, 2005. Т. 404, № 3. С. 374–379.

2. *Лоренц Д. А.* Вещественный состав золото-кварцевых руд и околорудных метасоматитов проявления Секущий, Восточная Чукотка // Руды и металлы, 2011. № 3–4. С. 114–115.

3. *Семенов Е. И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). М.: ГЕОС, 2001. 307 с.

4. *Томсон И. Н., Волков А. В., Сидоров А. А., Полякова О. П., Алексеев В. Ю.* О «чуждых» минеральных ассоциациях золоторудных месторождений Востока России // Геология рудных месторождений, 2003. Т. 45. № 5. С. 415–428.

Математические модели пространственных форм минеральных ассоциаций в песчаных коллекторах

В. Н. Устинова, И. Г. Устинова, Н. Н. Стариков, Д. В. Волегов
Томский политехнический университет, Томск

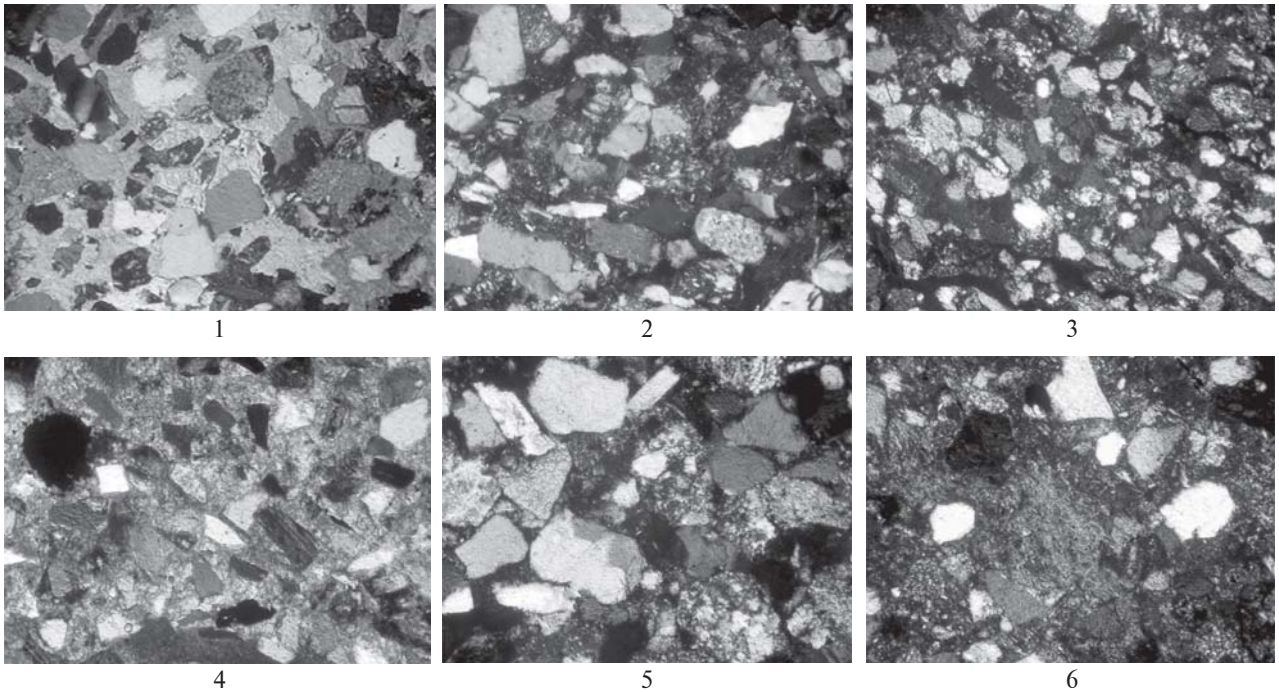
Исследование форм геологических структур, форм минералов, показывает наличие избирательного облика структурных форм. Симметричные формы имеют ограниченное число обликов проявления и классифицируются. Классификационные алгоритмы для минеральных форм (в соответствии с физической симметрией кристаллов) существуют, например, в виде 32 классов симметрии кристаллов по международной системе обозначений Германа-Могена. Для классификационных форм характерно исключительное однообразие одноосных — триклинных, двухосных — моноклинных и ромбических, трёхосных — тригональных или ромбоэдрических, трёхосно-двуосных и трёхосно-четырёхосных — кубических, четырёхосных — тетрагональных и шестиосных — гексагональных форм симметрии. Оси симметрии в кристаллографии обычно обозначаются простыми символами: двойные — овальными, тройные — треугольными, четверные — квадратами, шестерные — шестиугольниками. Такое сочетание сростков, волокон, в том числе собранные в линзы, шлиры, слои, конкреции др. — цилиндрически или сферически симметричны, зачастую образуют изометричные, радиально симметричные формы, например, лучисто-игольчатые, лучисто-чешуйчатые, лучисто-листоватые, связанно-концентрические иногда в виде снежного кома S-образные структуры и др. Симметрия, подобие выявляются в строении минералов, их микро- и макроструктурах, форме минералов, формах сочетания минеральных агрегатов. Каждый уровень минеральной организации может быть описан различными видами математических моделей. Для распознавания, фильтрации, выявления того или иного типа ассоциации (например, в песчаниках) авторами предлагается выполнять автокорреляционный анализ геометрических типов ассоциаций или их изображений.

Ряд форм симметрии, упорядоченности в строении минеральных агрегатов и их сочетании авторы наблюдали в минеральных новообразованиях в песчаниках коллекторов нефтегазоносных резервуаров. Последовательность новообразований в контурах нефтегазоносности в связи с поступлением углеводородов (УВ) в коллектор и последовательность новообразований при расформировании (разубоживании) залежей УВ имеют определённую направленность. Закономерности эпигенетического минералообразования проявляются в парагенезисе новообразований, последовательности осаждения и в структурах минеральных ассоциаций. Минеральные новообразования проявляются в виде вкрапленников, сростков кристаллов и др., в контурах нефтегазоносности образуются гидрослюды, карбонаты, кварц, некоторые сульфиды. Вторичные процессы в нефтегазоносном разрезе включают осаждение глинистых минералов из флюидных растворов. Осаждаются гидрослюды, каолинит. Каолинит образуется также в результате гидролиза CO_2-содержащих силикатных пород кислыми растворами:

В шлифах песчаников и алевролитов для месторождений юго-востока Западно-Сибирской плиты (залежи УВ верхней юры и нижнего мела) как преобладающие выявлены процессы каолинитизации (см. рисунок, шлиф 2, 3, 6) полевых шпатов с постепенным замещением последних. Образование каолинита (в виде комковатых образований, изометричных стяжений) связывается с появлением агрессивных углекислых растворов, поступающих из фундамента и нижних горизонтов осадочного чехла. Образованию каолинита благоприятствуют присутствие протонов в растворе, углекислая среда смещает процессы в обратную сторону. Физико-химические условия углеводородосодержащих пород способствует формированию в близконтурном к залежи УВ пространстве — карбонатных, сульфатных, сульфидных, кремнистых ассоциаций минералов [1, 2]. В продуктивном нефтенасыщенном коллекторе выявляется окварцевание, продуктивные песчаники содержат до 5–10 % регенерационного кварцевого цемента [3]. На рисунке в шлифах 1, 2, 5, 6 наблюдаются регенерационные каймы обрастания в кварцевых зёрнах. Автокорреляционный анализ изображений шлифов позволил получить различные типы АКФ для поровых коллекторов, порово-каверновых и порово-трещинных, характеризующихся различными формами минеральных сочетаний и различной направленностью вторичных процессов в коллекторе.

В залежах УВ и над ними минеральные новообразования фиксируются в виде аномальных концентраций: в виде локальных зон — очагов минералообразования [4]. Исследования показывают увеличение значений *ph* и уменьшение *Eh* в залежах УВ по сравнению с фоном. Ионы, имеющие большое сродство к сере образуют сульфиды, а имеющие большое сродство к кислороду — карбонаты. Среди эпигенетических карбонатов наиболее распростра-

нен кальцит, часто встречаются сидерит, доломит, анкерит [1]. В контуре нефтегазоносности наблюдается восстановление окисного железа до закисного, в качестве восстановителя могут выступать: монооксид С, H_2S. В законтурном пространстве залежей в ореолах «вторжения УВ» не редки кальцит, сидерит (в том числе в виде карбонатного цемента), халцедон, опал, марказит, аурипигмент, пирит. Для последних характерны особые формы выделений минералов, которые повышают вероятность диагностики минерала в шлифах и дают возможность систематизировать представления об основных формах выделений минералов. Например, аурипигмент (As_2S_2). Основные формы выделения для него — налёты, друзовидные образования в пустотах, шестоватые кристаллы, тонкопластинчатые кристаллы, развивающиеся в массе рыхлого бисульфида железа (для форм проявления характерны узкие АКФ, с контрастными вторичными минимумами). Встречается в виде призматических пластинчатых форм. Не редки очень красивые радиально-лучистые агрегаты, розеточные скопления (близкие по форме для рудных месторождений, описанных в работах А.Г. Бетехнина), например, в трещинках кварца или на тёмных скоплениях землистого марказита, реже мелко-чешуйчатые или зернистые агрегаты. Аурипигмент образуется в слабокислой среде. Основная масса бисульфида железа отлагается из коллоидной консистенции растворов в виде колломорфных образований (узкие АКФ, со слабоинтенсивными вторичными минимумами). Коллоиды FeS_2 могут абсорбировать мышьяк и давать начало мышьяковистому марказиту (кирозит), встречаются землистые разновидности FeS_2 с кристаллами аурипигмента короткопризматического облика (кристаллы моноклинной и ромбической сингонии). В незначительных количествах в шлифах выявляется антимонит (Sb_2S_3) (сингония ромбическая), кристаллы призматические, часто изогнутые или скрученные. Встречаются в виде сплошных масс, спутано-шестоватых, радиально-лучистых, игольчатых агрегатов (узкие АКФ, без вторичных минимумов). Иногда зёрна антимонита имеют зональное строение, что объясняется ритмическим отложением вещества при кристаллизации, возможно выпадение из растворов при распаде сложных сульфосолей. Марказит (FeS_2) по формам выделений — печенковый, лучистый, гребенчатый, копьевидный. Облик кристаллов таблитчатый, короткостолбчатый, при большом увеличении (в 1000 раз) имеет зональное строение — копьевидный, встречается в виде микроконкреций, почковидных скученных, неправильной формы образований. Для марказита характерны псевдоморфозы по органическим остаткам. От кристаллов пирита марказит отличается копьевидными, таблитчатыми формами, характерен коломорфный облик, который встречается и у дисульфидов железа (среднешироокие АКФ, без вторичных минимумов). Марказит в отличие от пирита образуется в кислых или слабокислых растворах. Марказит выявляется в виде мелких кристаллов, в виде пылевидных образований, налётов на кристаллах кварца, в виде натёчных форм, перистых агрегатов. Вероятно, в некоторых случаях марказит мог образовываться за счёт пер-



1 2 3

4 5 6

Фотографии шлифов песчаников из верхнеюрских продуктивных пластов ЗСП — фотографии выполнены при 20-кратном увеличении, размер зёрен кварца в среднезернистом песчанике в шлифе 5 – 0.2–0.5 мм, в мелкозернистом в шлифе 3 — 0.1–0.2

вичного пирротина. В шлифах встречаются коломорфные выделения с концентрически-зональным строением. Коллоиды односернистого или двусернистого железа в процессе диагенеза могут переходить в марказит или пирит. Марказит встречается в виде вкрапленности, конкреций, оолитоподобных стяжений, сравнительно крупных сферических образований (широкие АКФ с контрастными вторичными минимумами). Выявляются шаровидные желваки и почковидные стяжения, конкреционные образования с радиально-лучистым расположением индивидов, оканчивающиеся выраженными кристаллами марказита или параллельно-гребенчатой поверхностью. Яркие представители форм образования пирита — шаровидные конкреционные формы с радиально-лучистым строением, конкреции кубических кристаллов (среднеширокие АКФ, с выраженными минимумами). Выявляются коломорфные, гроздевидные, почковидные образования. Шаровидные конкреции пирита соседствуют с сидеритом, опалом [5].

В минеральных формах черты сродства, подобия обнаруживаются в форме кристаллов нг и в форме минеральных сочетаний — конкреционных радиально-лучистых в виде корок комковатые почковидные зернистые оолитоподобные стяжения усматривается подобие, универсальность. По А. М. Фридману природа универсальности кроется в близких или вернее однотипных условиях их образования. Эти структуры — волны плотности — квазиустойчивые объекты, поддерживаемые глобальными и локальными взаимодействиями вещества. Рост, развитие совершенных форм происходит по законам волнового взаимодействия в неизменном соотношении, взаимодействии с окружающими «формирующими» объектами. Близкие волновые условия образования способствуют ограниченному набору форм и позволяют математически описывать геометрию их проявлений.

Литература

1. *Карнюшина Е. Е.* Вулканогенно-осадочные породы в нефтегазоносных бассейнов Северо-Востока СССР.М.: МГУ, 1988. 105 с.

2. *Карнюшина Е. Е., Файер М. М., Чочия Г. Л.* Вторичное минералообразование в ареалах месторождений нефти и газа. М.: ВИЭМС, 1989. 41 с.

3. *Ульмасвай Ф. С., Васильева И. И.* Соотношение регионального и локального катагенеза в терригенных породах коллекторах перми Вилюйской синеклизы // Коллекторы нефти и газа на больших глубинах. М.: МИНГ им. Губкина, 1987. С. 146–148.

4. *Столбова Н. Ф., Шалдыбин М. В.* Природа глинистости промышленных пород коллекторов нефтяных месторождений юго-восточной части Западной Сибири // Актуальные вопросы геологии и географии Сибири. Томск: изд-во ТГУ, 1998. С. 146–148.

5. *Устинова В. Н., Вылцан И. А., Жилина Е. Н., Мишенина Л. Н.* Минеральные новообразования в нефтегазоносных разрезах и нефтевмещающих техногенных объектах // Минералогия техногенеза-2000. Миасс: Изд-во Имин УрО РАН, 2000. С. 106–126.

Благородный клиногумит Кухилалского месторождения (Таджикистан)

А. Р. Файзиев[1], С. А. Эльназаров[2]
[1] ИГССС и С АН РТ, Душанбе; *faiziev38@mail.ru*
[2] Хорогский университет, Хорог; *sangin_elnazarov@mail.ru*

Николай Павлович Юшкин свою научную деятельность начинал в Средней Азии. Кандидатскую и докторскую диссертации написал он на материалах, собранных в месторождениях этого региона. Закончил вуз также среднеазиатский (в г. Ташкенте). Хотя в начале 60-х годов прошлого века Николай Павлович переехал в Сыктывкар, но до конца своей жизни не переставал следить за развитием минералогической науки в среднеазиатских республиках, в том числе и в Таджикистане. Его роль в минералогию трудно переоценить. Благодаря Николаю Павловичу Сыктывкар стал «меккой» минералогической науки. Начиная с середины 70-х годов прошлого века и до настоящего времени в этом городе регулярно проводятся минералогические семинары, симпозиумы и конференции. Один из авторов настоящей заметки начиная с 1976 г. был участником многих подобных мероприятий. Мы таджикские минералоги сохраним светлую память Н.П. Юшкина на долгие годы.

Клиногумит относится к группе гуммита и является сравнительно редким минералом. Он был открыт французским минералогом и кристаллографом Альфредом Деклуазо в 1876 году в Монте–Сомма на Везувии (Италия), хотя он под названием «горный огонь» был известен на Памире не одну сотню лет. Затем он был описан в Тили-Фостер (США), Вхандара (Индия), Вуориярви (Россия) и др. странах. Однако прозрачные разности клиногумита, пригодные для ювелирной промышленности, впервые начали добываться в начале восьмидесятых годов прошлого столетия на месторождении благородной шпинели Кухилал. На тот момент это было единственное место, где добывался клиногумит для огранки.

Кухилалское месторождение расположено в Ишкашимском районе Горно-Бадахшанской автономной области и издревле (с VII века) известен как источник знаменитых бадахшанских лалов (благородная шпинель). Оно локализовано в зоне развития нижней структурно-стратиграфической единицы метаморфической толщи Юго-Западного Памира.

Клиногумит на месторождении Кухилал относится к числу широко распространенных минералов. Встречается он главным образом в шпинель-форстеритовых скарнах, где распределен неравномерно. Содержание клиногумита в продуктивных скарнах достигает 20–30 %. На месторождении выделяется два типа клиногумитовой минерализации: вкрапленный и блоковый. Первый тип имеет широкое распространение. Размер отдельных выделений клиногумита во вкрапленном типе колеблется от долей мм до 3–5 см в поперечнике, редко и больше. Наиболее часто наблюдаемые размеры 2–3 см. Блоковый тип представляет собой гигантокристаллические обособления, достигающие по размеру 10 см в поперечнике.

Выделение клиногумита в большинстве своем не обладают кристаллографических огранений. Форма их изометричная, реже несколько удлинённая. Редкие правильно образованные кристаллы разнообразные и с большим числом граней (рис. 1). Они представляют собой комбинацию призм, дипирамид и пинакоидов. Кристаллы титанклиногумита имеют псевдотетраэдрический облик [1]. Найдены также полисинтетические двойники минерала.

Цвет клиногумита светло-желтый, медово-желтый, оранжевый, коричнево-желтый. Обычно минерал непрозрачен. Однако встречаются и про-

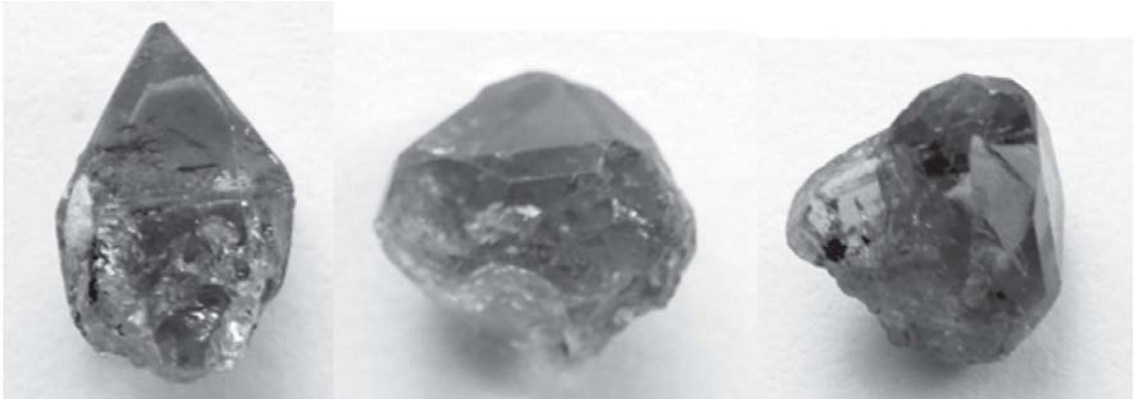


Рис.1 . Кристаллы клиногумита (увеличение 3-кратное)

зрачные разности, которые названы благородным клиногумитом. Полупрозрачные и прозрачные клиногумиты чаще обнаруживаются в шпинель-форстеритовых жилах, локализованных в тремолит-энстатитовых породах. Блеск клиногумита стеклянный, излом неровный до раковистого. Твердость минерала 6–6.5, удельный вес 3.02–3.17 г/см^3.

При микроскопическом изучении клиногумита выявлено свойство двойникования, иногда полисинтетического характера, угол между погасанием которых равен 5–8° [2]. В зернах минерала каких-либо минеральных включений не наблюдаются — ни акцессорных, ни реликтовых. Вторичным преобразованиям минерал практически не подвержен. Даже в интенсивно трещиноватых разностях клиногумита трещины не залечены продуктами вторичной минерализации. В шлифах клиногумит обычно бесцветен. Реже он жёлтый и отчетливо плеохроирует от бесцветного по Ng, до густо-желтого с золотистым оттенком, по Np. Оптические константы климогумита близки к справочным данным: Ng=1.664–1.669, Nm=1.640–1.653, Np=1.633–1.640, Ng-Np=0.026–0.035, +2V=70–80°, cNg= ~10°.

Химический состав клиногумита (среднее из 2 анализов) (SiO_2 — 37.52; TiO_2 — 2.41; Al_2O_3 — 1.12; Fe_2O_3 — 1.47; FeO — 0.09; MgO — 54.37; CaO — 0.52; K_2O — 0.10; Na_2O — 0.11; P_2O_5 — 0.09; H_2O — 1.47; п.п.п. — 0.8; кристаллохимическая формула — $Mg_{7.79}$ $Ca_{0.1}$ $Ti_{0.12}$ $Fe^{3+}_{0.22}$ $Al_{0.23})_{8.43}$ $[Si_{0.90}O_4]$ $(OH)_{1.91})$ в целом соответствует составу клиногумитов по У.Д. Диру и др. [3]. Только здесь заметно ниже содержание FeO — от 0.0 до 0.18 мас. %, против 3.41-5.04 мас. %. Обращает на себя внимание повышенное содержание Al_2O_3 в кухилалском клиногумите. Особо следует отметить наличие значительного количества титана в минерале — 1.82–3.01 мас. %. На месторождении Т.А. Колесниковой [1] была описана титановая разновидность клиногумита с повышенным содержанием Ti и OH. По ее данным при недостатке в системе F и избытка (OH) оказался возможным гетеровалентный изоморфизм Mg на Ti. В оранжевом Ti - клиногумите концентрация TiO_2 равна 3.35 мас. % [4]. Содержание FeO и Fe_2O_3 невелико - в среднем 1.56 %. Химическим анализом в клиногумите Mn не обнаружен. Однако он определен атомно-адсорбционным анализом в количестве сотых долей процента. Кроме элементов, установленных химическим анализом в клиногумите установлены также Na и K в десятых долях процента, Nb, Zn, B — в сотых и Zr, Sn, Cu, Pb, Ge — в тысячных долях процента.

Клиногумит является характерным продуктом послескарновых изменений [5]. Он встречается всегда в тех метасоматических породах, где содержится форстерит. Поэтому можно предположить, что он образуется за счет метасоматического изменения форстерита, а иногда и шпинели. Об этом может свидетельствовать довольно часто наблюдаемые случаи замещения форстерита клиногумитом. Однако, по-видимому, дело до полного замещения первого минерала вторым не доходит. На месторождении

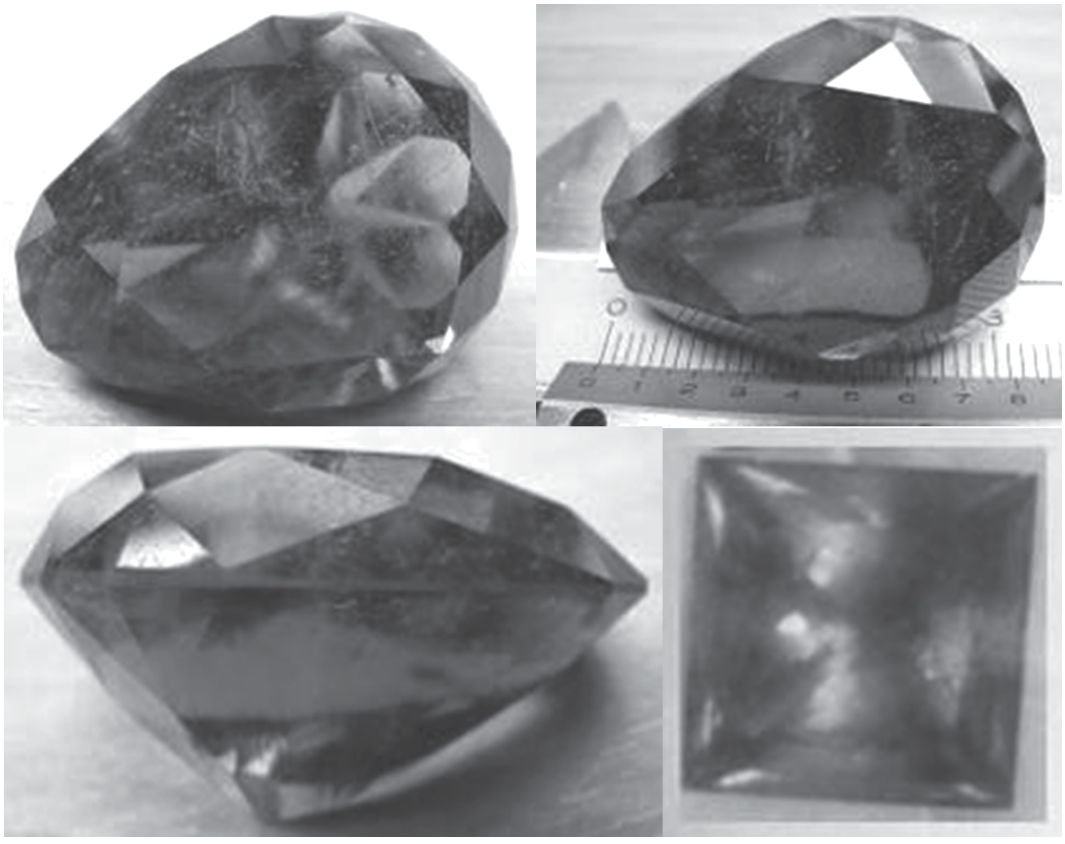


Рис. 2. Ограненный клиногумит (увеличение 3-кратное)

никем не описана псевдоморфоза клиногумита по форстериту. О чем можно определенно говорить, то это более поздний характер клиногумита по отношению к форстериту. А в целом клиногумит представляет собой сравнительно ранний минерал, близкий по условиям образования к форстериту [6]. В отношении Ti — клиногумита существует и такое предположение, что он явно испытывал перекристаллизацию и стягивался в крупные желваки уже под воздействием поздних гидротермальных растворов [4]. Между тем следует отметить, что начальное преобразование исходных минеральных ассоциаций происходит в условиях сравнительно высоких температур. В результате этого преобразования на месте ассоциаций магнезиальных силикатов со шпинелью в различных условиях щёлочности растворов развиваются клиногумит и флогопит. В ассоциации с этими минералами находятся также кальцит, шпинель и диопсид [7].

Кухилал относится к разряду тех немногих известных объектов, где добывается благородный клиногумит. На месторождении вкрапленный тип клиногуммитовой минерализации характеризуется бедным содержанием ювелирного сырья. Блоковый же тип является основным источником прозрачного клиногумита. Но его выделения нередко трещиноваты и поэтому пригодные для огранки кондиционное сырьё составляет лишь незначительную часть от добытого объёма этого минерала. Пробная обработка прозрачных разновидностей клиногумита показали, что он в фацетной и кабошонной огранке имеет товарный вид и представляет интерес для ювелирной промышленности (рис. 2).

В клиногумите обнаружены первичные включения, имеющие округлую, изометрическую, ромбовидную, удлиненную и неправильную форму. Однако большая их часть несет элементы огранки, среди которых преобладают негативные призматические и призматически-пирамидальные включения. Размеры включений разнообразны: от 0.01 до 0.1 мм. По агрегативному состоянию подавляющее большинство включений относятся к раскристаллизованным, представленным преимущественно из анизотропных дочерних кристаллических фаз. В интерстициях между этими кристалликами размещаются жидкие и газовые фазы. В клиногумите обнаружены единичные флюидные включения преимущественно газового состава, что свидетельствует о вскипании расплава — раствора на определенных этапах его кристаллизации. Температура гомогенизации первичных включений в клиногумите равна интервалу 680–600 °С. Гомогенизируются включения, в основном, в жидкую фазу, реже в газовую. Однако многие включения в процессе нагревания разгерметизировались и при температурах 480–540 °С, до момента достижения их полной гомогенизации, взрывались.

Литература

1. *Колесникова Т. А.* Благородная шпинель, клиногумит и манассеит месторождения Кухилал (Памир). В сб.: Драгоценные и цветные камни. М.: Наука, 1980. С. 181–189.

2. *Россовский Л. Н., Зильберфарб Л. С.* Шпинель-форстеритовые образования в магнезитовых мраморах месторождения благородной шпинели Кухилал. В сб.: Материалы по геологии Памира, 1963. Вып. 1. С. 274–291.

3. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. 408 с.

4. *Ананьев С. А., Гаранин В. К., Коноваленко С. И., Кудрявцева Г. П., Понайло И.* Фиолетовая шпинель из хлорит-шпинелевых пород (Юго-Западный Памир). В сб.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1991. Вып. 37. С. 146—153.

5. *Киселев В. И., Буданов В. И.* Месторождения докембрийской магнезиально — скарновой формации Юго–Западного Памира. Душанбе: Дониш, 1991. 224с.

6. *Морозов С. А., Гуревич Я. А.* О физико-химических условиях образования месторождения благородной шпинели Кухилал на Памире // Докл. АН Тадж. ССР, 1973. Т. 14, № 3. С.47—50.

7. *Лицарев М. А., Платонов А. Н., Таран М. Н., Польшин Э. В.* Фиолетовая шпинель Юго–Западного Памира. В сб.: Драгоценные и цветные камни. М.: Наука, 1980. С. 199—210.

Минералы серебра месторождений Адрасман-Канимансурского рудного поля (Таджикистан)

М. М. Фозилов

Таджикский национальный университет, Душанбе; *m-fozilov@mail.ru*

Адрасман–Канимансурское рудное поле расположено в Восточно-Карамазарском районе в пределах Кураминской зоны Срединного Тянь-Шаня. Кураминская зона представляет собой восточную обнаженную часть позднепалеозойского Кызылкумо-Кураминского вулкано-плутонической области [1], являющейся частью огромного континентального Евроазиатского пояса орогенного вулканизма [2].

Рудное поле характеризуется наличием медно-висмутовых (Замбарак, Адрасман, Тарыэкан, Каптархана, Алмадон), серебряно-полиметаллических (Восточный Канимансур, Большой Канимансур, Чукур-Джилга), полиметаллических (верхние горизонты месторождения Замбарак и Тарыэкан), плавиково-шпатовых (Восточный Канимансур) и других месторождений.

В перечисленных месторождениях рудного поля установлены более 20 собственных минералов серебра, которые по своему составу могут быть разделены на следующие основные группы:

1.Минералы, серебро в которых присутствует в металлическом состоянии: самородное серебро (Ag) и природные сплавы серебра с Sb-алларгентум (Ag_6Sb);

2. Простые сульфиды серебра типа Ag_2S: аргентит (Ag_2S), акантит (Ag_2S);

3. Сложные сульфиды серебра (сульфосоли): миаргирит (Ag_2SbS_2), пираргирит (Ag_3SbS_3), стефанит (Ag_5SbS_4), матильдит ($AgBiS_2$), штромейерит (AgCuS), ялпаит (Ag_3CuS_2), полибазит ($Ag_{16}Sb_2S_{11}$), пирсеит ($Ag_{16}As_2S_{11}$), прустит (Ag_3AsS_3).

4. Антимониды и арсениды серебра, типичным представителем которых является минерал дискразит (Ag_3Sb);

5. Природные галоиды и сульфаты серебра: кераргирит (AgCl), аргентоярозит ($AgFe(SO_4)_2(OH)_6$).

Относительно большое количество серебра в рудах тесно связано с присутствием галенита, пирита, халькопирита, блеклых руд (серебросодержащий тетраэдрит) и другими сульфидными минералами.

По условиям образования собственные минералы серебра можно разделить на две группы: гипогенные (самородное серебро, аргентит, акантит, стефанит, матильдит, ялпаит, полибазит, пирсеит, прустит) и гипергенные (самородное серебро, алларгентум, аргентит, кераргирит, аргентоярозит, штромейерит).

Гипогенные минералы серебра на месторождениях Адрасман-Канимансурского рудного поля развиты в пределах серебро–висмутин — айканит-халькопиритовой, серебро-галенит-сфалеритовой, серебро-галенитовой ассоциаций, соответствующих стадиям минерализации ранних сульфидов, полиметаллов и флюорита и поздних сульфидов. Наиболее высокое содержание серебра характерно для стадии поздних сульфидов, хотя самыми богатыми серебром зонами являются участки совмещенного развития продуктов нескольких стадий минералообразования, особенно последних трех стадий. Гипергенные минералы серебра установлены в зонах окисления первичных руд и вторичного сульфидного обогащения.

Главными минералами — носителями серебра на месторождениях Адрасман- Канимансурского рудного поля являются самородное серебро, полибазит и кераргирит. Ниже дается краткая характеристика наиболее распространенных собственных минералов серебра.

Самородное серебро является одним из распространенных минералов месторождения Большой Канимансур. Встречается оно преимущественно среди продуктов третьей-пятой стадий минерализации. Серебро местами образует густую сеть волосовидных и дендритовидных жилок. Для него характерны также пластинчатые, округлые, каплевидные, проволочные, крючковидные и пленочные формы выделения. Размеры их обычно от 0.001 до 1.3–1.5 мм. Отдельные пластинки самородного серебра достигают 1.5–2.0 см. Самородное серебро обычно размещается по границам зерен полибазита и галенита, галенита и сфалерита, сульфидов и карбоната. В жильных минералах (кварце, карбонате, флюорите и др.) он выполняет трещинки, образуя пластинки размером до 2–3 мм. Серебро здесь размещается по спайности в карбонате и замещает флюорит. С поверхности пластинчатое серебро покрывается буровато-серым, иногда радужным налетом с оранжево-бурой побежалостью. Корочки и налеты самородного серебра обнаружены также в трещинках диабазовых порфиритов и интенсивно хлоритизированных и серицитизированных вулканитов.

Самородное серебро ассоциируется с большим числом минералов, как рудных, так и нерудных, приуроченных к верхним и средним уровням развития оруденения, преимущественно с глубины

400–450 м и выше. Особенно оно находится в тесном парагенезисе с галенитом, штромейеритом, блеклыми рудами, борнитом, халькозином и сульфосолями серебра. В зонах окисления самородное серебро встречается в виде частиц микроскопических и субмикроскопических размеров, распыленных в породе. Такое серебро приурочено к тонкозернистым, мелким (0.3–2 мм) кварцевым обособлениям в основной массе породы с едва заметным буровато-желтым фоном. Кроме того, оно образует иногда тонкие короткие прожилки или дендритоподобные выделения.

Аргентит является минералом приповерхностных зон и встречается в виде кристаллов и неправильных выделений размером обычно не более десятых долей мм и тончайших просечек мощностью в сотые доли мм. Широко распространен он в виде мирмекитовых вростков удлиненной формы в галените, а также сажистых агрегатов. Ассоциируется с пираргиритом, блеклыми рудами, сфалеритом и самородным висмутом, самородным серебром, а также с нерудными минералами.

В полуокисленных рудах в зоне вторичного сульфидного обогащения месторождения Большой Канимансур аргентит установлен лишь в небольших количествах. Здесь ассоциирует аргентит с халькозином, ковеллином и англезитом. Агрегаты аргентита нередко отчетливо замещают галенит и блеклую руду, образуя тонкие каемочки вокруг их зерен и тонкие просечки в них.

Штромейерит представляет собой вторым по распространенности серебряным минералом и является частым спутником самородного серебра. В халькозиновых прожилках серебро часто окружено венчиком сиреневых очень мелких (до 0.01 мм) зерен штромейерита. При срастании самородного серебра с вкрапленниками халькозина на контакте этих минералов также иногда наблюдается штромейерит. Штромейерит встречается и в сростках с самородным серебром, борнитом и халькопиритом. Здесь зерна штромейерита бывают крупнее (0.1–0.2 мм) и состоят из множества очень мелких субиндивидов. В скв.1147 на глубине 340–350 м встречены срастания сравнительно крупных (до 0.3–1.0 мм) выделений борнита, штромейерита и самородного серебра, причем штромейерит развивается по центральным частям борнита, а самородное серебро здесь замещает медно-серебряный сульфид.

Гипергенный штромейерит является редким минералом руд зоны окисления на данном месторождении. Обнаружен он в зоне цементации. Встречается штромейерит в виде включений в борните. Размер его зерен в борните достигает 1 мм.

Полибазит относится к числу распространенных серебряных минералов месторождения Большой Канимансур и связан со стадией поздних сульфидов. Однако, больших скоплений не образует. Чаще всего встречается в верхних горизонтах. Находится полибазит в ассоциации с галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами, халькопиритом, самородным серебром, акантитом, штормейеритом и другими минералами. Обычно полибазит образует мелкие эмульсионные выделения в галените округлой, каплевидной, неправильной червеобразной и удлиненной форм. Реже встречается в виде более крупных (0.5–2.5 мм) выделений вокруг катаклазированных зерен пирита и галенита. Цвет минерала черный, иногда с синеватой побежалостью. В тонких сколах вишнево-красный. Черта черная с буроватым оттенком. В отраженном свете он сероватобелый с низкой отражательной способностью.

В рудах Замбаракского месторождения полибазит встречается в виде эмульсионных выделений в галените. Очень редко более крупные самостоятельные выделения размером 0,05-0,1 мм встречаются в ассоциации халькопирита. В баритовых и барит-карбонатных жилах месторождения Тарыэкан в небольших количествах установлен полибазит, который находится в ассоциации с галенитом, сфалеритом, аргентитом, пираргиритом, самородным серебром и другими минералами.

Пираргирит менее распространен, чем самородное серебро и минералы группы полибазит-пирсеит и найден в ассоциации с полибазитом в галените. Распределен он неравномерно и образует неправильные амебовидные, иногда округлые и удлиненные выделения размером от тысячных до сотых долей мм, ориентированных вдоль кристаллографических направлений в галените. Иногда в нем пираргирит образует вростки типа мирмекитов. Обнаружены также его вростки в кварце, блеклой руде, халькопирите. Ассоциирует пираргирит с галенитом, сфалеритом, штромейеритом, акантитом, полибазитом, галенобисмутитом. Замещается он самородным серебром и повсеместно развивается по миаргириту. Повышенное содержание пираргирита наблюдается в средних и глубоких горизонтах месторождения в богатых серебро-полиметаллических рудах.

Кераргирит является довольно распространенным минералом в зоне окисления. Он наряду с самородным серебром является основным носителем серебра. Кераргирит обычно совместно с аргентоярозитом размещается в трещинках кварца, флюорита, барита. Размеры скоплений этого минерала незначительны — 0.5–1.5 см. Часто находится в ассоциации с гидроокислами железа.

Макроскопически кераргирит — это светло-серые или светло-бурые рыхлые образования с восковидным блеском. Легко чертится ногтем. В аншлифе — серый, отражательная способность очень низкая. Характерны для него желтые внутренние рефлексы.

Литература

1. *Карпова Е. Д.* Сводово-глыбовые области и их металлогения.// Проблемы региональной металлогении и эндогенного оруденения. Тр. ВСЕГЕИ, новая серия. 1968. Т. 155. С. 223–250.

2. *Моссаковский А. А.* Орогенные структуры и вулканизм палеозоид Евразии и их место в процессе формирования континентальной земной коры. М.: Наука, 1975. 318с.

Топоминералогическая и прогнозная карты Зирабулак-Зиаэтдинского региона Узбекистана

В. Д. Цой, С. Е. Булин, Ш. П. Алимов

ГП Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов, Ташкент; *vtsoi@inbox.ru*

Топоминералогические прогнозные исследования в Узбекистане связаны с именем выдающегося исследователя, академика Н. П. Юшкина, чьи труды способствовали дальнейшему развитию этого научного направления [3, 4, 5.] При разработке методики составления поминеральных и топоминералогической карт учитывалось геологическое строение региона, имеющиеся типы рудных объектов (от месторождений до рудных точек), их особенности формирования, закономерности размещения и частота встречаемости. Суть методики заключается в преобразовании карт рудоносности в поминеральные и топоминералогическую. Для этого производится балльная оценка экстенсивности проявления рудной минерализации на месторождениях, рудопроявлениях и рудных точках. Исходным материалом служат карта рудоносности региона и информация по минералогии существующих рудно-формационных типов месторождений.

Собственно картосоставительские работы предваряются подготовительными исследованиями. В частности, проводится формационная типизация рудных объектов, минералого-геохимическое изучение эталонных рудно-формационных типов месторождений с выделением главных, второстепенных и редких минералов, а также установление стадийности гипогенного минералообразования.

В качестве элементов картирования выделены основные рудообразующие минералы, имеющие строго определенное положение в схеме гипогенного минералообразования (магнетит, рутил, шеелит, арсенопирит, самородное золото, висмутин, сфалерит, блеклая руда, самородное серебро, антимонит). Сквозные минералы (пирит, халькопирит, галенит и др.) не используются.

Методика составления поминеральных и топоминералогических карт освещалась ранее [1, 2]. Отметим лишь, что вся исследуемая площадь разбивается на элементарные ячейки; рудные объекты представляются в виде набора определенных несквозных рудообразующих минералов; в каждой ячейке подсчитывается экстенсивность проявления основной минерализации в баллах по различным рудным месторождениям, рудопроявлениям и рудным точкам независимо от руднoформационного типа. Таким образом, в каждой ячейке имеются числовые характеристики экстенсивности для отдельных рудообразующих минералов. Эти числовые характеристики и являются объектом дальнейших обобщений в виде геометризованных изолиниями ареалов распространения минерализации. Первая изолиния оконтуривает участки с экстенсивностью проявления минерализации в 3 балла, вторая — 5. Выбор этих изолиний исключает пропуск месторождений, указывает на общие закономерности распределения минерализации и перспективы наращивания запасов минерального сырья за счет доизучения рудных точек и рудопроявлений.

По региону составлены поминеральные и сводная топоминералогическая карты. Топоминералогическая карта представляет собой совмещенный вариант всех поминеральных карт.

Составление топоминералогической прогнозной карты включает следующие работы:

а) разбивка исследуемой площади на геологически однородные блоки (ГОБ) по естественным геологическим границам — разломам, контактам пород и т. д.; по В. А. Королеву ГОБ — это отдельные тектонические блоки (в нашем понимании участки), характеризующиеся индивидуальными особенностями геологического строения, планом деформаций и преобладающими условиями размещения оруденения; б) построение частных формационных колонок для ГОБов; в) подсчет удельных значений экстенсивности минерализации (УМ) для каждого ГОБа. Под удельной минерализованностью (УМ) понимается отношение суммы баллов в ГОБе к его площади. По каждому ГОБу даются 2 значения — общая УМ и частная для золотого оруденения; г) построение графиков изменчивости значений УМ (только для исследуемых типов), на которых выделены уровни перспективности (УП) первого и второго порядка (очереди). Уровни перспективности устанавливаются по значениям УМ

в ГОБах, содержащих месторождения. ГОБы являются перспективными на тот или иной тип оруденения, если значения УМ выше уровня перспективности; д) выделение перспективных геологически однородных блоков на основе графиков изменчивости УМ.

Для оценки ожидаемых руднoформационных типов месторождений в конкретных геологически однородных блоках составлены стратиграфо-минералогические таблицы (СМТ). Таблица представляет собой двухмерное поле, по вертикали приводится сводная стратиграфическая колонка региона, а по горизонтали стадийность гипогенного минералообразования, от ранних парагенетических минеральных ассоциаций к поздним (слева направо). На этой таблице показаны теоретически возможные рудные формации в каждой стратиграфической единице — свите. Ожидаемые руднoформационные типы месторождений в каждом ГОБе определяются по СМТ с учетом частной стратиграфической колонки и значений УМ.

Такой комплексный геолого-минералогический подход позволяет более качественно и целенаправленно прогнозировать оруденение на глубине.

Методика топоминералогического прогнозирования имеет преимущество перед другими, так как использует прямые признаки оруденения — рудообразующие минералы.

Для Зирабулак-Зиаэтдинского региона составлены поминеральные и топоминералогическая карты.

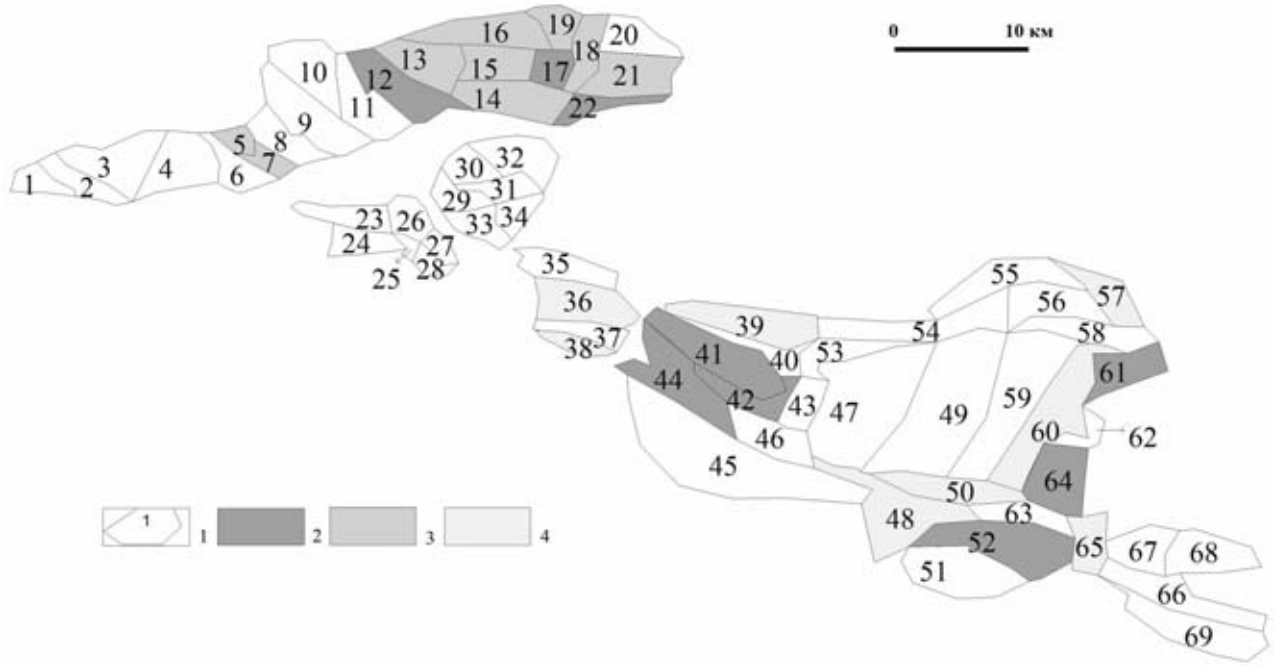
В результате анализа топоминералогической карты региона установлено, что в Зиаэтдинской части существовала долгоживущая рудогенерирующая система, специализация которой — комплексное золотое, полиметаллическое и редкометалльное оруденение. В Зирабулакской части рудогенерирующая система существовала длительно, но с небольшими перерывами в отдельных частях и специализация её в основном на редкометалльное и полиметаллическое оруденение.

Ареалы минерализации подчеркивают существование субширотных и фрагментарно северо-восточных и северо-западных рудоконтролирующих структур.

Для составления прогнозной топоминералогической карты вся площадь региона была разделена на 67 геологически однородных блока. По каждому блоку были рассчитаны значения удельной минерализованности (УМ). Значения УМ для золотого оруденения варьируют от 0.48 до 9.95 балла. По значениям УМ в блоках включающих месторождения определены уровни перспективности (УП). Для золотого оруденения УП первого порядка –3 балла и второго 1 балл. Таким образом, перспективными объектами первой очереди для золотого оруденения являются блоки с УМ выше 3 и второй очереди от 1 до 3 баллов.

Для золотого оруденения выделены 9 блоков первой очереди и 10 второй.

На топоминералогической прогнозной карте все первоочередные объекты на золотое оруденение расположены в Зиаэтдинской части региона (преимущественно на востоке), а второй очереди — в Зирабулакской части, располагаясь по периферии (см. рисунок).



Топоминералогическая прогнозная карта на золото Зирабулак-Зиаэтдинского региона Узбекистана. 1 — номера геологических однородных блоков (ГОБ); 2 — ГОБы, включающие месторождения; 3 — перспективные ГОБы 1 очереди; 4 — перспективные ГОБы 2 очереди

Литература

1. *Цой В. Д.* Топоминералогия и количественное прогнозирование свинцово-цинкового и золото-серебряного оруденения Чаткало-Кураминского региона // Geologiya va mineral resurslar. 2000, № 1. С. 30—33.

2. *Цой В. Д.* Топоминералогическая оценка перспектив старых горнорудных регионов на золото-серебряное и свинцово-цинковое оруденения // Минералогические перспективы: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 293—294.

3. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М., Недра, 1982. 288 с.

4. *Юшкин Н. П.* Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л., Наука, 1990. 376 с.

5. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л., Наука, 1977. 291 с.

Анальцим Верхнекамского месторождения солей

И. И. Чайковский, Е. В. Чайковская

Горный институт УрО РАН, Пермь; *ilya@mi-perm.ru*

Наряду с обломочными зернами каркасных силикатов в соляной толще Верхнекамского месторождения они зафиксированы и в виде новообразованных кристаллов. Аутигенный кварц связывался с коагуляцией кремневой кислоты, привнесенный в эвапоритовый бассейн речными водами [12], а позднее — с гипергенным разложением аллотигенного алюмосиликатного материала [13]. Присутствие гематита, зафиксированное Я. Я. Яржемским и Н. В. Мелковой [13] на Сереговском куполе, позволило предположить, что одной из причин высвобождения кремнезема является окисление закисного железа глинистых минералов.

Однако наиболее «нашумевшей» явилась находка В. Н. Аполлоновым [1] новообразованного калиевого полевого шпата (адуляра) в калийной толще месторождения. Его образование связывалось с взаимодействием силикатного материала с рассолом обогащенным калием. Идея оказалась настолько популярной, что в последствие выявленная в верхней части соляно-мергельной толщи (это около 100 м выше соляной залежи) «зона аутигенной калишпатизации» объяснялась былым присутствием калийных солей [7]. Было высказано предположение, что иллит и хлорит галопелитов являются аутигенными, сформировавшимися при взаимодействии рапы, насыщенной K и Mg, с терригенными глинистыми минералами [2].

Позднее [9] в основании соляной залежи было установлено присутствие аутигенного альбита, а также показано, что новообразованный калиевый полевой шпат отмечается не только в калийной зоне, но и выше и ниже по разрезу — в покровной и основании подстилающей каменной соли, то есть в пластах, характеризующихся не калиевой, а натриевой специализацией. Выявлено повсеместное присутствие в разрезе соляной толщи хлорита и иллита, не согласующееся с геохимической эволюцией состава эвапоритового бассейна, а также достаточность имеющегося иллита для образования как калиевого, так и натриевого полевого шпата. Таким образом, новообразованные полевые шпаты, несмотря на акцессорные количества, являются типичными минералами Верхнекамского месторождения. При этом альбит зафиксирован в нижней «галитовой» части залежи, а калишпат характеризуется повсеместным распространением, что наряду с составом захороненных рассолов может отражать присутствие иллита в разрезе всей соляной толщи.

При изучении разреза скважины № 20 в восточной части Половодовского участка в верхней части пласта «маркирующей глины» выявлена анальцимовая минерализация (рис. 1). В нижней части этот пласт обогащен желваками ангидрита, а в верхней — пелитоморфным доломитом и крупными (0.5–1 см) субидиоморфными выделениями галита. Кристаллы анальцима размером до 0.5 мм локализованы по периферии индивидов галита, где они нарастают на регенерированную поверхность доломита. Реже они отмечаются в основной массе в срастаниях с баритом и целестином. Здесь же зафиксированы акцессорные пирит, халькозин и самородная медь. В нижней глинисто-сульфатной части пласта, наряду рассеянными в основной массе кристаллами и сферолитами доломита, распространены ангидрит, гипс, халцедон и кварц. Последние отмечены, как в виде псевдоморфоз по желвакам ангидрита, так и обрастаний на доломите.

В верхнекамском анальциме отсутствуют какие-либо примеси (табл.). По соотношению Si/Al он занимает промежуточное положение в изоморфном ряду, варьирующем от состава эквивалентного альбиту до натролита (рис. 2).

Анальцим является весьма распространенным минералом и может формироваться самым различным путем [3, 6, 14]. Кроме магматического и гидротермального он встречается в четырех типах экзогенных систем.

1. Гипергенная трансформация вулканокластики — напрямую, или через ранее сформированные цеолиты (морденит, клиноптилолит, филлип-

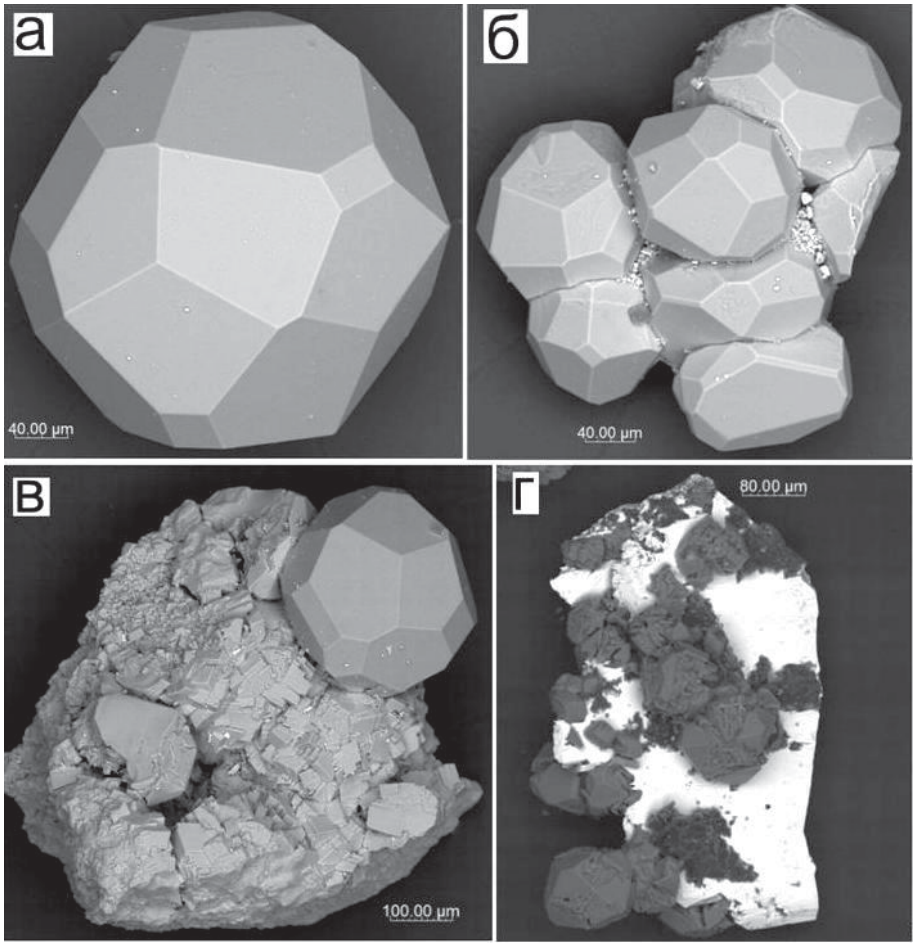


Рис. 1. Кристаллы и сростки анальцима из пласта «маркирующей глины», в том числе в сростках с доломитом (в) и баритом (г)

сит). Гидролиз пирокластического материала, сопровождающийся вымыванием натрия и калия, увеличивает щелочность водных растворов и последующий за этим рост содержания подвижного кремнезема (алюминосиликатного геля), взаимодействие которого с Ca^{++}, Na^{+}, K^{+} приводит к осаждению цеолитов. По сравнению с другими кристаллическими веществами у стекла повышенная свободная энергия и, следовательно, более высокая растворимость и реакционная способность в низкотемпературных процессах, что делает его основным субстратом, по которому развиваются цеолиты. Благоприятные условия для их образования (повышение щелочности и возрастание концентрации кремнезема в растворе) создаются также при гидролизе стекла с образованием монтмориллонита.

2. Диагенез аркозовых песчаников, сопровождаемый деанортизацией плагиоклаза, характеризуется выщелачиванием Ca, а затем Si и Al, что может привести к синтезу цеолитов.

3.Осаждение в сильно щелочных содовых озерах высокой солености за счет привноса растворенных коллоидных оксидов кремния и алюминия.

4. Взаимодействие карбонатно-натриевых вод с глинистым субстратом используются для лабораторного получения цеолитов, а в природе реализуется относительно редко — в основном в почвах аридных районов.

Во всех приведенных примерах для формирования анальцима нужны растворимые формы Na, Al и Si и щелочной состав растворов. Величина pH маточных (седиментационных) рассолов в соляной залежи Верхнекамского месторождения варьирует в пределах 4.8–6.1, что отвечает кислым и слабокислым водам, не благоприятным для формирования анальцима. Источником кремния и алюминия, ско-

Химический состав анальцима, мас. %*

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	10.09	10.62	10.25	9.68	10.24	10.54	10.27	9.44	10.31
Al	10.06	10.10	9.75	10.63	9.34	10.36	9.55	10.56	11.03
Si	22.50	20.77	21.67	24.44	20.36	21.17	21.00	24.22	22.97
O	57.34	58.51	58.33	55.25	60.06	57.94	59.18	55.77	55.69

* Нормировано на безводный состав. СЭМ VEGA 3 LMH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20. Аналитик Е.П. Чиркова

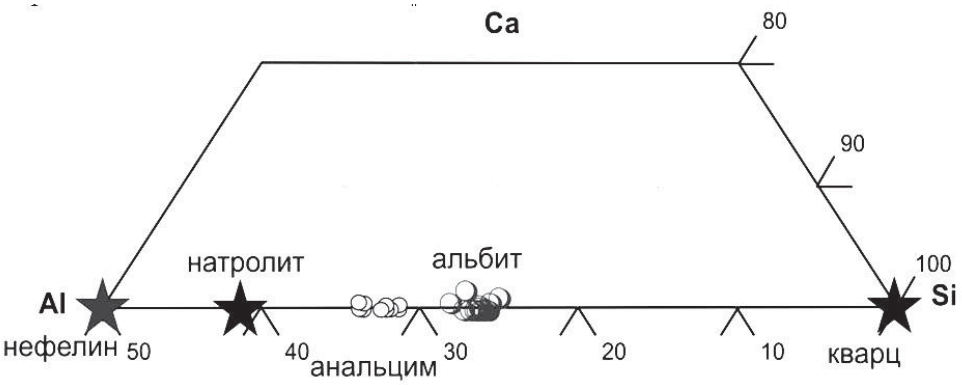


Рис. 2. Вариации Al-Ca-Si в анальциме и альбите Верхнекамского месторождения

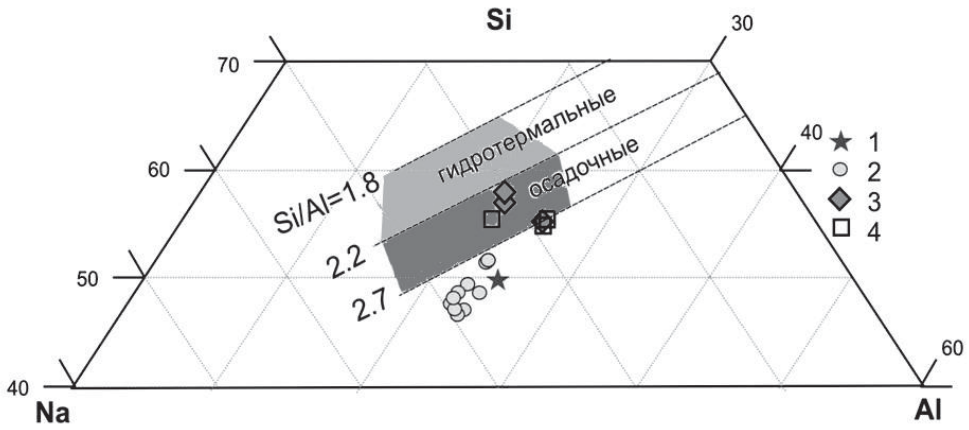


Рис. 3. Вариации Na-Si-Al в анальциме: 1 — теоретический состав; 2 — Верхнекамского месторождения; 3, 4 — из медистых песчаников Рыжевского и Богословского рудников

рее всего, являются слоистые силикаты (хлорит и гидрослюда), составляющие более 50 % пласта «маркирующей глины» [5]. Часть растворимых форм глинозема и кремнезема может формироваться за счет реакции гидролиза глинистых минералов, однако максимальное (733.7 мг/кг) содержание в пласте битумоидов (ХБА) по сравнению с соляною залежью (20–90 мг мг/кг) [10], а также присутствие сульфатов и сульфидов дают основание предполагать их появление в основном за счет реакции сульфат-редукции, идущей с заимствованием железа [11]. Переход сульфата в сульфидную форму, а также накопление кальция в растворе создают условия, благоприятные для выщелачивания кремнезема и глинозема, увеличение концентрации которых в растворе усиливает его щелочность. Необходимая для формирования анальцима щелочная среда в верхней части пласта, сложенного доломитовым мергелем, может обеспечиваться также присутствием в воде анионов слабых кислот (карбонатов и гидрокарбонатов). Пространственная приуроченность халцедона и кварца к нижней сульфатно-глинистой толщи части пласта маркирующей глины, дает основание предполагать, что осаждение коллоидного, а затем и кристаллического кремнезема происходит при растворении сульфата кальция, дающего кислую реакцию.

Сопоставление состава изученного анальцима с таковым для более молодых пермских медистых песчаников [8], где он нарастает на девитрифицированные пирокластические обломки, сложенные хлоритом (диабантитом), показывает, что последние характеризуются более высоким содержанием кремния (рис. 3). Известно, что отношение Si/Al в анальциме отражает замещаемый им субстрат. А.А. Годовиков [4] отмечает, что отношение Si/Al для анальцима из осадочных толщ составляет 2.2–2.9, тогда как для гидротермального — 1.8–2.2. Полученные нами значения варьируют в пределах 2.14–1.96, вероятно, свидетельствуя не только об аутигенной природе, но и более основном (низкокремнистом) субстрате, по сравнению с вышезалегающими медистыми песчаниками шешминской свиты.

Таким образом, основной вклад в образование в соляной толще каркасных силикатов, а также самородных и сульфидных минералов, вносит сульфат-редукция, которая приводит к разрушению апобазитовых глинистых минералов и высвобождению кремния и алюминия. Такой механизм для разложения алюмосиликатов и формирования анальцима раньше не предлагался. Одной из причин, определяющей раздельное отложение кварца и анальцима, являются локальные вариации кислотности-щелочности, обусловленные присутствием в среде ангидрита или карбонатов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН № 27 (проект № 12-П-5-1025) и интеграционного проекта УрО РАН (12-И-5-2026).

Литература

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

2. *Аполлонов В. Н., Иванов А. Г.* О соотношении аутигенной и аллотигенной составляющих в галопелитах //Физико-химические закономерности осадконакопления в солеродных бассейнах. М.: Наука, 1986. С. 38—43.

3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 780 с.

4. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.

5. *Джиноридзе Н. М., Аристаров М. Г., Поликарпов А. И.* и др. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей. Соликамск, 2000. 400 с.

6. Коссовская А. Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций // Литология и полезные ископаемые, № 2. 1975. С. 23—40.

7. *Поликарпов А. И., Поляковский В. Я., Мелкова Н. В.* О значении аутигенных калиевых полевых шпатов в породах соляно-мергельной толщи Верхнекамского калийного месторождения //Записки ВМО, ч. 108, 1979. С. 471—475.

8. *Чайковский И. И., Кондратенко Е. В.* К минералогии медистых песчаников Прикамья /Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. статей. Перм. ун-т. Пермь, 2005. Вып. 7. С. 148—166.

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

10. *Чайковский И. И., Одинцова Т. А., Иванов О. В.* О зональном распределении органического вещества в одной из зон эпигенетической трансформации солей на Верхнекамском месторождении// Горное эхо. Вестник ГИ УрО РАН, № 3(49), 2012. С. 29—32.

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

12. *Яржемская Е. А.* Вещественный состав галопелитов // Тр. ВНИИГ, вып. 29, 1954. С. 260-314.

13. *Яржемский Я. Я., Мелкова Н. В.* О генезисе идиоморфного кварца // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 6. С. 163—166.

14. *Hay, R. L.* (1966) Zeolites and zeolitic reaction in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.* 85, 130 pp.

Новая находка германида палладия (Pd_2Ge)

Г. И. Шведов[1], А. И. Стехин[2], А. В. Тарасов[1]

[1] ООО «Геокомп», Красноярск; *g.shvedov@mail.ru*
[2] ООО «УК «Интергео», Москва; *stekhinai@mmcintergeo.ru*

При изучении сульфидной медно-никелевой минерализации Медекского ультраосновного массива Иркутской области авторами среди разнообразных МПГ была обнаружена малоизвестная фаза, состоящая из двух компонентов: палладия и германия. Из опубликованной литературы в настоящее время авторам известны три находки фазы подобного состава. Наиболее раннее упоминание о ней приводится в статье Макларена, посвященной геохимии и минералогии ЭПГ рифа UG-2 Бушвельдского комплекса [3]. Однако в данной публикации описание находки и состав фазы отсутствуют. Аналогичное соединение палладия с германием было выявлено среди благороднометальной минерализации Кондерского массива [2]. По данным этих авторов, найденное ими соединение было обнаружено в зерне палладистой разновидности хондшиита в ассоциации с новым сульфидом состава (Pd, Au, Ag, Ni)$_{10}$(Bi, Pb)$_2$S$_4$. Фаза имела вид узкой каемки, небольшие (5–7 мкм) размеры и темно-серый цвет с коричневым оттенком. Содержания палладия в ее составе варьировали от 74.89 до 76.25 мас. %, германия – от 23.23 до 24.36 мас. %. В качестве постоянной примеси присутствовало серебро (0.2–2.0 мас. %) и в некоторых случаях обнаруживалось железо (до 0.4 мас. %). Фаза близкого состава, (Pd, Pb)$_2$Ge, обнаруженная Гроховской и др. в Шалозерском блоке Бураковского комплекса, имела еще более мелкие размеры (около 1Ч2 мкм) и была установлена в срастании с звягинцевитом (Pd_3Pb) и еще одним новым соединением (Pd, Pb)$_2$(S, Se) внутри халькопирита [1].

Авторами данного сообщения германид палладия состава, предположительно, Pd_2Ge, был обнаружен в количестве 5 мелких зерен, находящихся в срастании с другими МПГ и расположенных в пределах гнездового выделения кобальтсодержащего пентландита с прожилками халькопирита и кубани-

Таблица 1

Химические составы фаз рис. 1 (мас. %)

Точка	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Pd	Sn	Sb	S	Сумма
1	н/о	н/о	н/о	10.52	н/о	56.8	14.99	17.08	н/о	99.39
2	н/о	н/о	н/о	н/о	23.34	72.97	н/о	2.62	н/о	98.93
3	н/о	н/о	н/о	2.06	н/о	66.96	н/о	32.35	н/о	101.37
4	н/о	н/о	н/о	2.14	н/о	66.13	н/о	32.82	н/о	101.09
5	28.37	1.23	36.59	0.65	н/о	н/о	н/о	н/о	33.03	99.87

Кристаллохимические формулы:
1 – $Pd_{2.21}(Sn_{0.52}Sb_{0.58})_{1.10}Cu_{0.69}$
2 – $Pd_{2.00}(Ge_{0.94}Sb_{0.06})_{1.00}$
3 – $(Pd_{4.75}Cu_{0.24})_{4.99}Sb_{2.01}$
4 – $(Pd_{4.70}Cu_{0.26})_{4.96}Sb_{2.04}$
5 – $(Fe_{3.93}Ni_{4.84}Co_{0.16}Cu_{0.08})_{9.01}S_{7.99}$

та в составе серпентинита. Ввиду крайне мелких размеров МПГ для их диагностики был использован сканирующий электронный микроскоп MIRA LMU-3 компании TESCAN (Чешская Республика) с энергодисперсионным детектором Inca Energy 350 производства компании Oxford Instruments (Англия). Анализы выполнялись в лаборатории ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), аналитик Карманов Н.С.

Одно из зерен обнаруженной фазы, размером 3Ч5 мкм, находится в срастании с кабриитом (Pd_2SnCu) в составе халькопирита. Форма зерна близка к ромбовидной. Второе зерно еще более мелких размеров (1.5Ч3.4 мкм) и прямоугольной формы располагается на краю пентландита, на границе с карбонатом. Это зерно срастаний с другими МПГ не имеет. Третье зерно имеет пластинчатую, слабо дугообразную форму, размеры 2.8Ч3.8 мкм и сращивается с мертиитом II (Pd_8Sb_3). Сросток размещается на контакте пентландита и халькопирита с карбонатом. Рядом с этим сростком располагаются мелкие зернышки еще одного МПГ — кабриита. Еще одно зерно (точка анализа 2, рис. 1, табл. 1) этой фазы размером 1.1Ч3.9 мкм узкой полоской нарастает на сросток Sb-содержащего кабриита (точка 1) и стибиопалладинита (точки 3, 4). Весь агрегат МПГ рас-

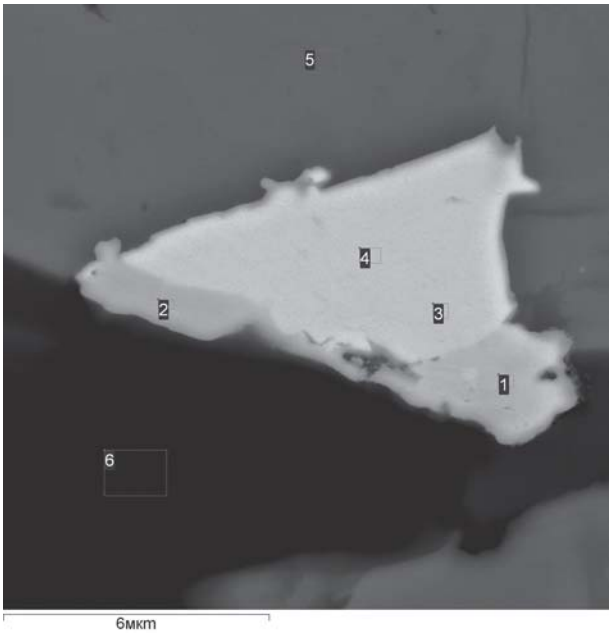


Рис. 1. Обратно-рассеянные электроны

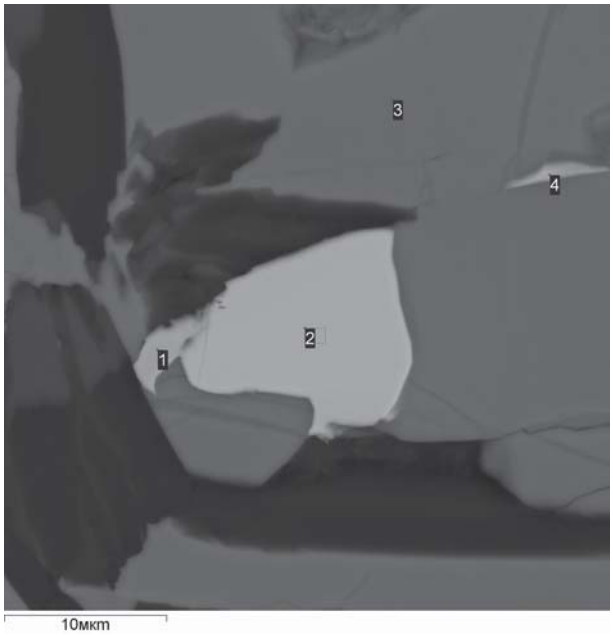


Рис. 2. Обратно-рассеянные электроны

Таблица 2

Химические составы фаз рис. 2 (мас.%)

Точка	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	Pd	Sb	S	Сумма
1	н/о	н/о	н/о	н/о	25.6	75.7	н/о	н/о	101.30
2	н/о	н/о	н/о	1.92	н/о	65.98	32.37	н/о	100.27
3	31.81	1.2	34.58	н/о	н/о	н/о	н/о	33.29	100.88

Кристаллохимические формулы:
1 – $Pd_{2.01}Ge_{0.99}$
2 – $(Pd_{4.74}Cu_{0.23})_{4.97}Sb_{2.03}$
3 – $(Fe_{4.37}Ni_{4.52}Co_{0.16})_{9.04}S_{7.96}$

полагается на границе кобальтсодержащего пентландита (точка 5) и серпентина (точка 6, рис. 1).

Высокие содержания сурьмы в кабриите и небольшая примесь ее в германиде, вероятно, обусловлены влиянием более крупного зерна стибиопалладинита.

Пятое зерно обнаруженной фазы (точка анализа 1, рис. 2, табл. 2) также сращивается со стибиопалладинитом (точка 2) в составе агрегата пентландита (точка 3) с прожилками халькопирита по трещинам.

Таким образом, в составе платиновой минерализации ультраосновного массива Медек (Иркутская область) была обнаружена палладий-германиевая фаза, предположительно, имеющая идеальную формулу Pd_2Ge.

Литература:

1. *Гроховская Т. Л., Лапина М. И., Ганин В. А.* и др. Проявления ЭПГ-минерализации в Бураковском расслоенном комплексе (Южная Карелия, Россия) // Геология рудных месторождений, 2005. Т. 47, № 4. С. 315–341.

2. *Некрасов И. Я., Ленников А. М., Октябрьский Р. А.* и др. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 381с.

3. *McLaren C. H. and De Villiers J. P. R.* The platinum-group chemistry and mineralogy of the UG-2 chromitite layer of the Bushveld complex // Economic Geology, 1982. Vol. 77, #6. PP. 1348–1366.

Гидротермальный кварц Центрального Донбасса

Ю. П. Шубин

Донбасский государственный технический университет, Алчевск, Украина; *info@dmmi.edu.ua*

Кварц - наиболее распространённый минерал гидротермальных жил Центрального Донбасса, он встречается на больших площадях и в большом интервале глубин (до первых километров). По отношению к процессу гидротермального рудообразования выделяется дорудный, синрудный и пострудный кварц, по отношению к условиям и времени образования — полигенный и полихронный. В кварце «записана» информация о различных геологических процессах, он обладает большой амплитудой колебания свойств и чутко реагирует на различные изменения в протекании геологических процессов. Поэтому кварц является информативным минералом, удовлетворяющий требованиям к минералам-индикаторам. В связи с этим целесообразность обобщения информации о кварцах различных гидротермальных месторождений и проявлений Донбасса очевидна (Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Таращан А. Н., Возняк Д. К., Зинчук И. Н. и др.). Такие исследования позволяют установить типоморфные особенности кварца различных типов минерализации.

Кварц, как правило, является доминирующим минералом в кварцевых, анкерит-кварцевых (с сульфидами и без них), сульфид-кварцевых жилах, образует полупрозрачные и прозрачные изометричные, шестоватые кристаллы, зернистые и друзовые агрегаты, имеет молочно-белый и серый цвет.

Шестоватый кварц (соосный и разноосный, стебельчатый) наиболее типичен для безрудного кварца, в том числе хрусталеносного. Он образует симметрично-полосчатые изоструктурные сходящиеся, асимметрично-полосчатые изоструктурные попарносходящиеся и симметрично-полосчатые изоструктурные расходящиеся текстуры (по Козлову А. В., [2]). Друзовый кварц характерен как для хрусталеносных, так и для рудных объектов. Рудный кварц характеризуется наличием включений сопутствующих минералов в поздних зонах роста (карбонаты, апатит, хлорит, сфалерит, буланжерит, киноварь и др.), повышенной флюидонасыщенностью разных генетических типов, широким диапазоном температур гомогенизации, разной степенью наполнения включений, обусловленной их захватом из гетерогенных растворов. Зернистый кварц наиболее распространён в проявлениях горного хрусталя, его характерные структуры — полигональна средне- и мелкозернистая, пойкилитовая, текстуры — литоблоковая базальная, литоблоковая решётчатая, литоблоковая крустификационная и литоцементная линейно-полосчатая. В одной жиле часто наблюдается сочетание зернистых (зальбанды жил), шестоватых и друзовых агрегатов, при этом границы зёрен в центре жил становятся более ровными. Для золотоносного кварца месторождений средних глубин характерны дефрмационные структуры разнозернистого кварца, волнистое, паркетное, мозаичное угасание, блоковое строение кристаллов.

Кварцы в гидротермальных жилах отмечены призматического, призмо-ромбоэдрического и ромбоэдрического габитусов. При этом в большинстве случаев рудоносный кварц имеет призматический габитус, гексагональный облик кристаллов без осложняющих простых форм. Последние (прежде всего грани тригональной пирамиды $(11\bar{2}1)$) характерны для хрусталеносных жил Донбасса, при этом кристаллы имеют длинностолбчатый, игольчатый тригональный облик со слабым развитием граней отрицательного ромбоэдра, часты кристаллы многоглавого роста, что указывает на высокую щёлоч-

ность и пересыщенность кремнезёмом гидротермальных растворов.

Отмечается площадная зональность в развитии кристалломорфологических особенностей кварца, а также состава газово-жидких включений. Для кристаллов кварца западного замыкания Главной [5] и Северной антиклиналей [1, 4], а также Северной зоны мелкой складчатости Донбасса и юго-восточного крыла Кальмиус-Торецкой котловины [8] характерно развитие короткостолбчатых, изометричных и пластинчатых (за счёт уплощения по граням положительного ромбоэдра) кристаллов, содержащих существенно углеводородные включения.

При изучении скульптуры граней кварца гидротермальных жил Центрального Донбасса установлено, что на гранях основных ромбоэдров преобладают уплощённые пирамидки I типа по Г. Кальбу. На кристалах из проявлений горного хрусталя эти пирамидки очень мелкие — до 1 мм в длину, обычно пластинчатой формы. На гранях отрицательного ромбоэдра такие пирамидки сосредоточены более плотно. Вицинали I типа представлены в виде крупних (3–4 мм) трёхгранных асимметричных пирамид слоисто-ступенчатого строения. Такие вицинали особенно хорошо развиты на кристалах мутного серовато-белого короткопризматического кварца Нагольного кряжа. По указанию Балицкого В.С. развитие вициналей I типа вызвано щелочными растворами [7]. Акцессории в виде бугров роста и вициналей II типа наблюдались значительно реже.

Рудный кварц также характеризуется сильным волнистым погасанием, высоким соотношением углекислоты к воде в газово-жидких включениях, которое увеличивается с глубиной, наличием максимальних концентраций рудогенных элементов-примесей (серебро, висмут, медь, кобальт, никель, мышьяк и сурьма) — элементов-индикаторов оруденения.

Термолюминисцентный анализ позволил выделить дымчатую и цитриновую разновидности кварца [3, 6]. Кристаллы хрусталеносного кварца характеризуются наличием внутренней цитриновой и внешней дымчатой зон, на небольших полиметаллических и золоторудных рудопроявлениях отмечаются кристаллы с цитриновими центрами захвата (Медвежанка, Острый Бугор), а на полиметаллических месторождениях (Журавка, Есауловка) характерны кристаллы кварца с дымчатыми и цитриновими зонами, имеющие неконтрастные границы. Неконтрастная зональность, характерная для рудоносного кварца, вероятно свидетельствует о быстром росте его кристаллов, сопровождающимся захватом примесей, происходившем на фоне слабо изменяющихся термодинамических условий кристаллизации и масштабности гидротермального процесса.

Хрусталеносный кварц (облучённый γ-лучами) Нагольного кряжа имеет три типа окраски [6]. Первый тип окраски кристаллов кварца характеризуется наличием внутренней цитриновой зоны, средней — дымчато-цитриновой и внешней — дымчатой. Второй тип окраски кристаллов кварца характеризуется равномерным развитием дымчато-цитриновой окраски (Новолюбимовка, Берёзовка, жила Уральская, балка Шевцовой и балка Козья). Третий тип кристаллов кварца характеризуется развитием зональной дымчатой окраски. На Бобриковском золоторудном месторождении кристаллы кварца имеют внутреннюю цитриновую и внешнюю дымчатую зоны, на Журавском, Нагольно-Тарасовском и Есауловском полиметаллических месторождениях — внутреннюю цитриновую и внешнюю дымчато-цитриновую.

Отмеченная общая тенденция смены в кристалах кварца Донбасса цитриновой внутренней зоны дымчатой внешней зоной не является типичной для постмагматического и метаморфического кварца.

На глубоких горизонтах отработанного в настоящее время Никитовского ртутного месторождения нами были отмечены кварцы с цитриновими, дымчатыми и дымчато-цитриновыми центрами окраски, при этом синрудный кварц характеризовался дымчатой окраской с максимальной интенсивностью термовысвечивания, пострудный — цитриновый (диаманты). Кроме этого масс-спектрометрический анализ (масс-спектрометр MS-20) состава индивидуальных включений в кварце разных морфологических типов показал , что для синрудного кварца характерно максимальное содержание CO_2, CO, N_2, CH_4, SO_2 и их суммы (91 % воды), тогда как для пострудного кварца характерно максимальное содержание воды (98 %). Полученные результаты отражают динамику изменения физико-химических условий минералообразующей среды, чётко фиксируя стадию рудоотложения.

Полученные данные могут служить основой для выработки минералого-геохимических признаков на скрытое гидротермальное оруденение и хрусталеносное сырьё, проведения топоминералогических исследований (кварцеметрической съёмки) в Донбассе, с выделением наиболее перспективных участков.

Литература

1. *Возняк Д. К., Павлишин В. И., Шелухин В. И.* Углеводороды в кварце из жильных образований Донецкого басейна / Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения включений в минералах) // Киев, 1978. С. 127–134.

2. *Кораго А. А., Козлов А. В.* Текстуры и структуры жильного кварца хрусталеносных областей // Ленинград: Недра, 1988. 159 с.

3. *Красильщикова О. А., Павлишин В. И., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* Термолюминисцентные осо-

бенности жильного кварца Донецкого басейна и их геологическое значение // Геологический журнал. 1976. №2. С. 65–76.

4. *Лазаренко Е. К., Возняк Д. К., Павлишин В. И., Шелухин В. И.* Типоморфные особенности кристаллов кварца с включениями метанових растворов (Донецкий бассейн) // Доклады АН СССР. 1976. Т. 231, № 6. С. 1446–1449.

5. *Нестеренко Л. П.* Новый район гидротермальных проявлений в Донецком бассейне // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1953. № 6. С. 106–109.

6. *Павлишин В. И.* Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях // Киев: Наукова думка. 232 с.

7. *Балицкий В. С.* Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования / Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., Недра, 1972, С. 138–148.

8. *Галабурда Ю. А., Квасница В. Н.* Генетическое и прикладное значение кристалломорфологии и включений кварца угленосной толщи Донбасса / Минералогическая кристаллография и её применение в практике ГРР // Киев: Наукова думка. 1986. С. 170–172.

3. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций

Эволюция циркона в позднемеловых гранитоидных сериях Дальнего Востока

В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин
Горный университет, Санкт-Петербург; *wia59@mail.ru*

Одним из наиболее информативных акцессориев при исследовании генезиса и условий формирования гранитоидов выступает циркон [4, 6, 7, 9]. С использованием микрогеохимических и онтогенических методов при сравнительном анализе циркона из гранитоидов Верхнеурмийского и Северного плутонов Дальнего Востока получены важные минералогенетические результаты [3]. Выбор объектов продиктован их валидностью по отношению к позднемеловым комплексам с литий-фтористыми гранитами, а также высокими перспективами редкометаллоносности Баджальского и Пыркакайского рудных районов [1, 2].

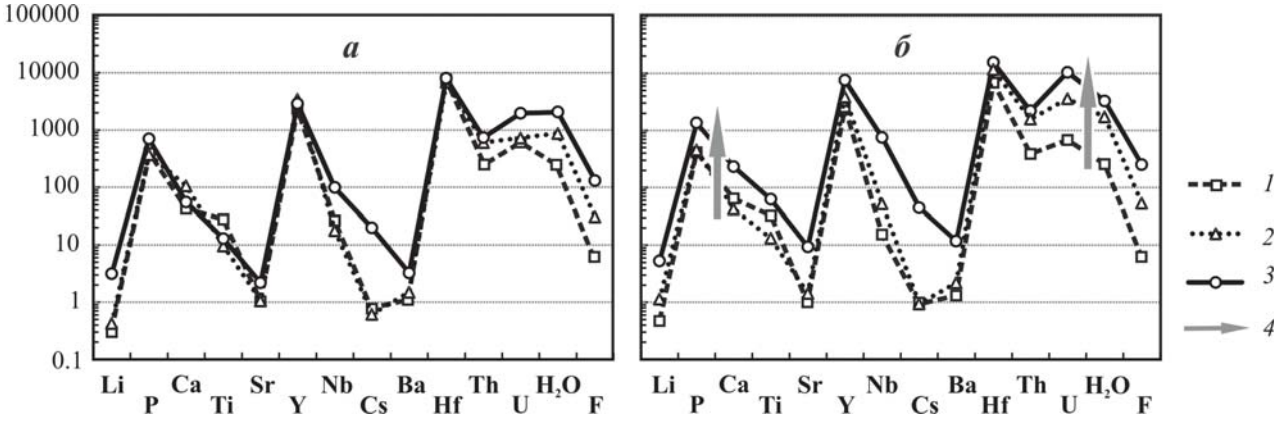
Изучаемые плутоны принадлежат Хингано-Охотскому магматическому ареалу и Чукотскому плутоническому поясу [5]. Региональные схемы расчленения и корреляции магматических образований предусматривают выделение в Приамурье и на Чукотке серий последовательных комплексов: 1) биотитовых гранитов (баджальский и чаунский), 2) дайковых монцогранитов (силинский и ичуваемский) и 3) редкометалльных циннвальдитовых гранитов (правоурмийский и пыркакайский). U-Pb возраст циркона этих комплексов по данным вторично-ионной масс-спектрометрии (SHRIMP-II) составляет: 1) 96.3 ± 1.0 и 89.4 ± 0.7; 2) 95.9 ± 0.8 и 84.3 ± 0.7; 3) 95.5 ± 0.9 и 88.0 ± 0.7 млн лет.

Циркон позднемеловых гранитоидных серий Дальнего Востока испытывает закономерные изменения формы, внутреннего строения и состава. **Циркон биотитовых гранитов** имеет типичный цирконовый облик и относится к магматическому типу [9]. Тренды морфотипов циркона показывают родство биотитовых гранитов посторогенных серий Дальнего Востока с интрузивными образованиями лейкогранит-аляскитовой формации [4]. Отсутствие детритовых затравок и состав циркона позволяют предположить его кристаллизацию в первичных магматических резервуарах, обедненных редкими элементами. Он имеет магматический тип спектров РЗЭ с характерными аномалиями содержаний Ce, Eu и тенденцией преимущественного накопления HREE. Признаки растворения и перекристаллизации, наличие оболочек, обогащенных примесями, свидетельствуют о постмагматическом преобразовании циркона в редкометалльной флюидной среде (рис.) [8, 9]. Причиной преобразования явилось, вероятно, внедрение редкометалльных гранитоидов, столь характерное для рудных районов Дальнего Востока [1, 2].

Циркон монцогранитов имеет облик, переходный от цирконового к гиацинтовому, и относится в основном к магматическому типу, но встречаются и кристаллы циртолитового облика, указывающие на существенную генетическую роль флюидов [4]. Своеобразие морфологии циркона монцогранитов свидетельствует об особых условиях его кристаллизации. Циркон с полизональным строением формируется в три стадии: 1) образование циркона протолита (ядра кристаллов), 2) экстракция циркона из протолита и регенерация в первичном магматическом резервуаре и последующая перекристаллизация при подъеме расплава, 3) регенерация измененного циркона во вторичной магматической камере. Ксеноморфный пористый циркон является сингенетическим и кристаллизуется из расплава повышенной щелочности и водонасыщенности. Набор и распределение морфотипов циркона характерны для монцогранитов гранит-граносиенитовой формации [4]. Циркон монцогранитов обогащен Hf, Th, U и другими примесями, а также включениями минералов (см. рисунок), указывающих на редкометалльную специализацию монцогранитовых расплавов. Зональность циркона отражает накопление редких элементов на поздних стадиях кристаллизации, а широкий диапазон концентраций РЗЭ указывает на гетерогенность источников вещества дайковых комплексов Дальнего Востока.

Циркон циннвальдитовых гранитов отличается небольшим размером и удлинением, бугристым и ячеистым рельефом граней, гиацинтовым или циртолитовым обликом кристаллов. Строение циркона, содержащего реликтовые ядра, позволяет заключить, что он является результатом глубокого преобразования протокристаллов – перекристаллизации во флюидонасыщенном расплаве с частичным растворением и ростом двух циртолитовых оболочек – урановой и гафниевой. Морфологическое разнообразие индивидов определяется степенью преобразования протокристаллов. Распределение основных морфотипов характерно для рудоносных гранитов субщелочно-щелочногранитовых формаций [4].

Циркон циннвальдитовых гранитов, содержащий реликты высокотемпературного циркона, формируется в три стадии: 1) образование циркона протолита, 2) растворение и перекристаллизация первичных кристаллов, образование оболочки с примесью U, Y, HREE, P, Th, несовместимых элементов (Ca, Al, Ba, Sr и др.) и микровключений уранинита,



Среднее содержание редких элементов (ppm) в протокристаллах (*а*) и редкометалльных оболочках (*б*) циркона позднемеловых гранитоидов Дальнего Востока. 1 — биотитовые граниты; 2 — монцограниты; 3 — циннвальдитовые граниты; 4 — эволюция циркона

торита, ксенотима; 3) кристаллизация оболочки с примесью Hf, HREE, Nb, Cs, Li, F, H_2O и некогерентных элементов (Fe, LREE, As, Bi); перераспределение примесей и кристаллизация минералов-узников (монацита, As-торита, флюоцерита и др.) в парагенезисе с флюоритом и топазом. Стратификация примесей в редкометалльном цирконе объясняется дифференциацией магмы и ее геохимической эволюцией: U, Y, HREE, P, Th ! Hf, Nb, Cs, Li, F, H_2O (рис.). Другой тип, – низкотемпературный короткопризматический циртолит, является продуктом позднемагматической кристаллизации. Содержание в нем редких элементов достигает 10 % и более. От ядра к периферии скачкообразно возрастает доля изоморфных компонентов – Hf, Nb, Ti, а также Cs, Ba, Li, F и H_2O; Th/U уменьшается от 1.00 до 0.06. В промежуточной зоне накапливаются U, Y, HREE, Th, P, а также Ca и Sr; в составе редкоземельных элементов важную роль играют Yb, Er и Dy.

Циркон циннвальдитовых гранитов демонстрирует неоднородное распределение изоморфных компонентов и накопление нехарактерных для циркона примесей, а также фтора и воды (рис.), что указывает на позднемагматическую кристаллизацию во флюидонасыщенном расплаве [8, 9]. Увеличение содержания и конфигурация спектров РЗЭ – подъем и выполаживание La-ветви, сглаживание Ce- и углубление Eu-аномалии также отражают поздне-постмагматический генезис циртолита. В этом отношении показательными являются высокие содержания в оболочках дальневосточного циркона воды и фтора. Концентрация редких и редкоземельных элементов в цирконе дифференцированных гранитовых комплексов достигает уровня, характерного для гидротермального минералогенеза [9]. Захвату некогерентных элементов способствует несовершенство структуры циртолита, возникающей в присутствии флюидов. По составу циркон циннвальдитовых гранитов и онгонитов соответствует циркону рудоносных субщелочно-щелочногранитовых формаций [4, 8].

Выводы. 1. Циркон позднемеловых интрузивных серий с литий-фтористыми гранитами Дальнего Востока испытывает закономерные изменения формы, строения и состава. Главная тенденция *морфологической эволюции* — смена высокотемпературных цирконовых и гиацинтовых морфотипов низкотемпературными циртолитовыми на фоне уменьшения размера кристаллов. Главная тенденция *эволюции анатомии* циркона – усложнение его строения: формирование редкометалльных оболочек, вторичных зон с дефектной структурой, минеральных включений, пор и трещин. В цирконе монцогранитов, литий-фтористых гранитов и онгонитов широко распространены идентичные реликтовые ядра, указывающие на единый источник редкометалльных магм. Главная тенденция *геохимической эволюции* циркона – прогрессивное накопление редких (Hf, U, Y, Th, Nb, Cs, Li) и редкоземельных (Yb, Er, Dy) элементов, воды, фтора и некогерентных примесей (Ca, Fe, Al, Sr, Ba, As).

2. Установленное изменение состава и свойств циркона является отражением эволюции тихоокеанского посторогенного магматизма, направленной на уменьшение глубины зарождения и температуры кристаллизации, увеличение щелочности, флюидонасыщенности и редкометалльного потенциала гранитоидных магм.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-00868-а) и Минобрнауки РФ (государственный контракт № 14.740. 11.0192).

Литература

1. *Алексеев В. И.* Топазовые граниты и онгониты Чаунского рудного района (Чукотка) // Записки Горного института. 2011. Т. 194. С. 46–52.

2. *Алексеев В. И.* Онгонитовый магматизм Баджальского рудного района (Приамурье) // Записки Горного института. 2012. Т. 196. С. 38–49.

3. *Алексеев В. И., Марин Ю. Б.* Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов и

микрогеохимическое направление в онтогении минералов // Записки РМО. 2012. № 1. С. 3–21.

4. *Бродская Р. Л.* и др. Реставрация условий и кинетики становления гранитов редкометальных формаций по кристалломорфологии акцессорного циркона // Записки ВМО. 1986. № 1. С. 50–62.

5. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. 981 с.

6. *Краснобаев А. А.* Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука. 1986. 148 с.

7. *Фишман М. В., Юшкин Н. П., Голдин Б. А.* и др. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. Л.: Наука, 1968. 251 с.

8. *Kempe, U.* et al. Discussion on Wang et al. (2000). Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China // Min. Mag. 2004. Vol. 68. № 4. P. 669–675.

9. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 53 / Ed. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. Washington: DC, 2003. 500 p.

Типоморфизм самородного золота золоторудных месторождений Западной Калбы

Ю. С. Ананьев, А. Я. Пшеничкин

Томский политехнический университет; *ananyevys@ignd.tpu.ru*

Все промышленно значимые месторождения золота Зайсанской складчатой системы (Бакырчик, Большевик, Боко-Васильевское, Эспе, Баладжал, Миалы, Акжал и др.) и большинство рудопроявлений сосредоточены в центральной ее части, соответствующей Западно-Калбинской металлогенической зоне. Они размещаются в разрезах слабо метаморфизованных углеродистых отложений карбона и принадлежат кварцево-жильным, прожилково-вкрапленным и вкрапленным структурно-морфологическим типами руд.

Выполненные комплексные исследования самородного золота золоторудных месторождений Западной Калбы показали, что его свойства — морфология выделений, размер и элементы примеси закономерно меняются в зависимости от условий формирования. На основании минералогического изучения проб-протолочек различных типов руд и метасоматитов, минераграфического исследования полированных шлифов, сцинтилляционного эмиссионного, электронно-микроскопического методов анализа установлено, что золото находится в свободном состоянии в кварцево-жильных телах, а также связано с пиритом, арсенопиритом и шунгитом во вкрапленных и прожилково-вкрапленных типах руд, где оно наблюдается в субмикроскопическом состоянии.

Морфология выделения самородного золота является одним из ярких типоморфных свойств, которая изменяются в зависимости от структурно-морфологического типа оруденения. Для кварцево-жильного и штокверкового типов оруденения характерны неправильные мелкие выделения золота в интерстициях зерен кварца, в микротрещинах, на стенках полостей выщелачивания сульфидов. Форма золотин весьма разнообразна, чаще всего неправильных очертаний с неровной поверхностью, с причудливыми ответвлениями или изогнутые проволочкоподобные образования, чешуйки, комочки, крючковатые индивиды с прихотливыми зазубренными краями (рис. 1). Нередко наблюдаются ноздреватые, амебовидные, дендритовидные, губчатые и другие формы. Отмечаются золотинки с неясно выраженными гранями куба, покрыте штриховками послойного роста. Очень редко встречаются кубические кристаллы золота со слабо развитой гранью октаэдра и ромбододекаэдра. Цвет золота золотисто-желтый, ярко-желтый, желтый, матово-желтый. Иногда наблюдается зеленоватый оттенок.

Для прожилково-вкрапленного и вкрапленного типов минерализации характерны комковидные, дендритовидные, амебообразные и пленочные формы выделения золота. В рудах месторождений Бакырчик и Большевик, кроме свободного кристаллического золота, установлены коллоидная и ионная формы [1, 3].

Размер выделений самородного золота определяется структурно-морфологическим типом оруденения. Для кварцево-жильного типа оруденения характерно присутствие видимого самородного золота — размер золотин, как правило, лежит в пределах от сотых долей до 2 мм. Иногда встречаются самородки размером до 1–3 см. С глубиной кварцевых жил размер золотин уменьшается. В штокверковом типе минерализации размер золотин несколько меньше — от сотых до десятых долей мм. В прожилково-вкрапленном и вкрапленном типах оруденения золото субмикроскопическое — размер его выделений не превышает первых десятков микрон, а чаще составляет первые микроны.

Элементы-примеси — самый яркий из типоморфных признаков самородного золота месторождений Западной Калбы. Электронно-микроскопические исследования показали, что самородное золото содержит достаточно широкий набор элементов-примесей — Ag, Cu, Pb, As, Fe и др. Закономерно меняется проба и состав самородного золота в зависимости от структурно-морфологического типа

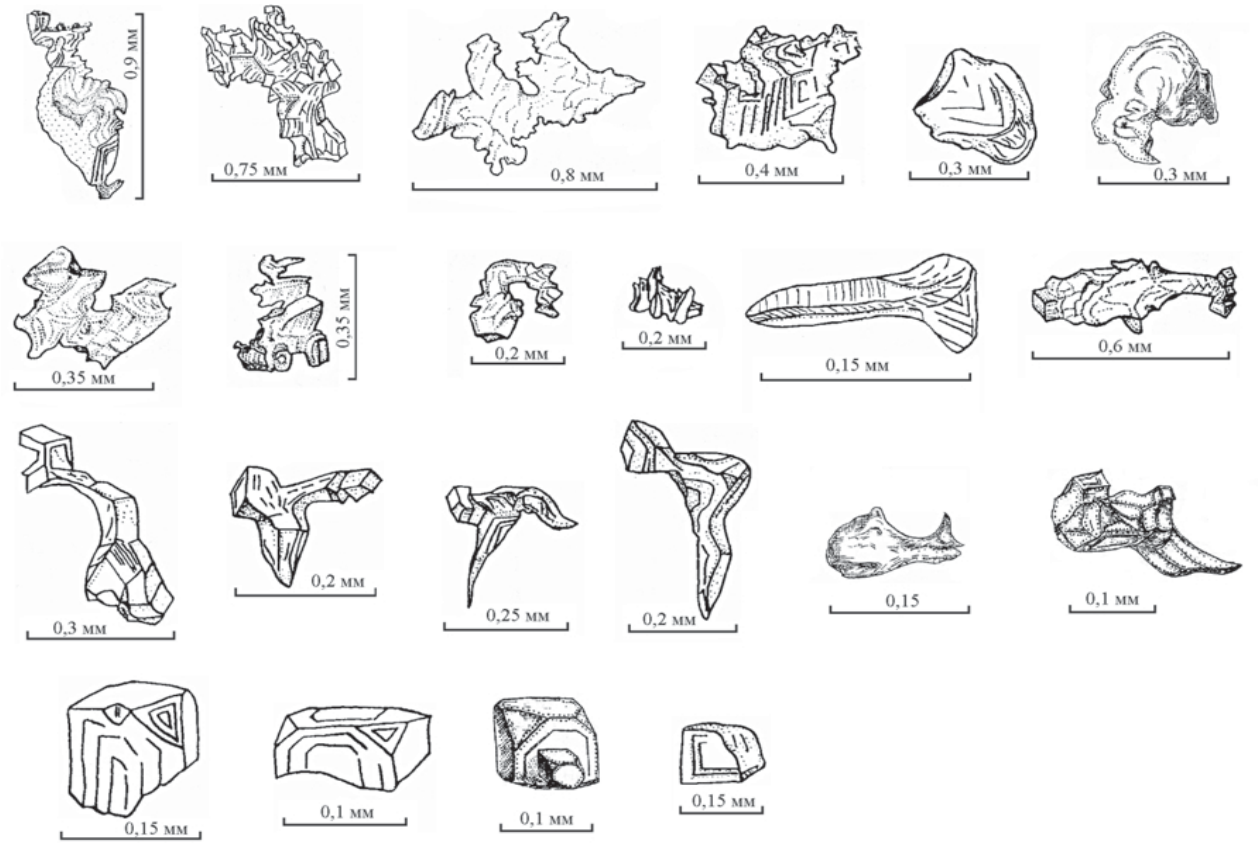


Рис. 1. Морфология самородного золота кварцево-жильных и штокверковых месторождений Западной Калбы

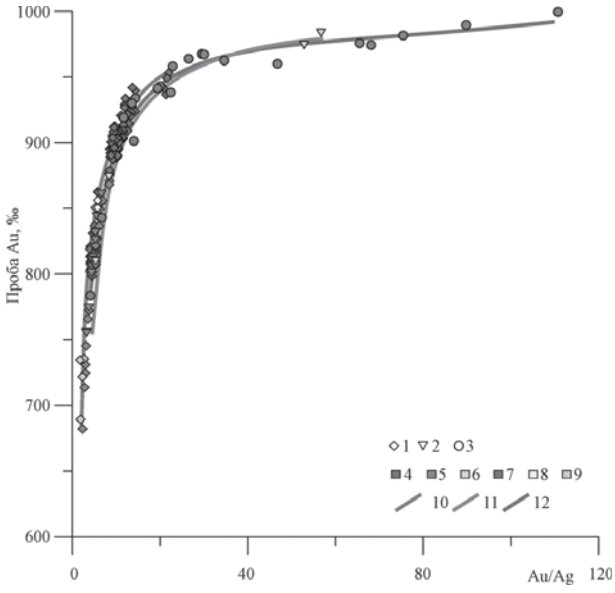


Рис. 2. Пробы самородного золота и Au/Ag отношения для различных структурно-морфологических типов руд Западной Калбы (с использованием данных Л.Г. Марченко, 2010; В.А. Нарсеева и др., 2001; А.А. Абдулина и др., 2000). 1–3 – структурно-морфологические типы руд: 1 – жильный, 2 – штокверковый, 3 – прожилково-вкрапленный и вкрапленный; 4–9 – рудные поля: 4 – Баладжал, 5 – Эспе, 6 – Миалы, 7 – Кызыловское, 8 – Боко-Васильевское, 9 – Акжальское; 10–11 – линии тренда пробы самородного золота в различных структурно-морфологических типах руд: 10 – жильного, 11 – штокверкого, 12 – прожилково-вкрапленного и вкрапленного

оруденения. Установлено, что для кварцево-жильного типа оруденения проба золота лежит в пределах от 680 до 950 ‰, для штокверкового типа — 750–970 ‰, а для прожилково-вкрапленного и вкрапленного типов характерно самое высокопробное от 780 до 990 ‰ (рис. 2). Различен и ассортимент элементов-примесей самородного золота: для кварцево-жильного и штокверкового типов оруденения типоморфными примесями являются Ag, Cu, Hg, Pb, тогда как для прожилково-вкрапленного и вкрапленного типов [2] — Ag, Fe, Ti, As, Ni, Cu, Zn, Pd, Sn.

Таким образом, типоморфные признаки самородного золота (морфология выделений, размер и элементы-примеси) золоторудных месторождений Западной Калбы зависят от структурно-морфологического типа оруденения, который и определяет способы переноса вещества и механизмы протекания минералообразующих процессов.

Литература

1. *Абдулин А. А., Матвиенко В. Н., Нарсеев В. А.* Наноминералогия золота золоторудных месторождений основных промышленных типов // Отечественная геология. 2000. № 3. С. 20–40.

2. *Марченко Л. Г.* Микро-наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. Алматы, 2010. 146 с.

3. *Нарсеев В. А., Гостев Ю. В., Захаров А. В.* и др. Бакырчик (геология, геохимия, оруденение). М.: ЦНИГРИ, 2001. 174 с.

Минеральные ассоциации тиманских отложений юга Печоро-Кожвинского мегавала как индикаторы условий осадконакопления

Т. В. Антоновская

Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, *t.antonovskaya@sng.vniigaz.gazprom.ru*

Тиманские отложения в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции являются региональным флюидоупором для нижележащих раннепалеозойских и среднедевонско-франских залежей нефти и газа. В южной части Печоро-Кожвинского мегавала тиманский комплекс пород содержит залежи нефти в линзовидных и линзовидно-пластовых ловушках сложного пространственного расположения, для определения которого необходимо восстановить первичные обстановки осадконакопления как пород-коллекторов, так и окружающих их плохопроницаемых образований. Важная роль в восстановлении условий седиментации, наряду с геофизическими, литологическими и другими методами, принадлежит минералогическому, изучающему ассоциации минералов в динамике их геологического развития.

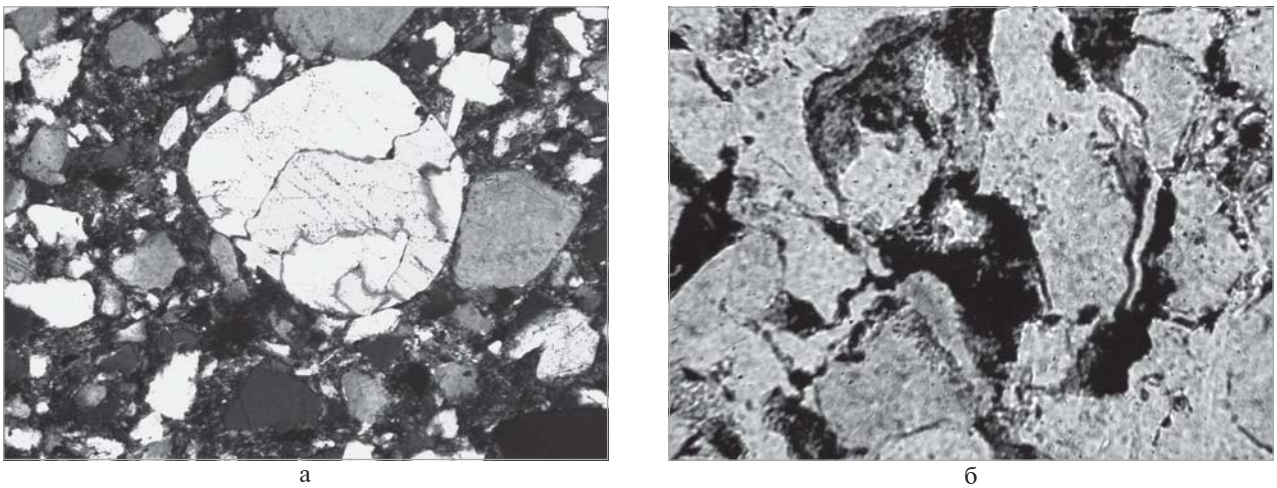
Основные проницаемые породы тиманского горизонта — мелкозернистые олигомиктовые кварцевые песчаники; плохопроницаемые — алевролиты, в разной степени песчанистые и глинистые. Глинистости подвержены и песчаники, словно их зёрна вываляны в грязи («грязные песчаники»), что характерно для тиманского горизонта. Песчаники серые, в интервалах, насыщенных нефтью, коричневатые, с примесью алевритового материала от 5 до 20 %, со смешанным цементом, включающим кварцевый регенерационный, карбонатный поровый, глинистый гидрослюдистый плёночный. Количество цементирующего вещества в песчаниках 3–15 % . Кварц является основным породообразующим минералом, имеет нормальное погасание. Второстепенные минералы представлены кремнистыми, хлоритизированными обломками, полевыми шпатами и слюдами. Акцессорные минералы, пришедшие в осадок вместе с кварцем и второстепенными сопутствующими минералами, — турмалин, циркон, сфен, брукит, лейкоксен, амфибол, ставролит, гематит, магнетит, встречаются в виде единичных зёрен. Алевролиты имеют практически тот же вещественный состав, что и песчаники, но разные процентные соотношения обломочного и цементирующего материала (цемент достигает 45 % породы), а также меньшие размеры зёрен кварца и сопутствующих его минералов. Встречен тот же набор акцессорных минералов, что в песчаниках, с той разницей, что количество лейкоксенов достигает 3–5 %. По всему тиманскому горизонту в песчаниках и алевролитах наблюдаются углефицированные растительные остатки. На Югид-Соплесской площади в скважине 4, долблении 40, в самой кровле горизонта под доманиковыми отложениями В.И. Авхимович обнаружены споры раннефранского (тиманского) возраста: *Reticulatisporites retiformis* (Naum.) Obuch., *Spelaeotriletes krestovnikovi* (Naum.) Obuch., *Geminospora rugosa* (Naum.) Obuch., *Archaeozonotriletes densus* (mc. Gregor) Arch., *Cymbosporites* sp. Раннефранские споры выделены на Югидской площади специалистами ТП НИЦ.

Облик тиманских «грязных песчаников» сформирован, благодаря особенностям первичных условий осадконакопления, когда вместе с зёрнами минералов кварца оседали на илистое дно бассейна обломки кремнистых пород, полевых шпатов (в данном случае — плагиоклазы и калиевые) и слюд. Вторичные процессы, изменявшие первичный облик осадков, от стадий диагенеза до метагенеза, усилили глинизацию пород, ухудшив коллекторские свойства песчаников. Среди аутигенных минералов как в песчаниках, так и в алевролитах встречаются в межзёрновых порах анатаз, сидерит и каолинит, образование которых происходило в стадию диагенеза [1]. В разрезе тиманского горизонта присутствует регенерационный кварц, в более тонких песчаных разностях в несколько большем количестве, чем в средне- и крупнозернистых. Его формирование приходится на конечную стадию диагенеза и начальную — катагенеза. Продолжающие увеличиваться пластовые давление и температура привели к катагенным преобразованиям существующих минералов и образованию новых аутигенных — пирита, кальцита, доломита, барита и гипса, заполнявших пустоты между уже существовавшими зёрнами [1]. Присутствие серицита, хлорита и мусковита в цементе позволяет полагать, что тиманский комплекс отложений, расположенный в прилегающей к Припечорскому разлому области, интенсивно разбитой разнонаправленными тектоническими нарушениями, в настоящий момент находится в начальной стадии метагенеза, испытывая на себе высокие пластовые температуры из-за близости разлома и горные давления вышележащей трёхкилометровой толщи. Наличие мощнейшего пресса вышележащих толщ отражено во взаимном положении зёрен в пес-

чаниках и алевролитах с контактами вдавливания зёрен друг в друга.

В тиманских отложениях выделяется минеральная ассоциация кварцевых песчаников, включающая в себя калиевый полевой шпат (микроклин), который является наиболее устойчивым из полевых шпатов в зоне осадкообразования, и поликристаллический кварц в виде обломков кварцитов, микрокварцитов (обломки кремнистых пород) [2]. Ввиду того, что тиманские песчаники преимущественно мелкозернистые (преобладание среднезернистой фракции — в редких случаях), то в данной минеральной ассоциации больше калиевых полевых шпатов, чем обломков кремнистых пород. Также в ассоциацию входят калийсодержащие мусковит и биотит. Из тяжёлых минералов присутствуют уран- и свинецсодержащий циркон, натрий-магний-алюминийсодержащий турмалин, титансодержащие сфен, брукит и лейкоксен, железосодержащие гематит и магнетит. Все вышеперечисленные минералы — от кварца до акцессорных, устойчивы к физическому выветриванию, переносу и переотложению [2]. Поэтому они оказались способными пройти путь от мест своего рождения, и неоднократного переотложения к месту их современного присутствия (юг Печоро-Кожвинского мегавала). Источниками данного минерального комплекса пород, по мнению автора, являются: 1) среднедевонские верхнеэйфельские и живетские кварцевые песчаники центральной и южной части Печоро-Кожвинского мегаграбена (кварц, переотложенные акцессорные минералы); 2) застывшие магматические лавы в недрах земли в среднедевонских живетских отложениях в виде диабазов, выделенных в скважинах Югид-Соплесской и Западно-Соплесской площадей (полевые шпаты, кремнистые соединения); 3) нижне-среднедевонская кора выветривания, распространённая почти по всей Тимано-Печорской провинции, в том числе по центральной и южной части Печоро-Кожвинского мегаграбена (титан-, железо-, магнийсодержащие акцессории, хлоритсодержащие обломки неосадочного происхождения, вулканическое стекло, биотит). Способом переноса обломочного материала в позднеджъерское и тиманское время являлась, частично затопленная наступающим морем, речная система с течениями вод в северном направлении в районе исследований, размывавшая вышедшие на поверхность среднедевонские породы и, частично, кору выветривания, создавая обширные поймы с песчаными линзовидными и линзовидно-пластовыми телами. По мнению автора, место скопления обломков пород в тиманское время — конусы выноса (наблюдаются текстуры косослоистые с элементами взмучивания и оползания незатвердевшего осадка) в прибрежно-морской дельтовой и авандельтовой области, где резко уменьшается скорость течения речных вод из-за встречи с морскими.

Судя по результатам микроисследований шлифов автор полагает, что в первичных осадках в линзовидных песчаных телах тиманского горизонта преобладали средне- и крупнозернистые обломки кварца, преобразованные в мелкозернистые и алевритовые катагенетическими процессами (см. рисунок). Резкое изменение геохимической среды (от кислой речных вод до слабощелочной — опреснённых морских) в местах образования конусов выноса способствовало относительно быстрому появлению аутигенных минералов, в том числе анатаза, на стадии диагенеза, и зёрен пирита — на стадии раннего катагенеза [1]. Трансгрессия морского бассейна в продолжение тиманского времени на исследуемой территории была не активной, судя по малоизменяющемуся составу минеральных комплексов, как по площади, так и в разрезе. Сносимый с суши, расположенной в позднеджъерско-тиманское время южнее исследуемого района (Коми-Пермяцкий палеосвод [3], куда входила в яранско-раннеджъерское время центральная и южная часть Печоро-Кожвинского мегаграбена), терригенный материал накапливался в прибрежно-морской зоне в опреснён-



а б

Тиманские «грязные песчаники» Северо-Югидской площади: разрушение зерна кварца (а); открытые поры и трещины в битуминозно-глинистом и карбонатном цементе (б)

ной среде из-за существования затопленной речной дельты. К концу тиманского века в изучаемом районе был мелководно-морской бассейн.

Саргаевские отложения присутствуют не повсеместно в переделах Печоро-Кожвинского мегавала. На отдельных тектонических блоках, примыкающих к Припечорскому разлому и остававшихся активными до позднефранского времени включительно (конседиментационные поднятия, впервые выделенные Л.В. Пармузиной в 1986 г.), тиманские отложения, доказанные фаунистически (см. выше), перекрываются доманиковыми, в том числе на Югид-Соплесской и Северо-Югидской площадях.

Анализируя минеральные ассоциации пород тиманского горизонта, можно сказать, что:

1) комплекс представлен переотложенными среднедевонскими образованиями, в том числе магматическими и осадочными;

2) существовал единый источник сноса, располагавшийся южнее исследуемого района;

3) условия осадконакопления были авандельтовыми в прибрежно-морском опреснённом бассейне;

4) породы прошли стадии диагенеза и катагенеза, вступив в стадию раннего метагенеза.

Литература

1. Постседиментационные преобразования пород-коллекторов / К. Р. Чепиков, Е. П. Ермолова, Н.А. Орлов, Г.И. Суркова. М.: Наука, 1972. 90 с.

2. *Шванов В. Н.* Петрография песчаных пород. Л.: Недра, 1987. 269 с.

3. *Михайлова Н. А.* Зоны выклинивания и неструктурные ловушки (в терригенной толще девона Волго-Уральской провинции). М.: Наука, 1977. 92 с.

Безрудный жильный кварц Урала (онтогенез, минералогия)

А. И. Белковский

ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия*; belkovskiy@yandex.ru*

«Кварц можно рассматривать как своего рода двигатель минералогического познания...»
Академик Н. П. Юшкин, 2006

1. На Урале открыт новый тип нерудного сырья — гигантозернистый молочно-белый кварц, содержание прозрачных участков в котором составляет 1–2, реже 8–10 об. % [4]. Жилы безрудного кварца (Ново-Алексеевская, Верхнее-Сысертская, Хрустальки, г. г. Пульная и Хрустальная, Светлореченская, Ахминская) или поля таких жил (Кыштымское, Пугачевское, Ново-Троицкое, Караяновское) отмечены в самой различной геодинамической обстановке. Жилы выполняют открытые полости и них отмечено несколько типов горизонтальной зональности:

— вмещающие породы (амфиболиты, диориты, серпентиниты) → микроклиниты → безрудный кварц (г. Хрустальная, Светлореченское, Хрустальки, Режикское);

— породы эклогит-сланцевых комплексов (гранат-слюдяно-кварцевые бластомилониты, эклогитовые амфиболиты) → карбонатиты доломит-кальцитовой фации → редкоземельные хлоритолиты с монацитом-Ce, ксенотимом-Y, апатитом-(F, Y) → безрудный кварц (Кыштымское, Ново-Троицкое, Караяновское месторождения);

— метаморфиты зеленосланцевой фации → хлорит-альбитовые, хлоритовые и альбитовые метасоматиты с ксенотимом-Y, монацитом-Ce, серицитом, кальцитом, доломитом, сидеритом (Астафьевское, Пугачевское) [1, 9, 3].

2. Жилы безрудного кварца сложены гигантошестоватыми агрегатами. Размер отдельных шестов, ориентированных перпендикулярно к стенкам полости, достигает 1Ч1.5 м и более. Гигантозернистый молочно-белый и прозрачный кварц характеризуется близкими рентгеновскими константами: молочно-белый кварц — a_0 = 4.9124; c_0 = 5.4045 Е; c_0/a_0 =1.10005; V_0 = 112.943 $Е^3$; прозрачный – a_0 = 4.9125; c_0 = 5.4042 Е; c_0/a_0 =1.10005; V_0 = 112.943 $Е^3$ [3]. Полученные данные указывают, что обе разновидности образованы в близких Р-Т условиях, отличие их заключаются в значениях коэффициентов светопропускания (Т, %) — для молочно-белого он составляет 40–43, для прозрачного кварца — 65–70 %. Участки прозрачного кварца характеризуются микроблоковым строением, волнистым угасанием, постоянным наличием бразильских двойников. С процессами гипергенного выветривания связано растрескивание прозрачных участков по плоскости $\{10\bar{1}0\}$ на плитки размером 40Ч30Ч2 см [2]. Впервые спайность по {100} для жильного кварца из золотоносных россыпей была отмечена в основном на уральском материале [5, 7].

3. В жилах гиганто-зернистого молочно-белого безрудного кварца установлено более 30 минералов — α-сера, ковеллин, пирротин гекс., пирит, молибденит-2Н, марказит, гематит, пиролюзит, рутил,

α-кварц, гётит, гидрогётит, лепидокрокит, эпидот, дравит, тремолит, актинолит, тальк, мусковит-$2M_1$, серицит $2M_1$, флогопит-2M, биотит-1M, гидробиотит1M+1Md, рипидолит, альбит, микроклин-пертит, кальцит, доломит, апатит-(F, Y), ксенотим-(Y), монацит-(Ce). Основным минералом, постоянно присутствующим в жилах гиганто-зернистого безрудного кварца, являются хлориты рипидолитового состава.

4. Большинство жил безрудного кварца подвергалось бластезу и рекристаллизации. Продуктом этого процесса является мелко-среднезернистый гранулированный кварц, содержащий многочисленные реликты гигантозернистого протолита [6]. Содержание различных примесей и газово-жидких включений в гранулированном кварце крайне изменчиво даже в пределах одного жильного тела, что обусловило проведение большого объема технологических испытаний, прежде чем был обнаружен особо чистый гранулированный кварц [10], известный как кварц «кыштымского» типа [6]. В геодинамическом отношении поля жил безрудного «кыштымского» кварца связаны с шовной зоной высокобарических бластомилонитов, отделяющих Уфалейский метаморфический блок от палеозойских зеленокаменных пород Тагильской зоны на востоке и вендских метагабброидов центральной части Уфалейского блока на западе [3]. Жилы (15–120Ч0.5–5 м), залегающие в амфиболитах, сопровождаются карбонатитовыми, хлоритолитовыми и альбитовыми оторочками. Структура кварца гранобластовая, мозаичная. Текстура массивная, грубополосчатая. Границы зерен ровные. Волнистое угасание отсутствует. Кварц «кыштымского» типа характеризуется минимальными значениями объема элементарной ячейки, известными для природного кварца: $V_0 = 112.923–112.930$ Е^3, что связано с удалением из него структурных примесей в процессе грануляции исходного протолита [11], и высокой прозрачностью — Т = 80–85 %, что соответствует характеристикам особо чистого кварца.

5. В жилах «кыштымского» кварца автором установлено 53 минеральных вида: β-халькозин, пирротин гексагональный, ковеллин, миллерит, пирит, молибденит-2H, молибденит-3R, марказит, арсеносульванит, халькопирит, борнит, гематит, титангематит, α-кварц, рутил, псиломелан, ильменит, гётит, лепидокрокит, гранат (альмандин, альмандин-Ca, альмандин-Mn), титанит, цоизит, цоизит-(Cr), клиноцоизит, эпидот, дравит, магнезиофойтит, алюминочермакит, магнезиогорнблендит, арфведсонит, мусковит-$2M_1$, ферримусковит-$2M_1$, парагонит $2M_1$, парагонит-(Cr) $2M_1$, парагонит-(Ca) $2M_1$, маргарит $2M_1$, флогопит $1M_1$, биотит-1M, гидробиотит1M+1Md, рипидолит, олигоклаз, олигоклаз-альбит, альбит, микроклин, кальцит, железистый доломит, малахит, халькофиллит, апатит-(F, Y).

6. На Урале жилы безрудного кварца являются посткарбонатитовыми образованиями [3], радиологический возраст которых отвечает интервалу 345–305 млн лет [8]. Радиологический возраст минералов из жил безрудного кварца (K–Ar, Ar–Ar) – 300–296 млн лет (данные Ленных В. И., Овчинникова Л. Н., Краснобаева А. А. и др.) близок к возрасту кварцево-жильных образований Приполярного Урала.

Литература

1. *Агеев Б. И., Бурьян Ю. И., Захарченко И. И.* Геолого-структурное положение Пугачевского месторождения стекловидного кварца (Средний Урал) // Геология метаморфических комплексов Урала. Свердловск: Изд. Свердл. горн. ин-та, 1985. С. 99–106.

2. *Белковский А. И.* Рентгенография прозрачного кварца Урала // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. с. 21–25.

3. *Белковский А. И.* Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения. Миасс–Екатеринбург: ИМин УрО РАН, 2011. 234 с.

4. *Богданович В. В.* Месторождения прозрачного кварца Урала. Свердловск.: Уралгеолмин, 1933. 22 с.

5. *Вернадский В. И.* Явления скольжения кристаллического вещества // Ученые зап. Московского унив., Отд. естест.-истор., 1897, вып. XIII. С. 29–31.

6. *Вертушков Г. Н., Борисков Ф. Ф., Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А.* и др. Месторождения жильного кварца в пределах Уфалейского мигматитового комплекса, метаморфические структуры жильного кварца и гранитизация кварцевых жил // Жильный кварц восточного склона Урала. Ч. II. Тр. Свердл. горн. ин-та, вып. 66. Свердловск.: Изд. СГИ, 1970. С. 44–103.

7. *Высоцкий Н. К.* Месторождения золота Кочкарской системы на Южном Урале // Тр. Геол. Комитета. 1900. Т. XIII, № 3. С. 121–124.

8. *Минеев Д. А.* О возрасте и генезисе пегматитов горы Слюдяной (Средний Урал) // Тезисы докл. конф. ИМГРЭ АН СССР. М.: ИМГРЭ АН СССР, 1959. С. 24.

9. *Мельников Е. П.* Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца // Составитель докт. геол.-мин. наук Е. П. Мельников. М.: Недра, 1988. 216 с.

10. *Щеколдин А. А., Синкевич Г. А., Петров Н. А.* Гранулированный жильный кварц – новое сырье для получения прозрачного кварцевого стекла // Стекло и керамика, № 11, 1963. С. 6–9.

11. *Якшин В. И., Корнилов Ю. Б., Синкевич Г. А.* Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК спектроскопии // Зап. Всесоюзн. минер. об-ва. 1976. 4. 105, вып. 1. С. 100–102.

Вторичные включения стекла с «шапочкой» в кварце REE-U-Th месторождения Диброва (Украинский щит)

В. Н. Бельский[1], Д. К. Возняк[1], О. А. Крамар[2]
[1]ИГМР НАН Украины, Киев, *voznyak@igmof.gov.ua*
[2]ГУ «ИГОС НАН Украины», Киев

REE-U-Th месторождение Диброва расположено в северо-восточной части Приазовского мегаблока Украинского щита (УЩ) [4] (рис. 1). Оно является третьим геологическим объектом на УЩ, в кварце которых установлены необычные по строению трубкообразные вторичные включения. Их вершины (головки) всегда покрыты тонкой пластинкой минеральной фазы. Поскольку она расположена между матрицей минерала и содержимым включения, то получила название промежуточной минеральной фазы [1] или «шапочки». Такие включения имеют **индикаторное** (**типоморфное**) значение, поскольку они образуются путём внедрения минералообразующей среды (расплава) в кварц с помощью вещества «шапочек» при высоких PT-параметрах высокотермобарических потоков CO_2-флюида [1].

Рис. 1. Схема расположения REE-U-Th месторождения Диброва на территории УЩ

По внешнему виду вторичные включения с «шапочкой» напоминают первичные включения, образовавшиеся при отталкивании минеральных фаз растущей гранью кристалла [3]. Но их роль в формировании включений различна: при образовании первичных включений они, блокируя рост грани кристалла, содействуют заполнению образовавшегося дефекта роста минералообразующей средой; а с помощью вещества «шапочек» минералообразующая среда внедряется в кристаллическое вещество минерала, образуя типоморфные вторичные включения.

Стекло образований с «шапочкой». Их содержимое представлено прозрачным, бесцветным, преимущественно оптически изотропным веществом, показатель преломления которого больше такового кварца. Оно, вероятнее всего, отвечает частично раскристаллизованному силикатному стеклу. Длина образований с «шапочкой» в кварце обычно ≤ (50–100) мкм, а в поперечнике преимущественно от 2–5 до 10, редко до 20 мкм. Они формируются как в виде единичных индивидов, так и их сообществ, имеющих единый центр (рис. 2). В процессе их формирования они могут менять направление своего роста, образуя иногда петле- [1] или даже спиралеподобные индивиды.

Для месторождения Диброва характерны образования с «шапочкой», которые соединяются с веществом трещин в одно целое. В этих случаях они не отвечают определению термина «включение», поскольку не полностью изолированы со всех сторон кварцем. Но эта связь указывает на то, что содержимое образований с «шапочкой» поступало по заполненным стеклом трещинам. Их толщина составляет до 2–3 мкм.

Химический состав содержимого трубкообразных индивидов отвечает силикатному веществу, состоящего из SiO_2 (53.59–67.55) и Al_2O_3 (32.45–46.41) (в % от массы, 21 определение). Расплав, захваченный при росте образований с «шапочкой», поступал в систему минералообразования вместе с высокотермобарическими потоками CO_2-флюида. Основу такого расплава составляет кварц и силлиманит, для которого весовое отношение равно SiO_2 (37.08) и Al_2O_3 (62.92 %). По химическому составу стекло трубкообразных индивидов месторождения Диброва существенно отличается от содержимого включений с «шапочкой» из других мест.

Химический состав включений определялся на сканирующем микроскопе JSM-6700F с энергодисперсионной системой для микроанализа JED 2300 (ИГМР НАН Украины, аналитик А.А. Вишневский).

Вещество трещин, с которыми соединяются индивиды с «шапочкой». Оно представлено стеклом, либо минеральными продуктами его изменения. По химическому составу стекло близко к содержимому индивидов с «шапочками» SiO_2 (53.34–55.48) и Al_2O_3 (44.52–46.66) (в % от массы, 8 определений). Также обнаружен участок трещины, содержимое которого обогащёно хромом (SiO_2 (37.58–55.00), Al_2O_3

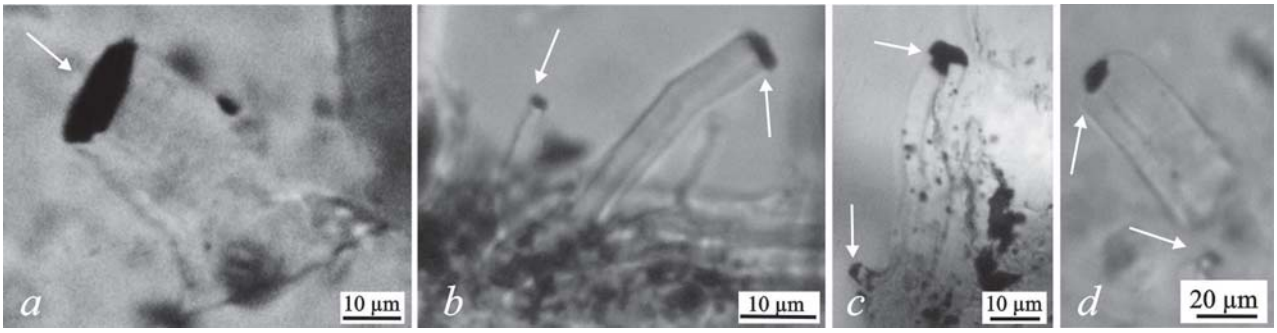


Рис. 2. Форма образований стекла с «шапочкой» (указано стрелками) в кварце месторождения Диброва: *a* – единичное и *b*, *c* — множественные выделения; *d* – размер «шапочки» преимущественно меньше поперечного сечения стекла «включения», но на месте контакта они равны. Оптический микроскоп, проходящий свет

(24.6–33.52), Cr_2O_3 (2.83–9.09), CaO (2.02–30.21), K_2O (1.38–1.88) (в % от массы, 3 определения).

«Шапочки» включений. По химическому составу они отвечают пирротину, халькопириту и продуктам его замещения, галениту. Толщина «шапочек» — от 1–5 до 10 мкм. Минералы «шапочек» в местах других находок представлены самородным золотом, пирротином и самородным висмутом [1]. Размеры и форма «шапочки» обычно отвечают величине и форме поперечного сечения стекла включений. Такая зависимость, как уже упоминалось, указывает, что содержимое включений проникает в кварц с помощью минеральной фазы «шапочки». Нередко размеры «шапочек» меньше поперечного сечения трубкообразных индивидов. Но на месте контакта их размеры идентичны, что указывает на уменьшение размера «шапочки» вследствие её растворимости на конечном этапе формирования индивида (рис. 2, d).

Включения CO_2-флюида. В кварце вторичного кварцита (скв. 74 гл. 171.3 м) установлены первичные и вторичные включения жидкого CO_2-раствора [1, 2]. Но индивиды с «шапочкой» на месторождении Диброва сформировались при участии высокотермобарического потока CO_2-флюида, сохранившегося, вероятнее всего, во вторичных включениях жидкого CO_2-раствора гомогенного происхождения, плотности которых равны 1.0 г/см^3 ($Tг = -14.7 \pm 0.20$ °C, $Tn.m. = -57.0 \pm 0.2$ °C). Близкие значения плотностей CO_2-раствора (~1.0 г/см^3) установлены и на других объектах УЩ, где обнаружены включения с «шапочкой» и проявились высокотермобарические потоки CO_2-флюида [1].

REE-U-Th месторождение Диброва сформировалось при участии потоков CO_2-флюида, которые импульсами поступали в зону трещиноватости пород Девладовского глубинного разлома, нагревая находящийся там водный раствор. Образованный таким путём гидротермальный раствор участвовал в становлении Дибровского месторождения за счёт мобилизации и перераспределения первоначального скопления рудных элементов в Дибровской брахисинклинали [4]. Одна из порций потока CO_2-флюида вызвала образование индивидов стекла с «шапочкой». Месторождение Диброва — пример формирования промышленных залежей руды, по-видимому, не рудоносным потоком CO_2-флюида.

Выводы. Силикатный расплав с помощью «шапочек» внедрялся в кварц на глубину лишь до 0,1 мм. PT-параметры высокотермобарических потоков CO_2-флюида, сопровождавших этот процесс, ориетировочно равны ≥ (1000–1100) °C и ≥ (720–760) МПа. Потоки CO_2-раствора, вероятнее всего, отвечают глубинным продуктам дегазации магмы.

В стекле «включений» доминируют SiO_2 и Al_2O_3. В его основе лежит расплав силлиманита и кварца, образовавшийся в процессе прохождения высокотермобарических потоков CO_2-флюида по зоне трещиноватости вторичного кварцита. «Шапочки» представлены пирротином, халькопиритом и продуктами его изменения, галенитом.

Включения с «шапочкой» отмечаются крайне редко [1]. Информация о их находках в других местах планеты нам неизвестна. Такая ситуация, вероятнее всего, обусловлена не столько редкостью проявления в природе столь необычных условий формирования включений с «шапочкой», сколько тем обстоятельством, что их просто не замечают при изучении геологических объектов, тем самым упуская важную деталь их становления.

Литература

1. *Возняк Д. К., Бельський В. М., Остапенко С. С.* Індикаторне значення вторинних флюїдних включень з проміжною мінеральною фазою у кварці // Мінерал. журн. 2012. 34, № 4. С. 34–40.

2. *Возняк Д. К., Крамар О. О., Бельський В. М.* Нові визначальні ознаки генезису уран-торій-рідкісноземельного зруденіння на Приазовському мегаблоці Українського щита // Збірник наукових праць—2012. Вип. 20. С. 125–129.

3. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 376 с.

4. *Крамар О. О., Кулібаба В. М.* Дібровське родвище урану на Приазовському мегаблоці. Особливості будови, структурно-петрологічні умови локалізації і генезис // Геохімія та екологія. 2008. Вип. 16. С. 37–50.

О формах выделения платины в углеродистых сланцах

Н. В. Бердников, М. А. Пугачевский
ИТиГ ДВО РАН, Хабаровск, *nick@itig.as.khb.ru*

Методами гравитационного и флотационного обогащения, растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом и просвечивающей электронной микроскопии изучены формы выделения платины в углеродистых сланцах графитовых месторождений Союзное и Тургеневское, венд-кембрийских сутырской и кимканской толщ (Хабаровский и Приморский края, ЕАО) [1–3].

Первая форма представлена мелкими самородными зернами (рис. 1) с содержанием Pt 88–91 %. Из примесей наиболее характерно железо. Такая платина обнаруживается и выделяется с помощью традиционных методов химического анализа и обогащения.

Другую форму выделения образуют обогащенные платиной микровключения [1] размером до первых десятков мкм (рис. 2).

Результаты энергодисперсионного микроанализа показывают, что содержание платины в них различно и зависит от агрегатного состояния микровключений. Так, аморфные включения (рис. 2, а) наиболее бедны платиной (до 7.7 % вес.). В дисперсных включениях (рис. 2, б) платина сконцентрирована в агломерированных выделениях нанометровых размеров. Кристаллические включения (рис. 2, в–г) показывают наличие 9–26 атомных единиц платины (52.2–83.2 % вес.). Наиболее богаты платиной пластинки и проволочки (рис. 2, д-е), где ее доля достигает 62 атомных единиц (93 % вес.). Увеличение содержания платины в микровключениях сопровождается уменьшением количества и изменением состава примесей. Так, в аморфных микровключениях регистрируется наличие Sn, Pd, Cu, Fe, Ti, Si, O, в дисперсных включениях зафиксированы Ag, Cu, Ni, Ti, Si, O и C. В кристаллических микровключениях набор примесей сокращается до Fe, Ti, Ca, Si, O и C, а в пластинках и проволочках платине сопутствуют небольшие количества Au, Cu, O и C.

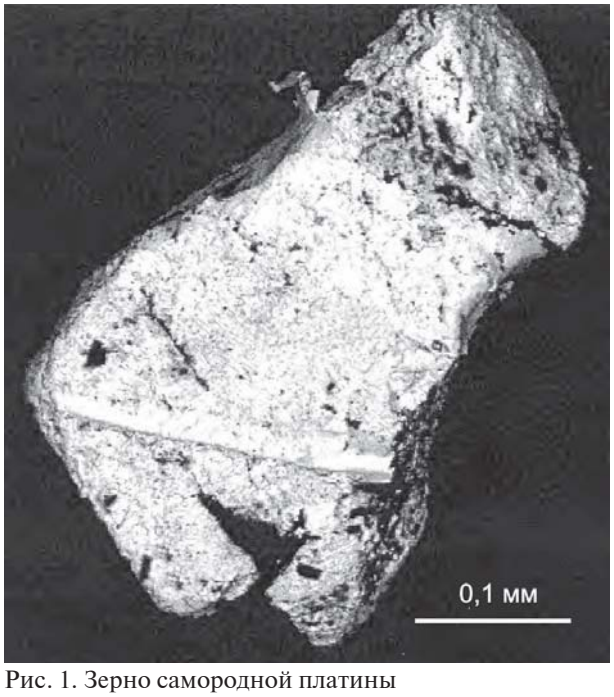


Рис. 1. Зерно самородной платины

Pt-содержащие микровключения обнаруживаются с помощью электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Методы их выделения в промышленно значимых масштабах в настоящее время не разработаны.

Как показала Л.П. Плюснина с соавторами [4], графит при температурах порядка 500 °С активно адсорбирует благородные металлы, особенно платину. Нами с помощью просвечивающей электронной микроскопии (прибор Zeiss Libra-120 с HAADF детектором и Щ-фильтром) предпринята попытка обнаружения платины в графите углеродистых сланцев. Для идентификации элементов и анализа их распределения использовалась методика визуализации данных спектроскопии потерь энергии электронов (EELS image), которая позволяет отобразить качественное распределение элементов с порогом обнаружения до 10^{-20} г.

EELS спектроскопия графитовых чешуек позволила выявить характеристические потери энергии $O_{2,3}$, соответствующие платине и, возможно, золоту, и представить визуальную картину их распределения в графите.

На рис. 3, а-б рои белых точек фиксируют присутствие Pt (+Au?) в графите Союзненского и Тургеневского месторождений, в то время как в низкотемпературном нанокристаллическом графите кимканской толщи платина и золото этим методом не обнаружена (рис. 3, в).

Полученные данные свидетельствуют о различных формах присутствия платины в углеродистых сланцах: самородная, содержащие платину микровключения и ассоциирующая с графитом. Самородная платина на сегодняшний день обнаружена только в сланцах сутырской толщи, микровключения — в сланцах всех изученных проявлений, а платина, ассоциирующая с графитом, — в высокотемпературных графитах Союзненского и Тургеневского месторождений. По-видимому, в образовании этих форм принимали участие различные процессы. Так, зерна самородной платины образовались в результате гидротермального переотложения металла, хотя не исключена возможность их привноса в процессе осадконакопления. Обогащенные платиной микровключения,

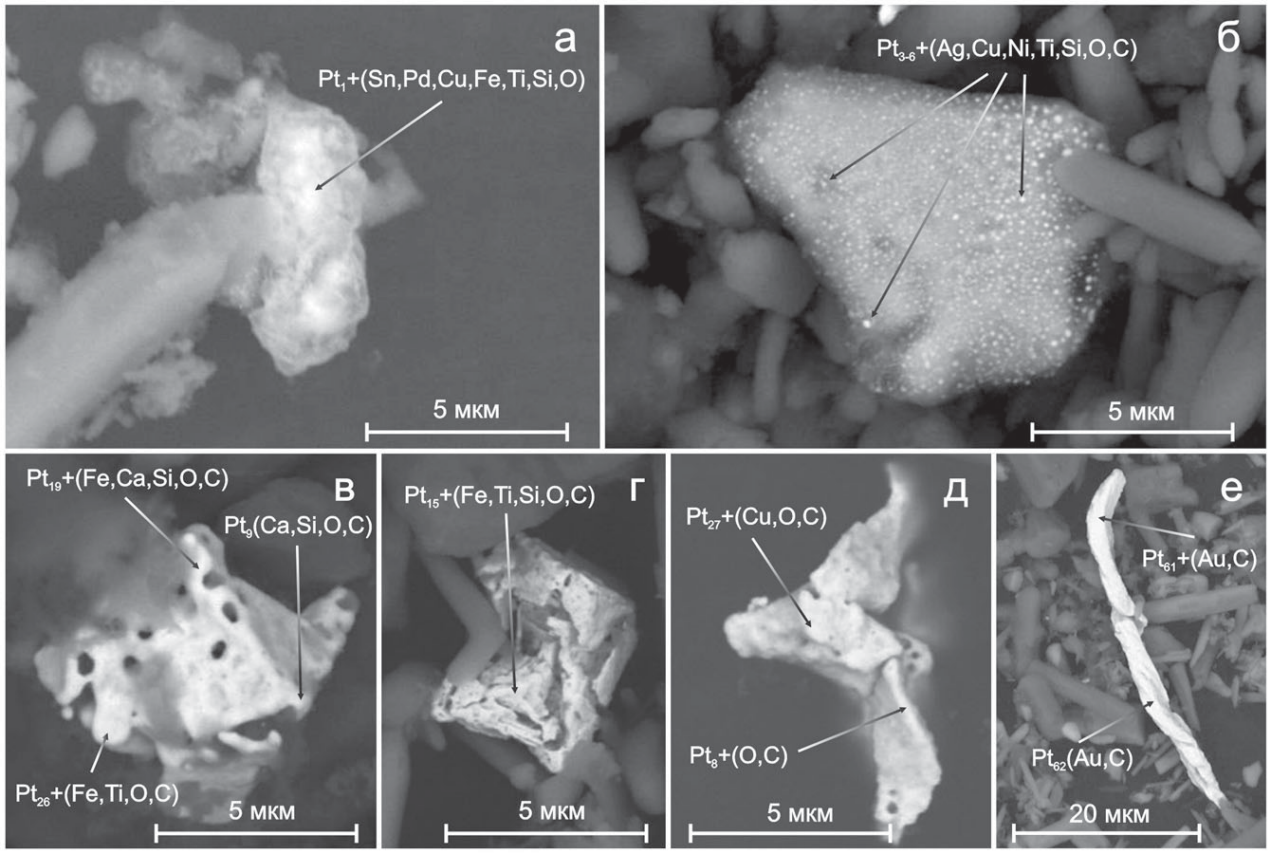


Рис. 2. Микровключения с платиной: а — аморфные; б — дисперсные; в–г — кристаллические; д — пластинки; е — проволочки. Индексы после символа Pt показывают атомные количества платины в результатах энергодисперсионного микроанализа

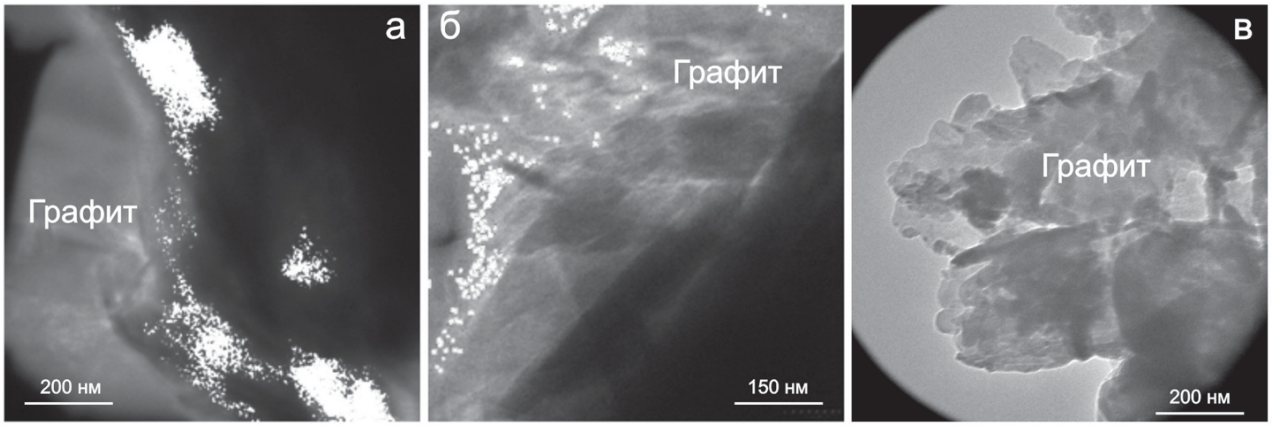


Рис. 3. Результаты EELS картирования чешуек графита (скопления белых точек — платина, возможно, с золотом) из сланцев месторождений Союзного (а), Тургеневского (б) и кимканской толщи (в)

вероятнее всего, являются продуктом синметаморфической коагуляции Pt на разных стадиях ее проявления от бедных платиной аморфных стяжений до микрокристаллов платины высокой чистоты. Ассоциация платины с графитом образуется при относительно высоких температурах во время формирования полнокристаллического графита изученных месторождений. Наличие Pt-содержащих микровключений и ассоциация платины с графитом указывают на первично-осадочное обогащение ею осадочных пород, послуживших субстратом для углеродистых сланцев.

Выявленные особенности платиновой минерализации углеродистых сланцев должны учитываться при постановке поисковых работ, а также при разработке технологий обогащения таких руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 27 Президиума РАН (проект № 12-I-П27-03), интеграционного проекта 12-11-СУ-08-011, программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035), проекта ДВО РАН 12-III-В-08-186.

Литература

1. *Ханчук А. И., Бердников Н. В., Черепанов А. А., Коновалова Н. С.* Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского масси-

ва — новый тип благороднометалльного оруднения на Дальнем Востоке России // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГУ, 2009. Вып. 5. С. 9–18.

2. *Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Молчанов В. П.* Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.

3. *Тимесков В. А., Кузнецов О. Б., Кузнецова В. Г., Лузин В. П., Алексеенко О. Н., Черепанов А. А.* Минерально-сырьевая база графита, пути расширения и освоения (на примере месторождения Союзное) // Отечественная геология. 2009. № 1. С. 62–68.

4. *Плюснина Л. П., Кузьмина Т. В., Авченко А. В.* Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500 °С, 1 кбар // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.

Распределение азотных и водородных центров в кристаллах эклогитового генезиса из трубки Нюрбинская, Якутия

И. Н. Богуш, З. В. Специус, О. Е. Ковальчук

НИГП АК «АЛРОСА», Мирный; *bogushin@alrosa.ru*

Трубка Нюрбинская, как и другие кимберлитовые тела Накынского поля, существенно отличается своим минеральным и геохимическим составом от остальных коренных источников алмазов Якутии. Прежде всего, отмечается низкое содержание пикроильменита, Ti и Fe. По минералогическим, петрографическим и геохимическим характеристикам кимберлиты этого поля близки группе II, но по Nd-Sr-изотопным характеристикам они схожи с группой I [1]. Своеобразны и алмазы данной трубки, как и других месторождений этого поля, отличаясь высоким содержанием эклогитового парагенезиса алмазов [2], а также по своим морфологическим и структурным характеристикам [3]. Причины такой уникальности кимберлитов и алмазов остаются невыясненными. Своеобразным ключом для выяснения ростовой истории алмазов являются данные о наличии и распределении по объёму кристаллов структурных дефектов, образующихся в процессе роста и отжига кристаллов. Для восстановления генетической информации из трех эклогитовых ксенолитов трубки Нюрбинская были отобраны алмазы размерного класса –4+2, из которых изготовлены пластины толщиной 0.4–0.6 мм. Кристаллы относятся к I разновидности по Ю. Л. Орлову, визуально бесцветные и имеют единичные минеральные включения. Определена фотолюминесценция (ФЛ) кристаллов, возбужденная азотным лазером ЛГИ-505, и оценено содержание структурных дефектов, выявленных по спектрам ИК-поглощения. Регистрацию спектров проводили методом детального картирования с шагом около 50 мкм и с разрешением 1 $см^{-1}$ на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion 2000 (800 и более точек на площади алмазной пластины).

Пластинка H65. Алмаз имеет ярко-зеленую зональную ФЛ с двумя, расположенными рядом, желто-зелеными фантомами в центре кристалла. Концентрация азота варьирует от 150 до 840 at.ppm с 15–25 % содержанием его в B-форме (рис. 1). Выделяется внутренняя округлая область с содержанием азота около 440 at.ppm, вероятно, соответствующая ранней генерации алмаза. Следом идет вторая зона, представленная двумя кристаллами, сросшимися

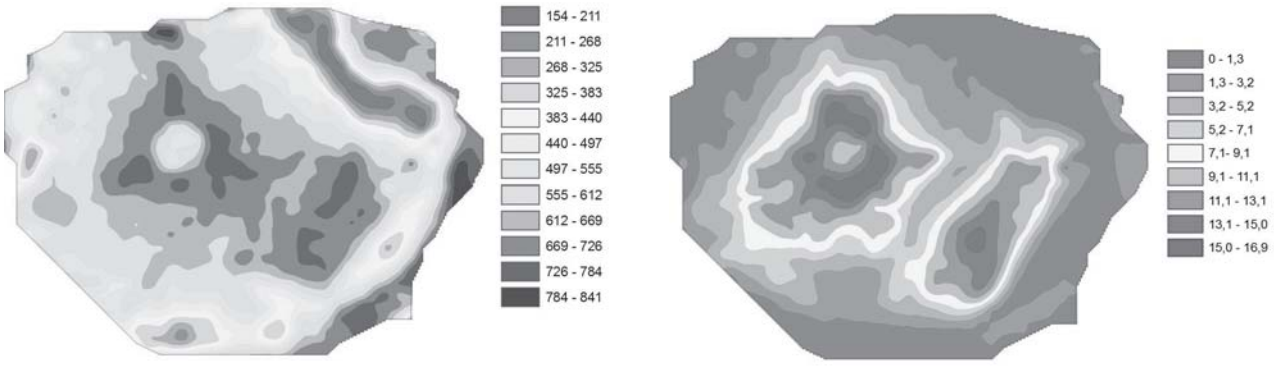


Рис. 1. Распределение примеси азота (суммарный азот (в at. ppm)) и водорода (коэффициент полосы поглощения на 3107 $см^{-1}$ (в $см^{-1}$)) по алмазной пластинке из эклогитового ксенолита (обр. H65)

впоследствии. Концентрация азота здесь в процессе роста меняется от 840 до 150 at.ppm. Эта область резко сменяется третьей зоной с высокими (до 840 at.ppm) концентрациями примеси азота. Скачкообразно от 6 до 0.5 $см^{-1}$, коррелируя с общим содержанием азота, меняется интенсивность полосы B2-дефекта (platelets) – пластинчатых обособлений интерстициальных атомов углерода по {100}, содержащих примесь неструктурного азота [4]. Коэффициент поглощения полосы на 3107 $см^{-1}$, которую связывают с примесью водорода, резко увеличивается до 17 $см^{-1}$ в начале второй зоны, снижаясь затем до исчезновения, и незначительно — в самом начале третьей области (рис. 1).

Пластинка H89. Кристалл имеет ярко-синюю ФЛ со слабым сине-зелеными фантомом в центре. Концентрация азота снижается от центра к периферии с 810 до 130 at.ppm (рис. 2). Доля азота в B1-форме меняется при этом от 30 до 10 % соответственно. Интенсивность полосы B2-дефекта четко коррелирует с общим содержанием азота, изменяясь от 8 до 0.1 $см^{-1}$. При этом максимум полосы смещается с 1377 на 1366 $см^{-1}$. Линия на 3107 $см^{-1}$ максимальна в центре кристалла — около 11 $см^{-1}$, и резко снижается до исчезновения к краю пластинки (рис. 2). Сине-зеленому фантому (по ФЛ) в центре кристалла соответствует область с высокими концентрациями примеси азота и водорода.

Пластинка H1. Алмаз имеет зелёную ФЛ с темно-зелёным фантомом в центре кристалла. По концентрации азота выделяется относительно однородная внутренняя область с очень малым содержанием азота — около 50 at.ppm с 10–20 % в B1-форме, отнесенная к ранней генерации алмаза. Эта область резко меняется следующей зоной с высокими (около 1000 at.ppm) концентрациями основной примеси. Интенсивность полосы B2-дефекта и положение его максимума также резко меняется от 0.5 до 3.5 $см^{-1}$ и с 1360 на 1373 $см^{-1}$ соответственно. Поглощение полосы на 3107 $см^{-1}$ в центральной области не регистрируется, но резко увеличивается до 6 $см^{-1}$ в начале второй зоны, вероятно, соответствующей второй генерации, снижаясь до исчезновения к периферии кристалла (рис. 3).

В результате установлено, что алмазы из эклогитовых ксенолитов трубки Нюрбинская часто зональны и имеют сложную генетическую историю, состоящую из нескольких этапов. Существенное различие в степени агрегации примеси азота в отдельных зонах некоторых кристаллов указывает на различные времена отжига этих областей, исходя из кинетики агрегации азота [5]. Данный факт можно объяснить дискретностью образования алмазов в несколько временных этапов. Общей тенденцией, установленной для выделяемых вероятных генераций, является последовательное уменьшение суммарного содержания азота и его агрегации от центра области к ее краю. Фиксируемое изменение, соответствующее практически единому параметру *Kt* [5], возможно только при некотором повышении температуры в процессе алмазообразования одной зоны. При этом цвет ФЛ областей больше зависит от степени агрегации, чем от концентрации азота. Интересным фактом является резкий скачок концентрации примеси водорода в начале образования каждой новой зоны, соответствующей отдельной генерации. На наш взгляд, эти данные свидетельствуют о смене окислительно-восстановительных условий в ходе кристаллизации алмазов последовательных генераций. Для начальных этапов образования последовательных генераций алмаза, вероятно, характерны восстановительные условия и относительно минимальные температуры.

Для популяции алмазов из кимберлитов трубки Нюрбинская, в целом, типичны высокоазотистые кристаллы алмаза с небольшой степенью агрегации азота, что указывает на большой вклад в совокупность алмазной продукции этой трубки поздних генераций роста алмазов. Ряд фактов свидетельствует в пользу их образования в процессе метасоматоза из флюида или флюид-расплава, что определило типоморфизм алмазов этого коренного

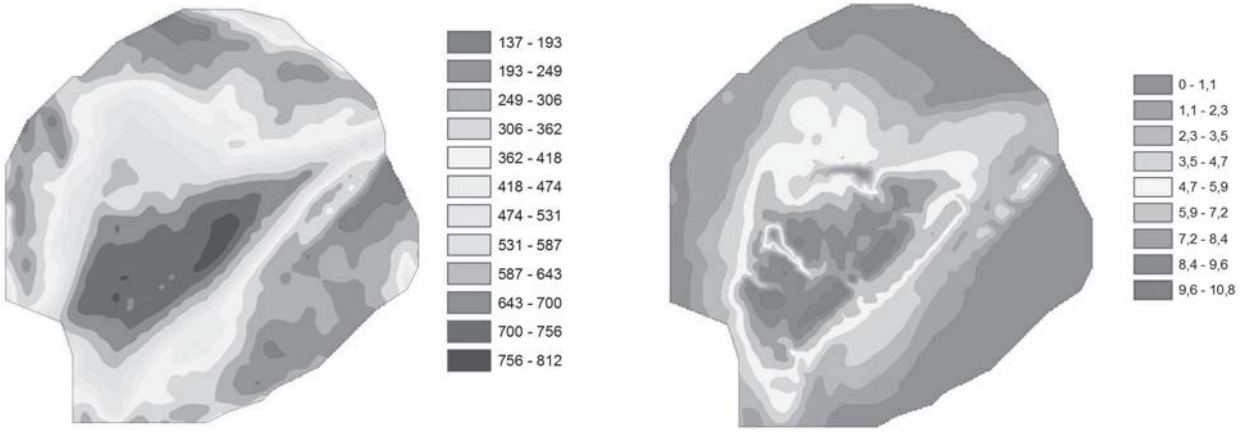


Рис. 2. Распределение примеси азота (в at. ppm) и водорода (в $см^{-1}$) по алмазной пластике из эклогитового ксенолита (обр. H89)

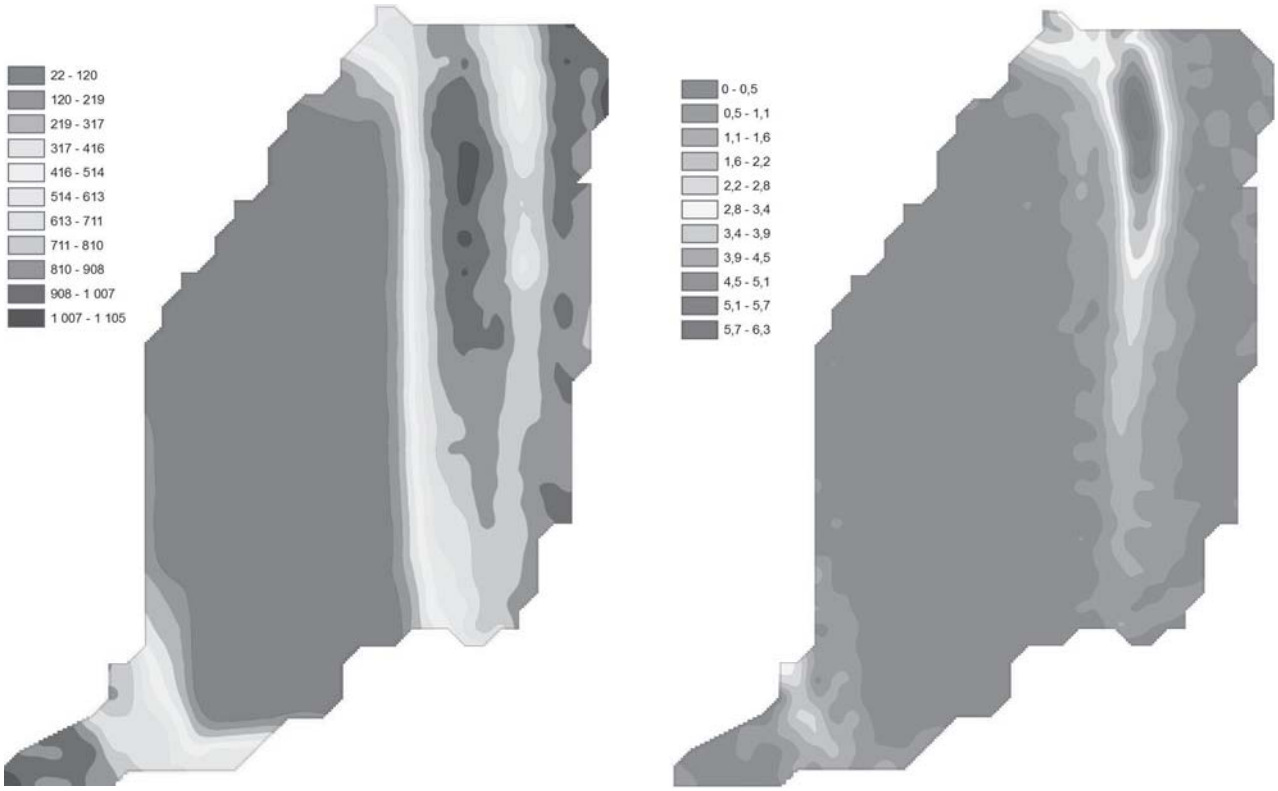


Рис. 3. Распределение примеси азота (в at. ppm) и водорода (в $см^{-1}$) по алмазной пластике из эклогитового ксенолита (обр. Н1)

источника и обусловило его высокую продуктивность.

Литература

1. *Корнилова В. П., Фомин А. С., Зайцев А. И.* Новый тип алмазоносных кимберлитовых пород на Сибирской платформе // Региональная геология и металлогения, 2001. № 13–14. С. 105–117.

2. *Специус З. В., Митюхин С. И., Иванов А. С., Банзерук С. В.* Парагенезис включений в алмазах из трубки Ботуобинская (Накынское поле, Якутия) // Доклады РАН, 2005. Т. 403, № 2. С. 248–252.

3. *Богуш И. Н., Миронов В. П., Митюхин С. И.* Характеристики алмазов Накынского кимберлитового поля по данным спектроскопии // Проблемы алмазной геологии и некоторые пути их решения. Воронеж: изд-во ВГУ, 2001. С. 359–368.

4. Fallon P. J., Brown L. M., Barry J. C., Bruley J. Nitrogen determination and characterization in natural diamond platelets // Phil. Mag., 1995. V. 72, № 1. P. 21–37.

5. *Evans T., Qi Z.* The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamonds // Proc. Roy. Soc. London, 1982. A381. P. 238–242.

Типоморфизм внутренних границ и онтогенез минеральных агрегатов

Р. Л. Бродская, Ю. Б. Марин

ВСЕГЕИ. НМСУ «Горный». Санкт-Петербург. *rimma_brodskaya@vsegei.ru; marin.@minsoc.ru*

И минералы, и, тем более, минеральные агрегаты, образуются, проходя в своем развитии несколько стадий — зарождение, рост и разрушение. Для минеральных индивидов физические и физиографические признаки, позволяющие определить стадию онтогенеза, сформулированы трудами Д. П. Григорьева, Н. П. Юшкина, их учениками и последователями. Для субагрегатов минеральных индивидов (друз, сферолитов и пр.) выполнены онтогенические реставрации А. Г. Жабиным, Ю. Л. Дымковым, В. А. Поповым. Онтогенических, стадиальных, исследований горных пород (особенно магматических) — их принципов и методов, практически не существует.

Минеральный агрегат (в т. ч. горные породы) это поликристаллическая, полиминеральная система, отдельные компоненты которой связаны друг с другом определенными взаимными отношениями. Из системного анализа известно, что структура системы есть системообразующее отношение. О том же говорят и традиционные определения структуры и текстуры минерального агрегата. Конкретизируются эти отношения через частные характеристики. Это — модальный и гранулометрический составы, взаимные и пространственные ориентировки минеральных индивидов, наконец, степень кристалличности (стекловатости) системы в целом. Минеральный агрегат формируется благодаря срастаниям минеральных индивидов друг с другом (или со стеклом).

Минеральные зерна, составляющие агрегат, образуются в термодинамических условиях, отличающихся на разных этапах процесса, поэтому в мономинеральном агрегате можно наблюдать разные генерации одного и того же минерала, в полиминеральной системе последовательно кристаллизующиеся индивиды разных минералов. «Неодновременность» зарождения и роста минеральных индивидов накладывает отпечаток на характер кристаллизации и морфологию минеральных зерен вследствие неодинаковой скорости минералообразования и кристаллизации на разных стадиях ведущего процесса. Границы уже зародившихся минеральных индивидов также растут с неодинаковой скоростью, что определяет возможное изменение их морфологии в процессе роста и функционирования в минерало-петрографической системе. Скорость процесса кристаллизации связана с энергией (ее потоками и их изменениями) системы кристаллизации. Границы образовавшихся кристаллов, сохранившихся в результате обратнонаправленных процессов, аккумулируют некоторое количество энергии, придающее устойчивость минеральным индивидам в изменившихся термодинамических условиях и, опосредованно, отражают энергию локального потенциала роста кристаллических зерен и их срастаний, т. е. — агрегации. Расширив понятие и определения типоморфизма, принятые для минералов, можно согласиться с тем, что внутренние границы минерального агрегата отражают условия его формирования, т. е. являются **типоморфной особенностью** минерального агрегата.

Из постулатов термодинамики необратимых процессов следует, что кинетика кооперативного процесса, объединяющего формирование минерального вещества как химического соединения и рост кристаллического зародыша, как уже говорилось, коррелируют друг с другом. Чем выше скорость формирования вещества, тем большее количество энергии поглощают границы кристалла при своем образовании и росте, тем они энергетически более устойчивы по отношению к обратно направленным процессам (и часто — по отношению к изменившимся термодинамическим условиям). Во всяком случае, такое утверждение логично и справедливо для сохранившихся минеральных индивидов.

По определению, равновесный процесс характеризуется равной скоростью формирования и разрушения продуктов процесса. Отсюда, в результате равновесного процесса горная порода не образуется. Всякий неравновесный процесс характеризуется своей кинетикой, в общем случае — скоростью диссипации энергии. Часть ее рассеивается (диссипирует) вне термодинамической системы, часть поглощается системообразующими процессами внутри системы: минералогенезис, кристаллогенезис, агрегатообразование. В течение диссипации энергии термодинамическая система расплава или раствора в расплаве одновременно с образованием в ней минеральных индивидов, их сростков, субагрегатов эволюционирует и представляет собой гетерогенную систему хотя бы по своему агрегатному состоянию. Тем не менее, это единая система, отдельные части которой связаны между собой параметрами состояния, как экстенсивными, так и интенсивными. Тренд развития системы направлен к достижению равновесия — энергии и сил собственно системы минералообразования и кристаллизации с внешними силами, воздействующими на нее. При

этом внутри минералообразующей и кристаллизующей системы все процессы управляются потоками и производством энтропии, которые также контролируются стремлением к равновесию, локальному между отдельными частями системы, минеральными индивидами и их сростками. Областью локального равновесия или неравновесия становится буферная фаза минеральных индивидов — их границы. Это границы между организованным кристаллическим веществом (минеральными индивидами) и субстратом кристаллизации или матрицей функционирующей системы. Именно эти границы определяют морфологию кристаллов. По мере роста зародышей и сокращением пространства между индивидами, с увеличением влияния области кристаллизации минеральных зерен друг на друга, краевых дислокаций кристаллов, областью взаимного влияния и адаптации сформировавшихся минеральных зерен к внешним энергетическим воздействиям становится граница **срастания** минеральных индивидов. Ее ориентировка относительно кристаллической решетки каждого из минеральных зерен, образующих общую границу, контролируется локальным потенциалом в области сближения индивидов, в области их потенциального и реального срастания. Локальный потенциал функционально связан через соотношение взаимности Онзагера с параметрами состояния системы и другими факторами, отражающими условия и кинетику формирования минеральных агрегатов.

Это — концептуальная модель агрегации и структурирования системы магматической кристаллизации. Нельзя не согласиться с автором монографии, посвященной рассмотрению теории границ и ее практическому приложению в металловедении и материаловедении, заметившему, что привлекательностью и преимуществом феноменологических моделей является их простота и наглядность (Чувильдеев В. Н., 2004). В этой работе делается обзор и анализ теорий и моделей, описывающих структуру равновесных и неравновесных границ в разных веществах. Не все модели и следствия теоретических выкладок могут быть проверены экспериментально даже для техногенных материалов, тем более для природных силикатов и алюмосиликатов, хотя и описаны некоторые эксперименты по перекристаллизации чистых металлов и их сплавов, длившиеся около 400 часов. Но нас занимает скорее обратная задача: как по наблюдаемой картине строения минерального агрегата, по анализу его внутренних границ восстановить основные этапы процесса формирования горной породы, которым соответствуют стадии изменения ее конституции (онтогенический анализ), и, тем самым, выявить типоморфные особенности агрегата.

Для того чтобы увидеть полную или частичную реализацию модели, прочитать типоморфные особенности горной породы необходимо знать, как характеристики термодинамических процессов на разных стадиях эволюции оставляют «отпечатки» в горных породах. Если понимать это, то можно не только фиксировать типоморфизм тех или иных агрегатов, но и по особенностям, «телесным», как говорил Д. П. Григорьев, восстанавливать стадийность их формирования, т. е. расширить понятие типоморфизм до онтогенеза горных пород. К таким «телесным» особенностям минеральных агрегатов относятся, в первую очередь, границы срастания и анатомия минеральных индивидов. Если об анатомии минеральных индивидов говорилось и написано, может быть и недостаточно, но довольно много, то о границах минеральных индивидов в агрегате, о границах их срастания известно очень мало.

Выбор границ срастания минеральных зерен или комплекса внутренних границ минерального агрегата в качестве «ключа» при расшифровке стадиальности развития и преобразования горных пород продиктован ранее высказанными соображениями. Границы срастания минеральных индивидов — буферная зона взаимодействия термодинамических сил и потоков энергии кристаллизующей системы и геологических процессов среды, вмещающей систему минералообразования, т. е. границы срастания минеральных зерен в агрегате — место приложения кооперативных термодинамических (геологических, петрологических, минералогических и кристаллографических) процессов.

Границы минеральных индивидов, как и границы их срастаний, вполне «телесны» и могут быть охарактеризованы количественно. Такими оценками могут служить измеряемые в шлифах геометрические характеристики строения минерального агрегата — плотность внутренних границ ансамбля зерен, удельная поверхность минеральных зерен (пропорциональна суммарной поверхностной энергии зерен в агрегате, поверхностной энергии зерен каждой из выделенных генераций и пр.) Энергия границ срастания может быть выражена и более приближенным к понятию «энергия границ» способом. Ранее обсуждался способ оценки поверхностной энергии границ минеральных индивидов путем расчета атомарной плотности границы в зависимости от ее ориентировки относительно кристаллической структуры минерального индивида. Вполне оправдывает себя как неразрушающий метод количественной характеристики структуры границы, пропорциональный ее поверхностной энергии. Проведенные исследования дунитов и оливинитов, габброидов и метаанортозитов, гранитов и мигматитов показали, что исследование границ срастания минеральных индивидов в агрегате могут служить надежным и дополнительным, самостоятельным признаком перекристаллизации и степени ее завершенности в горной породе.

Резюмируя сказанное, можно заключить, что модели образования горных пород и их структуры, являются основанием для того, чтобы считать внутренние границы минерального агрегата типоморфной особенностью горных пород, а количественная характеристика границ срастания в совокупности с анатомией минеральных индивидов дает реальный ключ к онтогеническому анализу минеральных агрегатов.

Минералогия марганцевых пород Собско-Пайпудынской площади, Полярный Урал

А. И. Брусницын[1], А. Н. Зайцев[1], В. Н. Кулешов[2]
[1] СПбГУ, Санкт-Петербург, *brusspb@yandex.ru;* [2] ГИН РАН, Москва

Проявления марганцевых пород в палеозойских осадочных толщах верхнего течения р. Собь известны уже более 20 лет. Однако сведения об их минералогии до сих пор остаются отрывочными, а условия образования вызывают дискуссию [1–3]. Наши исследования были направлены на восполнение этого пробела.

Изученные объекты расположены к северу от массива Рай-Из на участке, ограниченном руч. Ныр-двуменшор, верховьями р. Собь и железнодорожной веткой Сейда–Лабытнанги. Проявления марганцевых пород приурочены к глубоководным осадкам Лемвинской структурно-формационной зоны, вмещающими являются углеродистые глинисто-кремнистые сланцы няньворгинской свиты (D_3–C_1) [1]. Степень метаморфизма осадочных толщ не превышает уровня зеленосланцевой фации. Марганцевые породы слагают стратиформные залежи с видимыми размерами от 0.02 до ≈ 1.5 м по мощности и первыми десятками метров по простиранию. Крупных и выдержанных по размеру скоплений рудных пластов не обнаружено. Но общая площадь развития марганцевой минерализации достигает десятков квадратных километров.

Марганцевые отложения представляют собой микрозернистые породы тонкослоистой или линзовидно-полосчатой текстуры. По строению они идентичны вмещающим сланцам, с которыми нередко связаны постепенными переходами. В составе марганцевых пород установлено 23 минерала (выделены породообразующие минералы): пирит, **кварц**, гематит, магнетит, ильменит, пирофанит, **родохрозит**, **сидерит**, кутнагорит, **тефроит**, циркон, **спессартин**, **пироксмангит**, фриделит, стильпномелан, мусковит, клинохлор, **шамозит**, альбит, апатит, монацит, ксенотим, Bi–Te фаза. Кроме того, в породах широко развито тонкодисперсное углеродистое вещество, а в родохрозитовой матрице — реликты первичных оксидов марганца, которые не удалось диагностировать до вида. В качестве гипергенных минералов определены вернадит, бернессит и тодорокит.

По соотношению главных минералов среди марганцевых пород выделяются три разновидности, сложенные 1) сидеритом, родохрозитом, шамозитом и кварцем, ± кутнагорит, ± кальцит, ± магнетит, ± пирит; 2) спессартином, родохрозитом и кварцем, ± гематит, ± клинохлор; 3) спессартином, тефроитом, родохрозитом, пироксмангитом и кварцем. Первая разновидность — самая распространенная в изученном районе, две других известны лишь в единичных проявлениях.

Среди породообразующих минералов марганцевых метаосадков наиболее интересны карбонаты. Распределение этих минералов в основной массе пород подчеркивает линзовидное и тонкослоистое строение исходных металлоносных отложений. Вместе с тем морфология выделений карбонатов свидетельствует об их постседиментационном происхождении. Карбонаты представлены изометричными зернами или хорошо ограненными кристаллами ромбоэдрической формы, размером около 50 мкм в поперечнике (рис. 1). Ядра кристаллов, как правило, имеют пойкилитовое строение, содержат многочисленные включения кварца, гематита, хлорита, спессартина и других минералов. Внешние зоны, чаще всего, более однородны, без включений. Встречаются также пелитоморфные и комковатые агрегаты карбонатов.

Химический состав карбонатов характеризуется широкими вариациями содержаний Mn, Fe, Ca и Mg. Выделяются три изоморфные серии (рис. 2): полный ряд родохрозит–сидерит, ограниченный (с разрывом в центральной части) ряд родохрозит–кальцит, ограниченный со стороны марганцевого члена ряд кутнагорит–доломит–анкерит.

Развитие карбонатов подчиняется четким закономерностям. В ассоциации с гематитом образуется только родохрозит. Концентрации железа в таком родохрозите не превышают 4 моль. % $FeCO_3$ и не зависят от общего содержания этого элемента в породе. В ассоциациях, где главным носителем железа является не гематит, а шамозит, установлен весь спектр Mn–Fe карбонатов. Соотношение Mn/Fe в карбонатах здесь прямо коррелирует с концентрацией железа в породах. В составе минералов часто хорошо проявлена зональность. Причем в смежных слоях породы она может быть разнонаправленной. В одних случаях внутренняя часть кристаллов име-

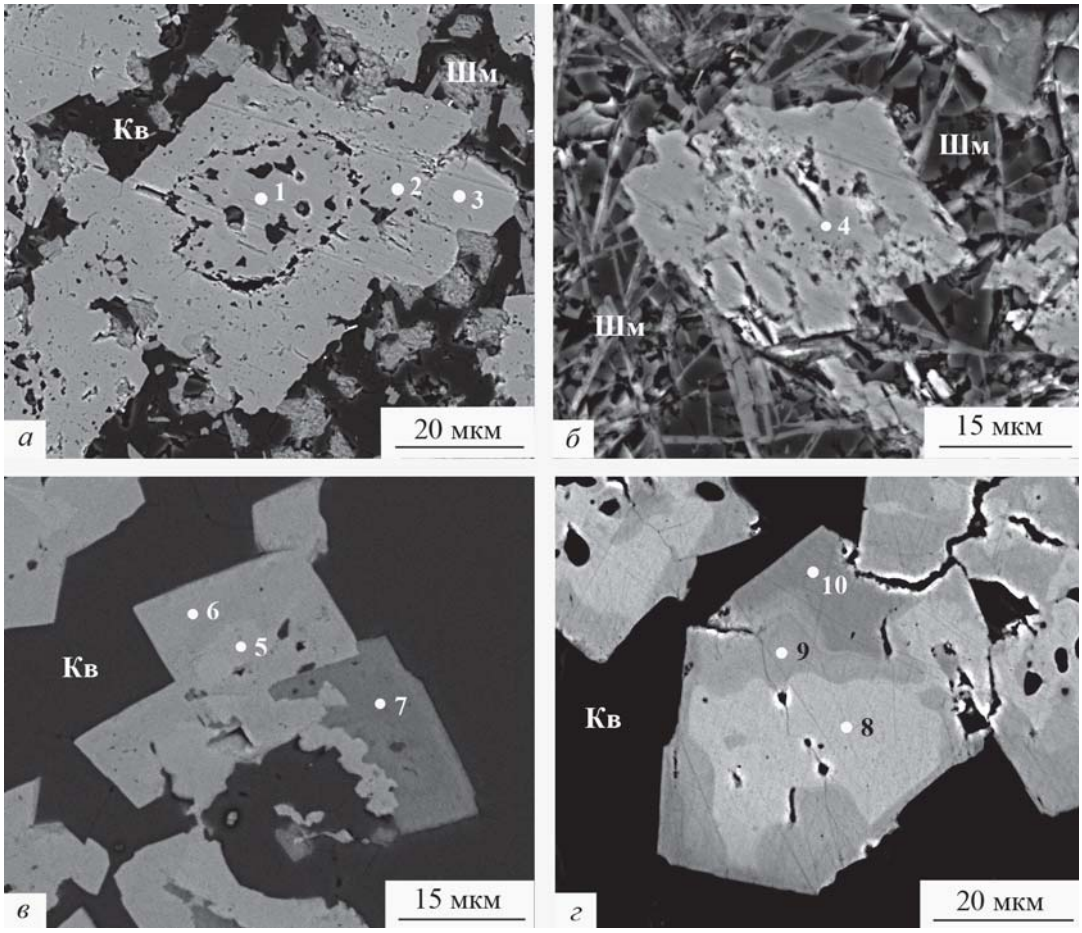


Рис. 1. Морфология выделений карбонатов (серые, различных оттенков) в марганцевых породах Собско-Пайпудынской площади.
Цифрами отмечены участки кристаллов, соответствующие составам:
1 — $(Mn_{0.93}Fe_{0.03}Ca_{0.01}Mg_{0.03})CO_3$; 2 — $(Mn_{0.41}Fe_{0.51}Ca_{0.03}Mg_{0.05})CO_3$; 3 — $(Mn_{0.50}Fe_{0.42}Ca_{0.04}Mg_{0.05})CO_3$; 4 — $(Mn_{0.14}Fe_{0.80}Ca_{0.02}Mg_{0.04})CO_3$; 5 — $(Mn_{0.65}Fe_{0.28}Ca_{0.03}Mg_{0.04})CO_3$; 6 — $(Mn_{0.55}Fe_{0.32}Ca_{0.03}Mg_{0.10})CO_3$; 7 — $Ca_{1.08}(Mn_{0.44}Fe_{0.24}Mg_{0.24})(CO_3)_2$; 8 — $(Mn_{0.90}Fe_{0.02}Ca_{0.03}Mg_{0.05})CO_3$; 9 — $(Mn_{0.81}Fe_{0.03}Ca_{0.06}Mg_{0.10})CO_3$; 10 — $(Mn_{0.73}Fe_{0.06}Ca_{0.06}Mg_{0.15})CO_3$. Ассоциирующие минералы: Кв — кварц, Шм — шамозит

ет существенно марганцевый состав $(Mn_{0.93}Mg_{0.03}Ca_{0.01}Fe_{0.03})CO_3$, а кайма обогащена железом $(Mn_{0.50}Mg_{0.05}Ca_{0.04}Fe_{0.42})CO_3$, в соседних слойках наблюдается обратная картина $(Mn_{0.16}Mg_{0.03}Ca_{0.03}Fe_{0.79})CO_3 \rightarrow (Mn_{0.49}Mg_{0.05}Ca_{0.05}Fe_{0.41})CO_3$. Интересно, что в обоих случаях итоговый состав карбоната практически одинаков с почти равными пропорциями марганца и железа. То есть, на поздних стадиях минералообразования за счет локальной миграции компонентов в поровом растворе существовавшая изначально разница в составе карбонатов отчасти нивелировалась.

Содержания кальция в марганцевых породах обычно составляют всего 0.5–2.0 масс. % CaO. Чаще всего этот элемент входит в состав родохрозита и не образует самостоятельных фаз. Более высокие концентрации кальция в породах (до 9 масс. % CaO) способствуют кристаллизации кальцита или чаще кутнагорита, образующего сингенетические сростки с Mn–Fe карбонатами (рис. 2 *в*). Есть также единичные находки зональных кристаллов доломит-кутнагоритового ряда (ядро → край): $Ca_{1.10}(Mn_{0.31}Mg_{0.42}Fe_{0.17})_{0.90}(CO_3)_2 \rightarrow Ca_{1.10}(Mn_{0.54}Mg_{0.10}Fe_{0.26})_{0.90}(CO_3)_2$. Наличие отмечаемой предыдущими исследователями полной серии доломит-кутнагорит [2, 3] в наших образцах не подтвердилось.

Анатомия карбонатных индивидов свидетельствует о том, что их зональность, как правило, является ростовой. Однако в некоторых случаях можно допустить изменение состава внешних зон кристаллов за счет диффузионного обмена элементами между уже образовавшимися карбонатами и поровыми растворами. В частности, именно такой генезис могут иметь обогащенные магнием (до 15 молью % $MgCO_3$) тонкие каймы некоторых кристаллов родохрозитов (рис. 1 *г*).

Величины $\delta^{13}C_{карб}$ в изученных породах варьируют от –11.9 до –30.4 ‰. Такие цифры типичны для марганцевых карбонатов из месторождений осадочного или гидротермально-осадочного генезиса. Они соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, выделяемой при

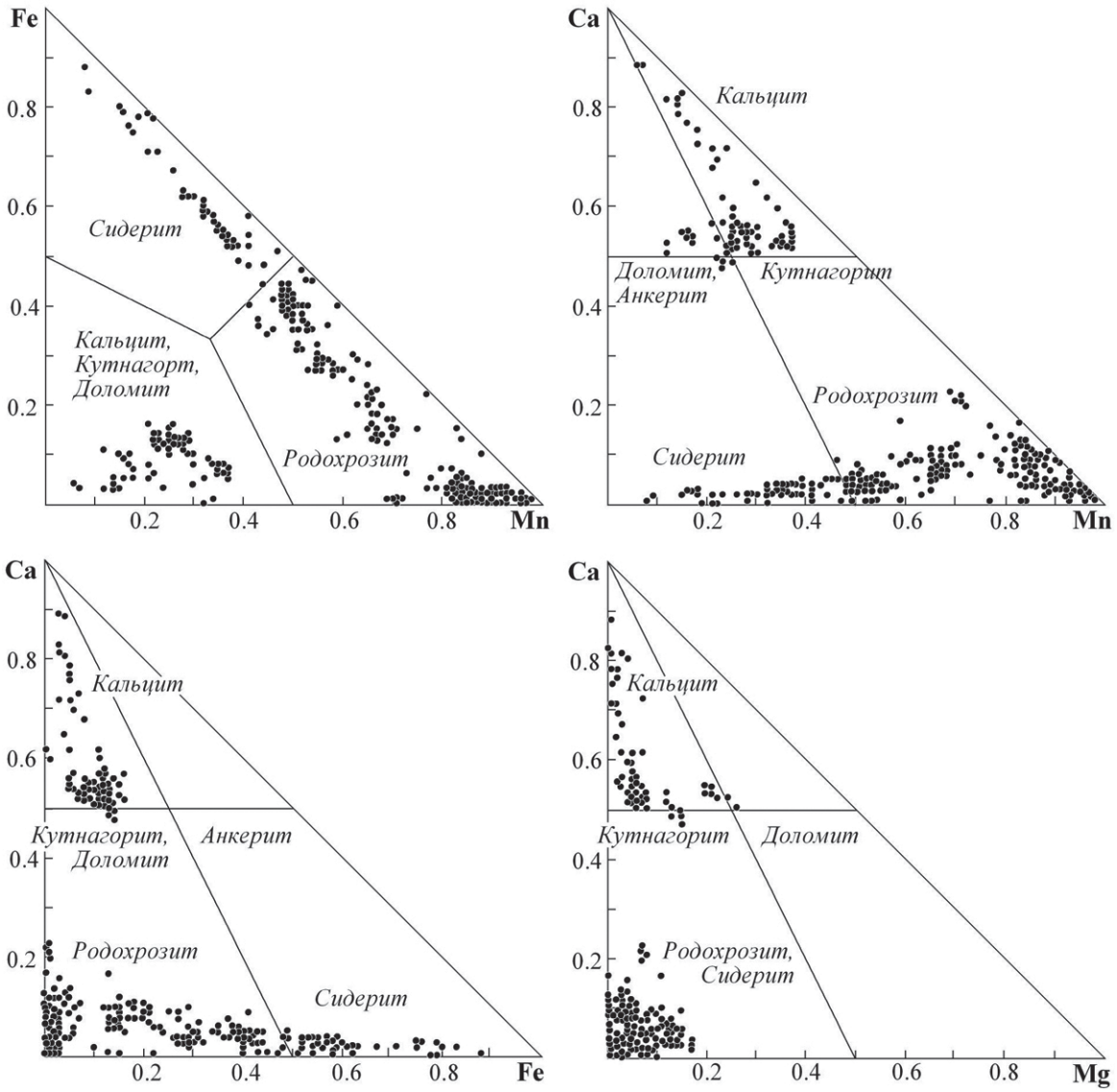


Рис. 2. Соотношение Mn, Fe, Ca и Mg в карбонатах марганцевых пород Собско-Пайпудынской площади. Концентрации элементов даны в единицах на стандартную формулу R_1CO_3

микробном окислении органического вещества в толще осадка на стадии диагенеза или позже, в процессе катагенеза осадочной породы [4].

Полученные материалы показывают, что изученные породы представляют собой слабометаморфизованные металлоносные осадки. Накопление железа и марганца происходило сингенетично с формированием терригенно-кремнистых отложений. Текстуры пород в деталях сохраняют все особенности строения исходных осадков и не несут признаков наложенных гидротермально-метасоматических процессов с перемещением больших масс вещества в пределах крупных блоков осадочных толщ. Поэтому латеритно-инфильтрационная модель [2, 3] нам представляется не достаточно обоснованной.

Источники металлов могли быть разными: гидротермальные растворы различной природы, иловые диагенетические воды, морская вода, речной сток и др. Имеющиеся данные не позволяют сейчас отдать предпочтение какому-либо одному из них. Однако, независимо от этого, очевидно, что накопления марганца и углеродистых отложений были взаимосвязаны, как это имеет место, например, во впадинах Балтийского моря [5–7]. Скорее всего, концентрирование железа и марганца происходило в два этапа. Сначала эти элементы аккумулировались в растворенном виде в лишенных свободного кислорода водах впадин морского дна. В этой же обстановке происходило формирование углеродистых осадков. Затем, в периоды прекращения стагнации, растворенные в морской воде железо и марганец, переходили в осадок.

Изначально железо и марганец накапливались в оксидной форме. Направленность последующих процессов контролировалась содержанием в осадке органического вещества (ОВ). Реакции взаимодействия минералов марганца и железа с ОВ хоро-

шо изучены [8]. При относительно небольшом количестве ОВ оно расходуется на восстановление марганца и образование диагенетического родохрозита; железо при этом сохраняется в оксидной форме. Повышение температур и удаление из системы углекислоты в дальнейшем способствуют образованию в таких породах силикатов марганца. Если же ОВ было в избытке, то после кристаллизации родохрозита появляется возможность для восстановления железа с образованием диа- и/или катагенетического сидерита. В этих условиях состав карбонатов зависел от соотношения Mn/Fe в породе. Одновременно высокая фугитивность углекислоты препятствует образованию здесь Mn–Fe силикатов.

В целом, по условиям залегания и составу изученные породы близки к марганцевоносным отложениям черносланцевых толщ других регионов мира [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-05-00584а и 12-05-00308).

Литература

1. *Брехунов А. М., Островский Л. Я., Показаньев В. Н., Ильюшенков А. Я.* Марганцевоносность вулканогенно-осадочных и осадочных толщ Полярного Урала // Полярный Урал — стратегия освоения. Труды 2-ой Полярно-Уральской научно-практической конференции. Тюмень-Салехард, 2004. С. 57–67.

2. *Силаев В. И., Котова Е. Н.* Омарганцованные доломиты как пример эпигенетического марганцевого оруденения // Литосфера, 2005. № 1. С. 109–127.

3. *Силаев В. И.* Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Екатеринбург: ИГ КНЦ УрО РАН, 2008. 385 с.

4. *Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 285 p.

5. *Емельянов Е. М.* Железо-марганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые, 2011. № 3. С. 227–248.

6. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 271 с.

7. *Huckriede H., Meischner D.* Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // Geochimica at Cosmochimica Acta, 1996. Vo. 60. P. 1399–1413.

8. *Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, 2007. 425 p.

Люминесценция кварца пегматитоносных гранитоидов гранит-лейкогранитовой формации с граносиенитами Западной Монголии

О. В. Бухарова

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

В Томском государственном университете на протяжении более 25 лет активно проводятся исследования в области люминесценции минералов, в том числе и кварца. Работы Н. Н. Борозновской [1], Т. С. Небера [2] показали эффективность использования люминесценции породообразующих минералов для решения широкого круга вопросов касающихся разработки прогнозно-поисковых критериев, определения генезиса минералов, металлогенической специализации объектов и др.

В данной работе будут изложены результаты исследований люминесцентных характеристик кварца ошкинской и ачитнурской гранитных интрузий, продуцирующих хрусталеносные (малоглубинные) пегматиты, первая, из выше упомянутых, имеет промышленный масштаб оруденение, вторая — характеризуется убогой минерализацией.

Хрусталеносные массивы находятся на территории Западной Монголии в пределах каледонских (Ачитнурский массив (D_{2-3})) и герцинских (Ошкинский массив (C_2)) покровно-складчатых структур. Ачитнурский массив (S~1600 км^2) размещен в антиклинальной части Хархиринской структурной зоны, заключен между разломами широтного, северо-западного, северо-восточного и меридианального простирания, что придает очертаниям плутона зигзагообразные формы. В строении массива участвуют преимущественно грубо-крупнозернистые порфировидные двуполевошпатовые лейкократовые граниты, переходящие в средне-мелкозернистые разности аляскитов (таблица). Ограниченное распространение имеет вторая фаза комплекса, которая представлена равномернозернистыми среднемелкозернистыми аляскитовыми лейкогранитами и аляскитами. Среди пород первой фазы картируется множество жильных тел, которые являются субфациальными гранитами I фазы. Это мелко-среднезернистые лейкограниты часто с порфировидными выделениями дымчатого гороховидного кварца.

Ошкинская гранитная интрузия (S~300–350 км^2) занимает ядерную часть одноименной антиклинали в составе Барунхурайской зоны. В строении

Петрографическая характеристика пегматитоносных гранитоидов Ошкинского и Ачитнурского массивов

Массив	Фаза комплекса	Состав гранитоидов	Структура гранитоидов	Акцессорные минералы	Вторичные минералы
Ошкинский	I фаза крупнозернистых слабо порфировидных серых и мелко-среднезернистых серовато-розовых до кирпично-красных гранитов	КПШ 50–55 до 60 %, Pl $_{№ 33\ 16}$ 15–30 до 5–10%, Q 20–25 до 35–40 %, Bi 8 — 1 % Hb 3–5 %	Гипидиоморфнозернистая, гранитовая, порфировидная, пойкилитовая, микропегматитовая, мирмекитовая.	Апатит Циркон Сфен Магнетит Рутил	Хлорит Серицит Эпидот Мусковит Кальцит
	II фаза мелко-среднезернистых серо-розовых гранитов	КПШ до 60%, Pl $_{№ 10–14}$ 15–5%, Q 30–35%, Bi 2 — 1%	Гипидиоморфнозернистая, гранитовая, сериальная, пойкилитовая, гранулитовая, микропегматитовая, мирмекитовая.	Апатит Циркон Сфен	Серицит Хлорит Эпидот Кальцит
	Жильная субфация I фазы среднезернистых до мелкозернистых серовато-розовых гранитов	КПШ 50–60 %, Pl $_{№ 9–14}$ 10–20 %, Q 40–45 %, Bi 1 %	Гипидиоморфнозернистая, микропегматитовая, пойкилитовая, мирмекитовая.	Апатит Циркон Сфен Ортит	Серицит Хлорит Эпидот
Ачитнурский	I фаза средне-крупнозернистых слабо порфировидных серовато-розоватых гранитов	КПШ 35-50 %, Pl $_{№20-15}$ 30-20 %, Q 25–30 %, Bi 3–4 %	Гипидиоморфнозернистая, порфировидная, гранитовая, пойкилитовая, гранулитовая, дробления.	Сфен Циркон Апатит Магнетит	Эпидот Серицит Хлорит Альбит
	II фаза средне-мелкозернистых розовато-серых гранитов	КПШ 60–65 %, Pl $_{№ 10–18}$ 5 %, Q 30–25 %, Bi 2–3 %	Гипидиоморфнозернистая, гранулитовая, пойкилитовая, микропегматитовая, порфировидная.	Апатит Циркон, Сфен	Хлорит Серицит Эпидот Лейкоксен
	Жильная субфация I фазы мелко-тонкозернистых бледно-розовых, серых, красных гранитов	КПШ 55–60 %, Pl $_{№ 8–10}$ 10–12 %, Q 25–30 %, Bi ед. зерна	Гипидиоморфнозернистая, порфировидная, аплитовая, микропегматитовая.	Циркон Флюорит	Хлорит Серицит Альбит

Примечание. Сокращения в таблице: КПШ — калиевый полевой шпат; Pl — плагиоклаз; Q — кварц; Bi — биотит; Hb — роговая обманка.

массива участвуют 2 основные фазы и жильная субфация I фазы (см. таблицу). Первая главная фаза ошкинского комплекса развита очень широко. Основную площадь массива слагают серовато-розовые вплоть до кирпично-красных среднезернистые биотитовые граниты. Вторая фаза гранитоидов представлена мелко-среднезернистыми лейкогранитами. Граниты жильной субфации I фазы комплекса — это среднезернистые пегматоидные граниты.

Петрографические черты строения гранитоидов двух массивов схожие, особенно это ярко проявлено для первых ранних фаз.

Кварц гранитоидов подвергался термическому и рентгеновскому воздействию. Были получены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) в диапазоне от 300 до 850 нм, термолюминесценции (ТЛ) в интервале температур 100–400 °С. Характер кривых изменялся, отражая присутствие и концентрацию соответствующих центров люминесценции характерных для кварца [3]: SiO_4^{3-} (390–400 нм); AlO_4^{4-}/Na^+ (420–430 нм); AlO_4^{4-}/Li^+ (480-490 нм); Mn^{2+} (570–590 нм); Fe^{3+} (700–710 нм), а также однозначно неинтерпретируемые полосы в области 370 и 620 нм (собственные дефекты О-типа). Для уточнения природы полос и люминесцентных характеристик кварца спектры РЛ снимались в нескольких режимах: спектры РЛ исходных образцов, спектры РЛ образцов после прокаливания до 400 °С (РЛ-2) и спектры РЛ после повторной рентгенизации.

Анализ полученных данных показал, что характерной особенностью ТЛ кварца пород I фазы и кварца порфиров субфациальных ачитнурских гранитоидов является наличие двух хорошо разрешаемых пиков с максимумами 235 и 290 °С, которые обычно связываются с Ge-центрами [4]. Спектр ТЛ ксеноморфного кварца матрицы мелкозернистых гранитов дополнительной фазы имеет один широкий максимум в области 240–270° С. Спектры РЛ кварца отличаются довольно интенсивным свечением в области 700–710 нм, что обычно связывается с присутствием Fe^{3+} в структуре минерала. Интенсивность пика свечения заметно уменьшается в кварце крупнозернистых гранитов I фазы к мелкозернистым жильным субфациальным гранитоидам. Фик-

сируется также изменение интенсивности полосы 620 нм. Прокаливание образцов вызывает резкое усиление свечения в УФ области (370 нм), что является одной из характерных типоморфных особенностей спектров РЛ кварца Ачитнурского массива [2].

Особенностью спектров РЛ кварца Ошкинского массива является присутствие четко выраженных полос в областях 420–430 нм (AlO_4^{4-}/Na^+), 620 нм, реже 570–590 нм (Mn^{2+}) и 700–710 нм. Типоморфизм проявляется в смещении полосы из области 420–430 нм в низковолновую область (350–370 нм) при повторной рентгенизации образцов. Для кварца из гранитоидов I фазы характерно присутствие выраженной полосы 570–590 нм, связываемую со структурным Mn^{2+}. Эта полоса пропадает в спектрах кварца поздних генераций. Характер изменения вида кривых РЛ до прокаливания и после указывает на низкие содержания примесей в кварце ошкинских гранитов. Кривые ТЛ имеют один очень широкий максимум. Для кварца гранитоидов первой фазы он приходится на интервал 200–240 °С и показывает повышенные значения интенсивности, кварц жильной серии гранитоидов и II фазы реагирует на внешнее воздействие свечением в интервале 210–280 °С, при этом интенсивность свечения снижается в 2 раза (для образцов II фазы). Известно, что низкотемпературная люминесценция связана с примесными ионами (Al, Na, Li, Ge).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что люминесцентные характеристики породообразующего кварца изученных гранитов индивидуальны. Тем не менее, была зафиксирована одна особенность изменения спектров люминесценции, связанных с появлением полосы свечения в области 350–370 нм после повторного воздействия на исследуемый материал. Появление этой полосы связывают с «влиянием окислительного потенциала на УФ люминесценцию» [1]. По данным автора, полученным при исследовании типоморфизма слюд ошкинских и ачитнурских гранитоидов, фугитивность кислорода среды минералообразования была высокая. Присутствие же других центров люминесценции, вероятно, фиксируют геохимическое различие в исходных магмах генерирующих гранитоиды и показывает отличие в масштабах хрусталеносной минерализации.

Литература

1. *Борозновская Н. Н., Быдтаева Н. Г.* Роль собственной люминесценции при оценке качества кварцевого сырья // Геммология. Сборник статей. Томск: ЦНТИ, 2004. С. 58–65.

2. *Коноваленко С. И., Небера Т. С.* Типоморфизм кварца гранитов разных формаций западной части Монгольского Алтая // Кремнезем: Материалы Международного семинара. 21–24 июня, 2004 г., Сыктывкар. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 94–95.

3. *Горобец Б. Г.* Спектры люминесценции минералов. М.: МИН ГЕО СССР, 1981. 153 с.

4. *Погорелов Ю. Л. Машковцев Р. И., Таращан А. Н.* Роль некоторых парамагнитных дефектов в процессах термовысвечивания природного кварца // ЖПС. Т. XXXIV. Вып. 6. С. 1084–1087.

Сравнительная спектроскопия алмазов из попигайского кратера и якутитов

Е. А. Васильев[1], В. А. Петровский[2], В. И Силаев[2], А. В. Козлов[1], Г. И.Шафрановский[3], А. Л. Земнухов[3], Б. С. Помазанский[4]

[1] Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург;
[2] ИГ Коми НЦ РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*
[3] ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург
[3] ОАО «Алмазы Анабары», Якутск
[4] НИГП АК «АЛРОСА» (ОАО), Мирный

Большинство исследователей в настоящее время склоняются к идее об импактном происхождении якутитов — алмазов XI разновидности [1], считая их коренным источником Попигайский метеоритный кратер. Не исключено, что сравнительное спектроскопическое исследование попигайских алмазов и якутитов даст возможность глубже понять условия и механизм образования этих форм природных мартенситных алмазов, характеризующихся значительной и широко варьирующей примесью лонсдейлита.

Исследование проводилось методами спектроскопии поглощения в инфракрасном диапазоне (ИКС), комбинационного рассеяния (КРС) и люминесцентной спектроскопии. Образцы *якутитов* были представлены темноцветными непрозрачными частицами неправильной формы с ксеноминеральными пленками на поверхности. Из части образцов методом лазерной резки изготовлены пластины, использованные впоследствии без полировки и травления поверхности. Пластинки оказались окрашенными в коричневый цвет, местами прозрач-

ными, с множеством черных включений. Для исследования были использованы 30 образцов *якутитов,* отобранных из современных речных отложений в Прианабарском районе Сибирской платформы и пять наиболее прозрачных образцов *попигайских алмазов* из коллекции ВСЕГЕИ.

Спектры ИК поглощения регистрировали на спектрометре Vertex 70 с ИК-микроскопом Hyperion1000 с разрешением 2 $см^{-1}$ в диапазоне 600–7000 $см^{-1}$ при усреднении от 32 до 200 сканов в зависимости от формы и прозрачности образца. Спектры КРС регистрировали у образцов, которые исследовались методом ИКС. При этом использовался спектрометр Renishaw inVia с разрешением 1.6 $см^{-1}$, источником излучения послужил лазер 785 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены на спектрометре Fluorolog FL-3 Joben Ivon (Horiba) при возбуждении ксеноновой лампой (500 Вт) и при комнатной температуре. Часть образцов исследовали так же и при температуре –196 °С.

В спектрах ИКС, полученных от якутитов (рис. 1), в однофононной области выделяются полосы с максимумами при 1100, 1210 $см^{-1}$, плечом в районе 1340 $см^{-1}$, а так же широкая полоса с максимумом около 670 $см^{-1}$. В спектрах большинства образцов присутствуют полосы поглощения при 2330–2660 $см^{-1}$, обусловленные включениями CO_2. Спектр в двухфононной области 1500–2660 $см^{-1}$ (колебания кристаллической решетки) примечателен диффузностью полос, сглаженностью их вершин, причем в некоторых спектрах полосы с максимумами при 1975, 2030 вообще не разрешились. В области 2600–2700 $см^{-1}$ отмечается плавное снижение интенсивности поглощения, а не резкий минимум при 2667 $см^{-1}$, как это бывает в случае монокристальных алмазов. В спектрах некоторых образцов якутитов присутствует полоса поглощения в диапазоне 1600–1700 $см^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям молекул воды. Для некоторых образцов обнаружено смещение максимума полосы деформационных колебаний H_2O до 1630 $см^{-1}$, что может быть объяснено значительным внутренним давлением воды во флюидных включениях [2]. Кроме уже отмеченных полос, в ИК-спектрах якутитов наблюдается широкая полоса в диапазоне 3100–3620 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ОН-групп, а также полосы с максимумами при 3616 и 3693 $см^{-1}$, которые можно приписать гидрослюдистым пленкам на поверхности частиц якутита. В спектрах некоторых образцов присутствуют полосы с максимумом при 1260, 800, 870, 640 $см^{-1}$, соответствующие силикатам и карбонатам в микровключениях. Полосы ИК-поглощения на азотных дефектах С, А и В1 не проявились.

Основная особенность спектров ИКС якутитов состоит в явном несовершенстве картины двухфононного поглощения вследствие уширения и снижения интенсивности соответствующих полос. Такое искажение спектров отражает локальное снижение симметрии, что проявляется еще и в дополнительном однофононном поглощении в области 900–1500 $см^{-1}$. Ничего подобного у других разновидностей монокристальных и поликристаллических разновидностей природных алмазов не наблюдается даже при предельных концентрациях как примесных (азот), так и собственных (радиационных) дефектов. В КР-спектрах, полученных для некоторых образцов якутитов выявляется узкая алмазная линия при 1332 $см^{-1}$, сочетающаяся с двумя менее интенсивными линиями при 1376 и 1418 $см^{-1}$, которые можно приписать микроминеральным примесям. При возбуждении излучением с λ = 350–360 нм на поверхности образцов якутитов наблюдается однородная фотолюминесценция, в основном оранжевая. Свежие срезы образцов в тех же условиях не люминесцируют. При возбуждении

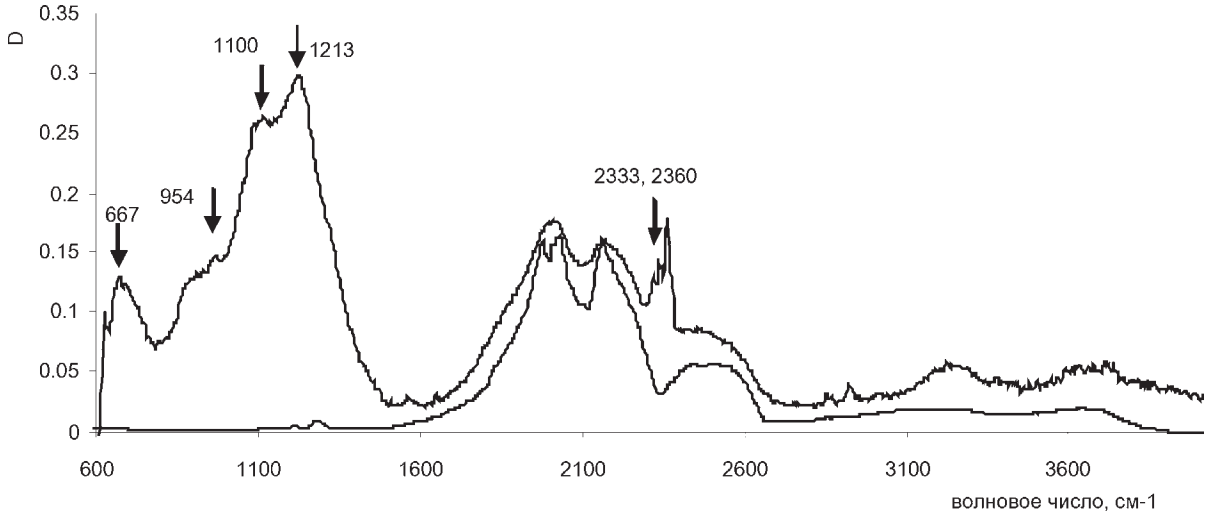


Рис. 1. Типичный спектр ИК-поглощения в образцах якутитов. Для сравнения приведен спектр беспримесного монокристального алмаза

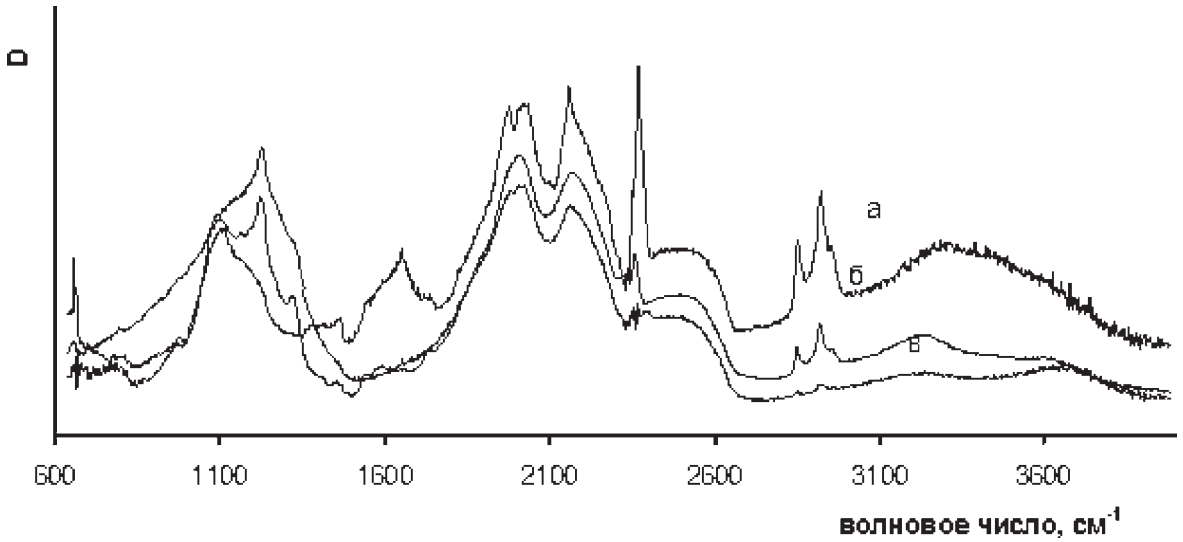


Рис. 2. Спектр ИК-поглощения импактных алмазов П1 (а), П3 (б), П5 (в)

излучением $\lambda = 430$ нм в спектре ФЛ проявляется широкая бесструктурная полоса с максимумом около 550 нм и слабые полосы с максимумами при 700 и 720 нм.

Спектры ИКС образцов попигайских алмазов аналогичны спектрам якутитов. В однофононной области присутствуют полосы с максимумами при 1100, 1220, 1340 $см^{-1}$, а для некоторых образцах еще и при 657, 975 $см^{-1}$. В двухфононной области так же отмечается размытие пиков при 1974, 2020, 2160 $см^{-1}$. Степень изменения спектров относительно монокристаллических алмазов варьируется от почти незаметного у образца П1, вплоть до полного слияния пиков 1974, 2020 $см^{-1}$ у образцов П2 и П3. В спектрах КРС попигайских алмазов регистрируется полоса 1332 $см^{-1}$ на фоне сильной люминесценции. Алмазная линия 1332 $см^{-1}$ наиболее интенсивно проявилась в КР-спектре для образца П1, для которого получен и относительно наиболее выраженный спектр ИК-поглощения в алмазной фазе. Для образца П-3, напротив, отмечаются как самый вырожденный спектр ИК-поглощения, так и едва заметная на фоне люминесценции алмазная линия (рис. 2).

При аналогичных условиях съемки отношение интенсивности линии 1332 $см^{-1}$ к фону (интенсивности люминесценции) изменяется от 12 в случае образца П-1 до 0.05 в случае образца П-3. Спектр фотолюминесценции попигайских алмазов аналогичен спектру якутитов (рис. 3). При возбуждении излучением $\lambda = 430$ нм в спектре ФЛ наблюдаются полосы с максимумами при 700 и 720 нм, а также широкая бесструктурная полоса с максимумом около 550 нм. При изменении диапазона возбуждения, в спектре при комнатной температуре выделяются полосы ФЛ с максимумами около 546, 584, 610, 623, 670 нм.

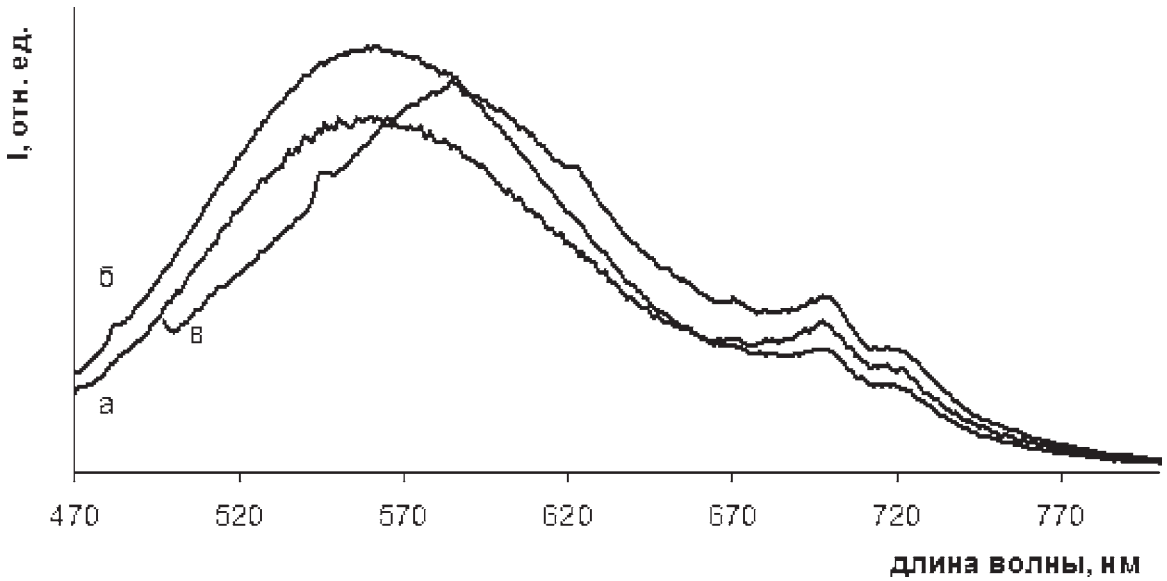


Рис. 3. Спектры ФЛ якутита № 24(а) при возбуждении $\lambda в = 430$ нм; импактного алмаза П3 при $\lambda в = 440$ нм (б) и $\lambda в = 470$ нм (в)

Таким образом, проведенные исследования выявили одинаковые особенности спектров ИКС, КРС и ФЛ, полученных от якутитов и попигайских алмазов, что может быть объяснено принципиальной тождественностью мартенситного механизма их образования [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке АК «АЛРОСА» (ОАО) (договор НИР № 10/2011) и проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-1026.

Литература

1. *Орлов Ю. Л., Каминский Ф. В.* Карбонадо с лонсдейлитом — новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза // Доклады АН СССР, 1981. Т. 256. № 2. С. 469–461

2. *Navon O., Hutcheon I. D., Rossman G. R., Wasseburg G. J.* O.Mantle-derived fluids in diamond microinclusions// Nature. 1998. V. 335. P. 784–789.

3. *Петровский В. А., Сухарев А. Е., Филоненко В. П.* Кристаллогенезис в неоднородных средах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 274 с.

Первая находка талькусита на Приполярном Урале (Сертыньинский комплекс)

И. И. Голубева, В. Н. Филиппов

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *iigolubeva@geo.komisc.ru*

Сертыньинский комплекс (р. Сертынья) расположен в области развития серпентинитового меланжа, трассирующего подошву главного Уральского надвига. Он представлен трубчатым телом с диаметром около 50 м, которое выполнено флюидизатно-эксплозивными образованиями базальтового состава и обломками серпентинитов. В коре выветривания обнаружены апатит, моноклинный пироксен, ильменит, магнетит, золото, хромшпинелид, графит, самородная медь, муассанит и алмазы [2, 4].

Изученные нами породы Сертыньинского комплекса внешне имеют темно-серую окраску, плотное строение, скрытокристаллическую структуру с едва уловимой флюидальной текстурой, выраженной в линзовидно-струйчатом распределении минералов с разными оттенками серого цвета. Предыдущие исследователи, данные породы называют базальтоидами.

При микроскопическом изучении, обнаруживается, что порода сложена в основном бесцветной слюдой (40–55%) по химическому составу отвечающей ферраселадониту (табл. 1). Мелкие чешуйки минерала ориентированы в одном направлении, обуславливая лепидобластовую структуру и флюидальную струйчатую текстуру. В чешуйчатом агрегате слюды отмечается хлорит в количестве 20 %. При микрозондовом исследовании в изучаемых образцах обнаружены зерна пироксена, с типичной структурой дробления «in situ», характерной структурой микровзрыва для эксплозивных образований (рис. 1а). По химическому составу пироксен относится к салиту (табл. 2) и, видимо, является единственным первичным минералом данных магматитов.

К вторичным минералам, помимо слюды и хлорита, относятся алланит (рис. 1, в), титанит, гроссуляр и везувиан. Количество титанита в породе достигает 8 %, он, как правило, представлен мелкозернистым агрегатом, который при воздействии флюидизатно-эксплозивных процессов приобретает форму клочковидных обрывков с признаками пластичных деформаций, растаскиваемых вдоль флюидальности (рис. 1, б). Гроссуляр в породе образует тонкозернистый агрегат в виде скоплений, имеющих форму остроугольных рассыпающихся обломков, ориентированных длинной осью согласно флюидному течению. В других случаях гранат развивается в виде цепочек, подчеркивающих флюидальные текстуры слюдистого агрегата. Его количество в породе колеблется от 1 до 30 %. За счет перекристаллизации в слюдистом агрегате одиночные кристаллики заметно укрупняются и могут дости-

Таблица 1

Данные микрозондового анализа слюды флюидизатно-эксплозивных пород Сертыньинского комплекса, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO_2	28.56	29.33	29.91	31.40	31.40	28.16
TiO_2	–	0.33	0.42	–	–	0.49
Al_2O_3	11.36	10.64	10.8	13.54	13.54	10.08
Cr_2O_3	–	0.33	–	–	–	–
FeO*	28.05	26.01	26.27	23.11	23.11	26.46
MgO	5.73	5.98	5.69	7.24	7.24	5.98
MnO	0.57	0.41	–	–	–	0.52
K_2O	8.27	8.74	8.78	7.18	7.18	1.14
Na_2O	–	–	–	–	–	3.95

Эмпирические формулы: 1 — $K_{1.03}$ $(Mg_{0.84}$ $Fe_{2.04}$ $Mn_{0.05}$ $Al_{0.08})_{3.01}$ $[Al_{1.22}$ $Si_{2.78}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 2 — $K_{1.1}$ $(Mg_{0.88}$ $Fe_{1.92}$ $Mn_{0.03}$ $Ti_{0.02}$ $Cr_{0.03}$ $Al_{0.11})_{2.99}$ $[Al_{1.12}$ $Si_{2.88}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 3 — $K_{1.1}$ $(Mg_{0.84}$ $Fe_{1.94}Ti_{0.03}$ $Al_{0.19})_3$ $[Al_{1.09}$ $Si_{2.91}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 4 — $K_{0.85}$ $(Mg_{1.01}Fe_{1.61}Al_{0.39})_{3.01}$ $[Al_{1.09}$ $Si_{2.91}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 5 — $K_{1.1}$ $(Mg_{0.84}Fe_{2.04}Ti_{0.03}Al_{0.19})_3$ $[Al_{1.09}$ $Si_{2.91}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 6 — $K_{1.26}$ $(Mg_{0.92}$ $Fe_{1.68}$ $Al_{0.4})_3$ $[Al_{0.91}$ $Si_{3.09}$ $O_{10}]$ $(OH)_2$; 7 — $(Na_{0.77}$ $K_{0.7})(Mg_{1.0}$ $Mn_{0.03}$ $Fe_{2.01}$ $Ti_{0.04}$ $Al_{0.05})_{3.01}$ $[Al_{0.69}Si_{3.31}O_{10}]$ $(OH)_2$

Таблица 2

Данные микрозондового анализа пироксена Сертыньинского комплекса, мас. %

Компонент	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO^*	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3
1	42.74	0.39	2.51	7.27	18.99	9.44	0.44	0.36
2	43.23	0.43	2.74	7.2	19.18	9.16	–	0.36

Эмпирические формулы: $Ca_{0.93}(Mg_{0.64}Fe^{+2}_{0.28}Cr_{0.01}Al_{0.09})_{1.02}(Si_{1.96}Ti_{0.01}Al_{0.14})_{2.11}O_6$ $Ca_{0.93}(Mg_{0.62}Fe^{+2}_{0.27}Cr_{0.01}Al_{0.11})_{1.11}(Si_{1.97}Ti_{0.01}Al_{0.15})_{2.12}O_6$

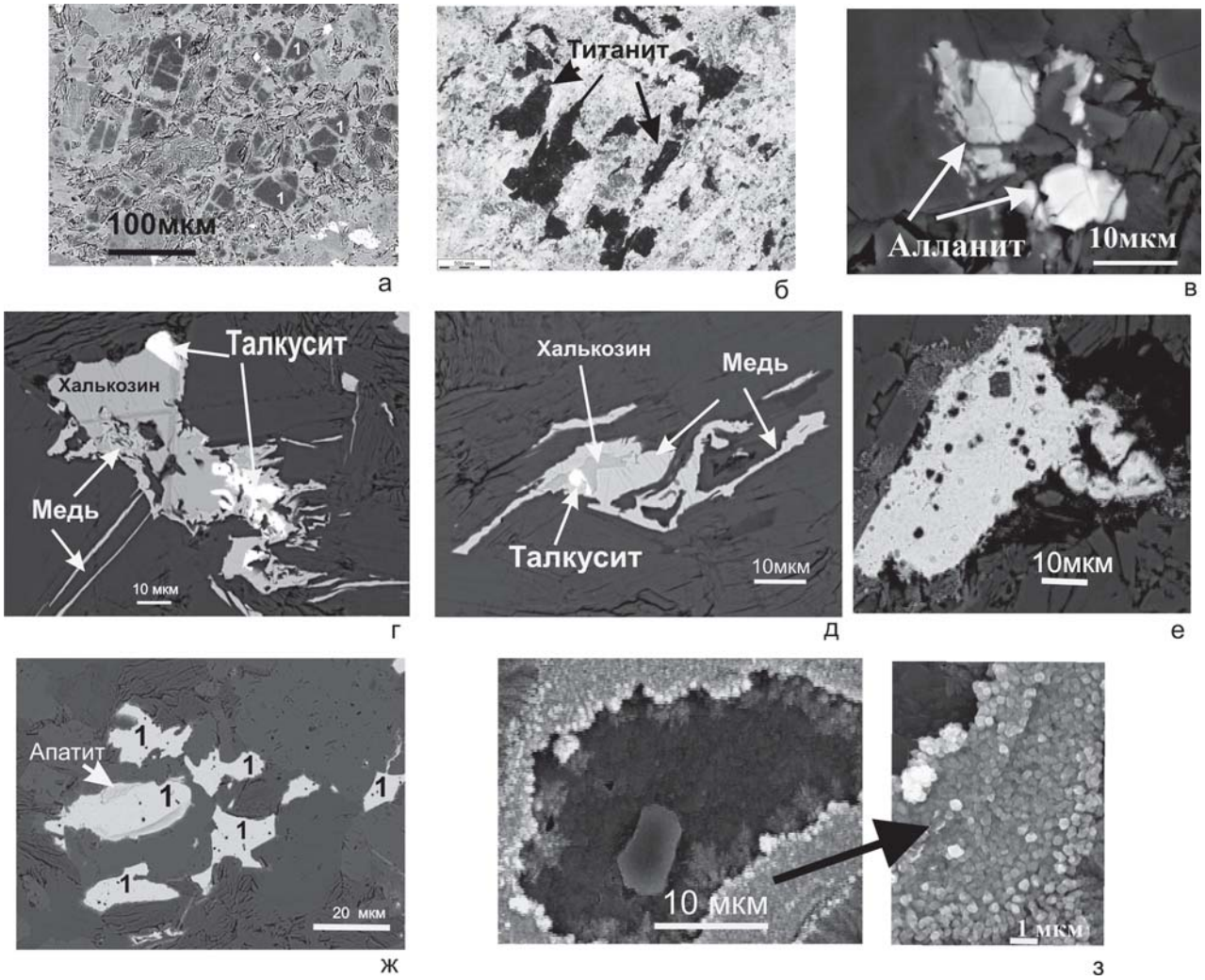


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения породообразующих и рудных минералов флюидизатно-эксплозивных пород базитового состава Сертыньинского комплекса: а — раздробленный пироксен (1); б — ключковатые агрегаты титанита (без анализатора); в — алланит; г, д — агрегаты халькозина, талкусита, самородной меди; е — самородная медь; ж — обрастание самородной меди (1) апатитом; з — тонкокристаллический агрегат халькозина

гать 0.2 мм в сечении. Химический состав граната приведен в таблице 3. О непрерывно-прерывистом характере минерализации и кальциевом метасоматозе свидетельствует развитие не только гроссуляра, но и везувиана. Последний в слюдистом агрегате диагностируется в виде удлиненных кристалликов (с размерами в длину до 0.6 мм), ориентированных согласно флюидальности, а также стороны он нередко представлен обломками, расколотыми поперечными трещинами отрыва за счет сдвиговых деформаций. Иногда относительно длинные кристаллики приобретают извилистые очертания. Его количество может достигать 20 %. Везувиан в виде тонких протяженных пересекающихся жилок, наблюдаемых визуально на макроуровне, кристаллизуется в постэксплозивных условиях на завершающем этапе становления породы [4].

Самородная медь, халькозин, таллиевый сульфид меди — **талкусита.** кристаллизуются в интерстициях и не несут, каких либо признаков пластичных или хрупких деформаций, отлагаются на заключительных этапах формирования флюидизатно-эксплозивных пород из остаточных магматогенных растворов. Халькозин, самородная медь и талкусит

Таблица 3

Данные микрозондового анализа граната

№	Химические компоненты, масс. %							Миналы, %			
п/п	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Гроссуляр	Андрадит	Спессартин	Пироп
1	37.0	1.2	20.76	1.3	–	–	39.8	78	20	–	–
2	37.1	–	21.2	2.7	0.6	–	38.6	77	22	1	–
3	37.1	1.0	20.32	1.86	1.2	–	38.48	76	21	2	–
4	39.7	2.3	18.5	3.2	–	2.0	32.4	78	19	–	1
5	36.7	1.6	20.65	2.0	0.5	–	38.2	82	17	1	–

Таблица 4

Данные микрозондового анализа талкусита и халькозина, мас. %

Компоненты	**Талкусит**					Халькозин		
	1	2	3	4	5	6	7	8
S	16.27	16.91	16.85	16.41	16.31	20.54	20.42	20.7
Fe*	8.66	7.54	7.96	8.8	8.2	1.77	1.77	1.3
Cu	26.07	28.02	27.33	25.28	30.3	78.67	78.79	78.1
Tl	49.33	47.17	49.09	47.61	49.74	–	–	–

Эмпирические формулы: 1 — $Cu_{3.7}Tl_{1.9}Fe_{1.2}S_4$; 2 — $Cu_{3.3}Tl_{1.75}Fe_{1.02}S_4$; 3 — $Cu_{3..3}Tl_{1.8}Fe_{1.08}S_4$; 4 — $Cu_{3.1}Tl_{1.8}Fe_{1.2}S_4$; 5 — $Cu_{3.7}Tl_{1.9}Fe_{1.15}S_4$; 6- $Cu_{1.93}Fe_{0.04}S$; 7 — $Cu_{1.95}Fe_{0.05}S$; 8 — $Cu_{1.87}Fe_{0.04}S$

образуют агрегаты зонального строения, где в центральной части, как правило, находится халькозин, а в краевых участках отлагается самородная медь (рис. 1, г, д). Талкусит также тяготеет к центральной части описываемых агрегатов и образуется до появления самородной меди. Химический состав *талкусита* и халькозина приведен в таблице 4. Самородная медь не имеет примесей. Агрегаты медных минералов и самородной меди представлены в виде вытянутых причудливых форм согласных с флюидальностью породы. Самородная медь развивается также в полостях отслоения слюдистого материала или в межзерновом пространстве (рис. 1, е). На следующем этапе минерализации, вдоль границы самородной меди отлагается апатит (рис. 1, ж). Помимо сростков с талкуситом и самородной медью халькозин дает мономинеральный тонкодисперсный агрегат, образующийся в кавернозных полостях породы (рис. 1, з).

Талкусит ($Cu_{3-x}Tl_2Fe_{1-x}S$) сульфид таллия, меди и железа, названный по главным элементам: таллий, медь и сера, впервые был найден в медно-никелевых рудах талнахского месторождения и был утвержден комиссией по новым минералам и названиям в 1975 [1]. Формирование минерала на данном месторождении происходило в заключительные этапы рудообразования — в остаточном флюиде наряду с платиноидами, селеном и теллуром.

Содержание кремнезема в изучаемых флюидизатно-эксплозивных породах базальтового состава Приполярного Урала колеблется в пределах 35.7–41.2 %, а оксидов магния — 8.2–10.0 %. В отличие от химического состава рудовмещающих базальтов трапповой формации Восточно-Сибирской платформы в изучаемых базитах отмечается повышенное содержание K_2O (до 5.8 %) и CaO (до 18.8 %), что объясняется калий-кальциевым метасоматозом и кристаллизацией слюды, везувиана, кальциевого граната и титанита. Геохимические особенности, а именно распределение редкоземельных элементов, характеризуют базальты Приполярного Урала с таллиевой медносульфидной минерализацией как примитивные толеиты (рис. 2), что сближает их с внутриплитным трапповым магматизмом Сибирской платформы. Содержание Та в базитах Сертыньинс-

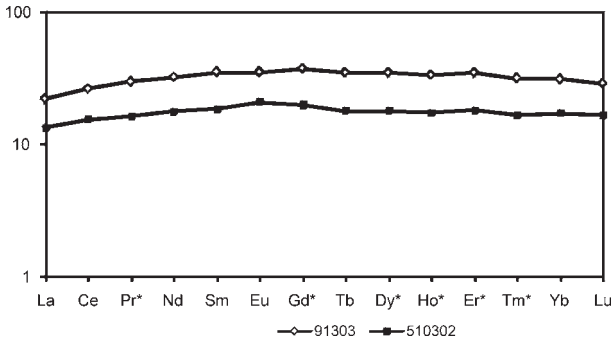


Рис. 2. Спектры распределения редкоземельных элементов в базальтах Сертыньинского комплекса, нормированные по хондриту

кого комплекса находится в пределах кларковых значений для базальтов (0.56–0. 85 г/т). Таллиевая минералазицая как экзотическая для пород мантийного происхождения была отмечена и в ультраосновных породах — алмазоносных кимберлитах трубки Удачная (Якутия), Выявление таллиевой минерализации в кимберлитовых трубках может оказаться индикатором их алмазоносности [3]. Находка таллиевого сульфида в алмазоносных эксплозивных базальтоидах Сертыньинского комплекса Приполярного Урала, возможно, это подтверждает.

Авторы выражают благодарность Патокской ГСП ООО «Кратон» за предоставленный для исследований каменный материал и Т. Г. Шумиловой за участие в исследованиях.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проекты № 12-У-5-1023 и № 12-У-5-1026).

Литература

1. *Коваленкер В. А., Лапутина И. П., Евстегнеева Т. Л. , Изоитко В. М.* Талкусит Cu_{3-x} Tl_2 $Fe_{1-x}S$ — новый сульфид таллия из медно-никелевых руд талнахского месторождения // Записки ВМО, 1976, часть 105, вып. 2. С. 202 — 206.

2. *Подкуйко Ю. А., Ваганов В. И., Захарченко О. Д., Шиятый И. Н.* Щелочно-ультраосновные породы Приполярного Урала как возможный коренной источник алмазов// Руды и металлы, 2002, № 4, С. 12 — 15.

3. *Силаев В. И., Киселева Д. В., Филиппов В. Н.* Таллий в мантийных производных: новый геохимический индикатор алмазоносных кимберлитов. Вестник, Сыктывкар. 2009 г, № 8. С. 2–8.

4. *Шмелев В. Р.* Флюидизатно-эксплозивные образования зоны главного уральского глубинного разлома и алмазоносность западной части ХМАО// Седьмая научно-практическая конференция «Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа». Ханты-Мансийск, 2004, С. 282–289.

Новые данные по минералогии алмазов россыпепроявлений южной части Сибирской платформы

К. Н. Егоров[1], О. Б. Олейников[2]

[1] ИЗК СО РАН, Иркутск; *egorov@crust.irk.ru*

[2] ИГАБМ СО РАН, Якутск; *olei-oleg@yandex.ru*

Анализ новой оригинальной информации по типоморфизму алмазов и их минералов-спутников из разновозрастных осадочных коллекторов позволил выделить несколько генетических типов коренной алмазоносности на юге Сибирской платформы [4, 5]. Наиболее значимые результаты получены при изучении Ингашетской непромышленной россыпи алмазов, установленной в современных аллювиальных и террасовых образованиях р. Бирюсы и ее левого притока Ингашет.

Россыпное проявление алмазов долины р. Бирюсы выявлено алмазопоисковыми работами в 52–58 гг. и состоит из двух отрезков: левого борта р. Бирюсы, где в террасовых отложениях при обогащении 1895.6 м^3 найдены 12 кристаллов, и левого притока р. Бирюсы — р. Ингашет, где при проходке линий в русловых отложениях при обогащении 621 м^3 найдены 18 алмазов. Общая протяженность россыпепроявления составляет около 8 км. Всего было обнаружено 32 кристалла со значительным разбросом в весе, из них по р. Бирюсе — 13 кристаллов (1901.1 мг), по р. Ингашет — 16 кристаллов (549.0 мг), по р. Мал. Ингашет — 3 кристалла (77.0 мг).

Проведенные геологоразведочные работы в 2006–2012 гг. филиалом ООО «Геологоразведка» позволили получить дополнительно ценную информацию по типоморфизму еще 88 кристаллов, найденных по р. Ингашет.

Все алмазы изученной коллекции относятся исключительно к I разновидности по классификации Ю.Л. Орлова. По гранулометрическому составу все алмазы находятся в пяти классах: –20+8 мм (3 %), –8+4 мм (16 %), –4+2 мм (50 %), –2+1 мм (29 %) и –1+0.5 мм (2 %). Средний вес кристаллов составляет 33,5 мг и, в большей мере, обусловлен недоизвлечением по технологическим причинам кристаллов менее 1 мм. Среди кристаллов преобладают ромбододекаэдры (68 %), октаэдры составляют 16 %, переходные формы — 10 %, сростки — 2 %, бесформенные и неопределенные формы — 4 %. К октаэдрам принадлежат чаще всего наиболее крупные кристаллы (3 кар, 0.97 кар и др.).

Подобная тенденция была отмечена другими исследователями на примере алмазов из кимберлитов Архангельской алмазоносной субпровинции (трубка им. В. Гриба), где основная доля алмазов в крупных классах (–8+4) принадлежит к октаэдрам, а в более мелких классах (–2+1) — к ромбододекаэдрическим кристаллам [2].

Примечательно, что крупные октаэдры бассейна р. Бирюсы характеризуются ступенчато-пластинчатым и полицентрическим развитием граней (111) с блестящей гладкой поверхностью. На гранях (111) наблюдаются пачки тригональных слоев, которые нарастают один на другой, при этом последовательно уменьшаясь в размере. В результате полицент-

ризма кристалла вершины октаэдра расщепляются, становятся зубчатыми, а поверхности притупляющие ребра алмаза имеют зубчато-ступенчатое строение. Подобные алмазы (полицентрические октаэдры) являются характерным признаком для среднепалеозойских кимберлитовых трубок Мир, Интернациональная, Удачная [3].

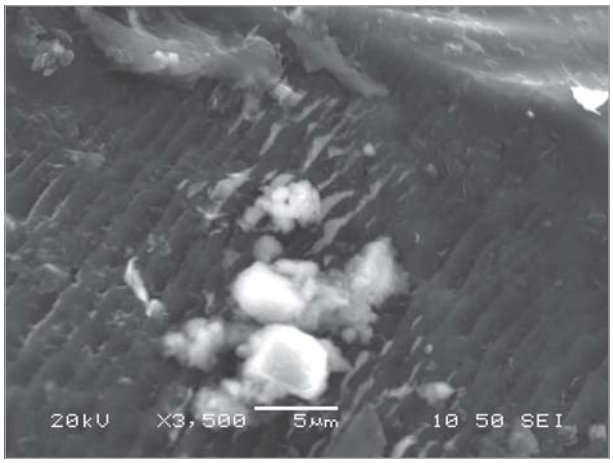
Алмазы без признаков интенсивного механического износа бассейна р. Бирюсы составляют 63.3 %, кристаллы со сколами, трещинами (в основном «мало-ботуобинский» тип износа) около 30 %. Среди всех найденных алмазов отмечается небольшая доля кристаллов, которые характеризуются повышенной степенью экзогенной дефектности. Большая часть поверхности подобных кристаллов покрыта тончайшей, как паутина, сетью серповидных, кольцевых трещинок; более крупные близповерхностные неглубокие трещины проявлены редко, главным образом, на ребрах кристаллов. На поверхности граней кристаллов наблюдаются редкие причудливой формы неглубокие и короткие по протяженности каналы травления; а также серповидные неглубокие выщербины с неровными зазубренными очертаниями.

Среди алмазов преобладают бесцветные кристаллы (67 %) и только 23 % составляют окрашенные в желто-зеленые, лилово-бурые, розово-фиолетовые, реже дымчатые цвета разновидности. Обращает внимание присутствие заметного (4 %) количества алмазов с благородной розово-фиолетовой окраской альмандиноподобного цвета, похожей на близкий тип окраски алмазов из лампроитовой трубки Аргайл. В коллекции мало агрегатов алмазов, доля двойников составляет 12 %. Незакономерных сростков нет, практически все сростки представлены обычными шпинелевыми двойниками. Всего 35,3 % алмазов не имеют пятен пигментации. На остальных зафиксированы зеленые, бурые пятна, позеленение по трещинам. Много кристаллов, где одновременно есть отдельные зеленые и бурые пятна, наблюдаются явления взаимного перехода окраски в пределах одного пятна.

Хорошая сохранность некоторой доли кристаллов бассейна р. Бирюсы подтверждается находками двух алмазов с графитовыми рубашками. Первый кристалл весом 5 мг в графитовой «рубашке» обнаружен в аллювиальных отложениях по р. М. Ингашет в приустьевой части руч. Климовича на левом борту долины в шлиховой пробе весом 32 кг. Второй алмаз (линия-2, канава-2) представлен целым кристаллом со следующими метрическими параметрами: 1.5Ч1.4Ч1.2 мм, вес кристалла 4.3 мг, непрозрачный, черного цвета, полностью покрыт тонкой графитовой пленкой.

По кристаллографической форме алмаз относится к изометричному октаэдру с закругленными гранями и притупленными вершинами, образованными в результате частичного растворения плоскогранного кристалла. Алмаз характеризуется матовой поверхностью с тонким рельефом растворения (окисления) (см. рисунок).

К наиболее типичным скульптурам растворения, которые наблюдаются при большом увеличении, относятся мельчайшие неправильной морфологии каверны, редко треугольные впадины, хаотично распределенные по поверхности кристалла. Ступенчато-пластинчатое полицентрическое строение граней интенсивно редуцировано и проявлено на поверхности алмаза фрагментарно. Признаки механического износа на алмазе отсутствуют (нет фрагментов выкрашивания, выбоин). В тонком сколе алмаз прозрачный, не содержит обильные включения графита, черная графитовая пленка развивается только по поверхности алмаза (образует черту на бумаге). Кроме того, на одном из сколов алмаза наблюдаются микроскопически видимые, различной величины, изометричные, оранжевой окраски включения гранатов — пироп-альмандинов (подтверждены рентгенографическим методом $a_{гр}$ = 11.58 (3) Е), т. е. эклогитовой алмазной ассоциации.



Корродированная поверхность алмаза под графитовой «рубашкой».

Таким образом, находки алмазов в графитовой «рубашке» из Ингашетской россыпи свидетельствуют о близости коренного источника независимо от его возраста докембрийского или среднепалеозойского.

Впервые для алмазов южной части Сибирской платформы были получены результаты исследования составов включений и металлических пленок, сохранившихся в отрицательных формах гранного рельефа кристаллов. Наиболее часто встречаются никель-хром-железные, медь-хром-железные, никель-медь-хром-железные, хром-железные интерметаллиды. Кроме того, обнаружены самородные металлы Sn, Fe, Al, Zn, Pb. Подобные металлические пленки самородных металлов и интерметаллидов хорошо изучены на алмазах Среднего Тимана

[1]. Данные ИК спектроскопии позволяют отнести алмазы южной части Сибирской платформы к распространенному среди природных алмазов типу IaAB.

Согласно типоморфным особенностям алмазов бассейна р. Бирюсы, можно предположить, что на данной территории присутствуют несколько коренных источников, отличных по возрасту и генетической принадлежности, ранее прогнозируемых на этой площади [5].

С одной стороны, часть ламинарных кристаллов октаэдрического габитуса имеет характерные морфологические признаки, присущие среднепалеозойским кимберлитовым источникам. Алмазы, которые составляют до 64 % от общего количества выборки, представленные округлыми ромбододекаэдрами, свидетельствуют о существовании на данной территории, вероятно, докембрийского лампроитового или кимберлитового архангельского типа коренного источника. В этой группе выделяются типичные округлые скрытослоистые додекаэдроиды «уральского» типа (29%) и додекаэдроиды с шагренью и ППД «жильного» типа (21 %). И, наконец, алмазы, которые характеризуются повышенной степенью механического износа, вплоть до скульптур истирания, с полным комплексом «признаков древности» необходимо рассматривать с точки зрения их попадания в современную гидросеть за счет размыва докембрийских осадочных коллекторов.

Хорошая степень сохранности, отсутствие алмазов V-VII разновидности, повышенная крупность, хорошая прозрачность алмазов южной части Сибирской платформы предопределяют интерес к ним с позиции возможного высокого качества алмазного сырья.

Литература

1. Алмазы Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 80 с.

2. Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) М.: Изд-во МГУ, 1999. 524 с.

3. *Афанасьев В. П., Зинчук Н. Н., Похиленко Н. П.* Поисковая минералогия алмаза. Новосибирск: Академическое из-во «Гео», 2010. 650 с.

4. *Егоров К. Н., Барышев А. С., Зинчук Н. Н.* Алмазоносные россыпи южной части Сибирской платформы и их потенциальные коренные источники // Комплексное изучение и освоение природных и техногенных россыпей. Симферополь: Изд-во «ПолиПресс», 2007. С. 38–40.

5. *Егоров К. Н., Галенко В. П., Скляров В. Е.* Типоморфные особенности алмазов бассейна р. Бирюсы (Восточное Присаянье) в связи с поисками коренных источников // Онтогения минералов и ее значение для решения геологических прикладных и научных задач. Санкт-Петербург: СПГГИ, 2009. С. 45–47.

Коренные источники высокохромистых хромшпинелидов «курунгского» типа – ложных минералов-спутников алмазов на Сибирской платформе

К. Н. Егоров

ИЗК СО РАН, Иркутск; *egorov@crust.irk.ru*

Высокохромистые шпинелиды являются индикаторными минералами алмазоносных кимберлитов, лампроитов, а также встречаются в ультрамафитах, с которыми ассоциируют минералы платиновой группы, формирующие промышленные россыпи иридисто-платинового (уральского), рутений-иридий-осмиевого (офиолитового) и родисто-платинового (вилюйского) типов [3, 4, 6]. Среди высокохромистых шпинелидов выделяется так называемый «курунгский» тип, который первоначально рассматривался как минерал-индикатор высокоалмазоносных кимберлитов [1]. «Курунгский» тип шпинелидов очень широко распространен в Якутской алмазоносной провинции (бассейны рек Илимпея, Большая Ботуобия, ореолы левобережья р. Вилюй, ореолы Киллемтинского района и т. д.). Кроме того, этот тип хромшпинелидов отмечается в разновозрастных осадочных коллекторах минералов-спутников алмаза в юго-западной части Сибирской платформы.

Однако до сих пор не было достоверных данных, которые бы указывали на коренной источник высокохромистых хромшпинелидов «курунгского» типа на Сибирской платформе.

В результате шлихового опробования аллювиальных отложений бассейна р. Тойсук (Шарыжалгайский выступ, Восточное Присаянье) из концентрата проб объемом 20–60 л нами были обнаружены в весовых количествах хромшпинелиды и заметные количества пластинчатых зерен осмистого ири-

дия. В целом тяжелая фракция шлихов на протяжении всего опробованного участка бассейна р. Тойсук представлена преимущественно (в весовых количествах) лимонитом, ильменитом, магнетитом. В акцессорных количествах встречаются монацит, ксенотим, ортит, циркон, рутил, апатит, титанит, лейкоксен, турмалин, ставролит, дистен, гранат, золото.

Размер золотин колеблется от 0.1 мм до 3 мм, (в среднем 0.5–1.0 мм), мелкого золота (менее 0.5 мм) немного. Среди зерен золота довольно часто встречаются совершенно неокатанные золотины изометричной, реже прямоугольной формы.

Осмистый иридий (содержание осмия иногда до 50–65 мас.%) представлен совершенно неокатанными серебристо-белыми зернами, с матовой шероховатой поверхностью. Размеры зерен варьируют от 0.5 до 4.5 мм. Крупные зерна размером более 2.5 мм имеют уплощенные формы с угловатыми очертаниями, реже с фрагментами граней.

Хромшпинелиды в пробах представлены зернами размером от 0.15 до 2.0 мм (в среднем 0.25–0.5 мм) преимущественно в виде обломков, осколков или октаэдрических кристаллов с овализированными вершинами и ребрами граней. Остроребериых и островершинных октаэдров с гладкими блестящими гранями в пробах не более 5 %. Поверхность целых зерен хромшпинелидов зачастую имеет хорошо выраженный коррозионный рельеф. Проведенный микрозондовый анализ более 150 зерен хромшпинелидов, выполненный на микроанализаторе «Superprobe JXA-33» фирмы «Geol» в Институте геохимии СО РАН (Иркутск) показал их отчетливо выдержанный высокохромистый состав (см. таблицу).

Для изученных хромшпинелидов характерно очень высокое содержание Cr_2O_3 (50.68–70.35 мас.%, в среднем 61.18 мас.%; только 7 из 150 зерен имеет Cr_2O_3 менее 50 мас.%) и низкие MgO (2.3–16.05 мас.%, в среднем 8.89 мас.%), TiO_2 (0.11–0.18 мас.%, в среднем 0.13 мас.%). На типовых диаграммах Cr_2O_3 – Al_2O_3 (рис, а) и $Fe^{2+}/Fe^{2+}+Mg$ – Cr/ Cr+ Al (рис., б) хромшпинелиды образуют относительно компактные поля. На диаграмме Cr_2O_3 — Al_2O_3 виден четкий корреляционный перидотитовый тренд (Т1), где только около 5% хромитов имеют содержание оксида хрома менее 50 мас.%. При сравнении составов изученных хромшпинелидов с хромитами различных парагенетических ассоциаций на диаграмме $Fe^{2+}/Fe^{2+}+Mg$ — Cr/Cr+Al (рис, б) выявлено близкое родство с хромшпинелидами «курунгского» типа.

«Курунгские» хромшпинелиды обнаружены в разновозрастных осадочных коллекторах алмазов во многих алмазоносных регионах мира [1], а также в гипербазитах (чаще архейских гарцбургитах) офиолитовых комплексов [1, 6], в том числе в парагенетической ассоциации с минералами платиновой группы [3, 4]. Изученные нами хромшпинелиды из аллювия р. Тойсук ближе по типохимическим особенностям к высокохромистым шпинелидам из древних гарцбургитов, дунитов офиолитовых комплексов [1, 6], а также платиноносных россыпей рутений-иридий-осмиевого (офиолитового) типа [3].

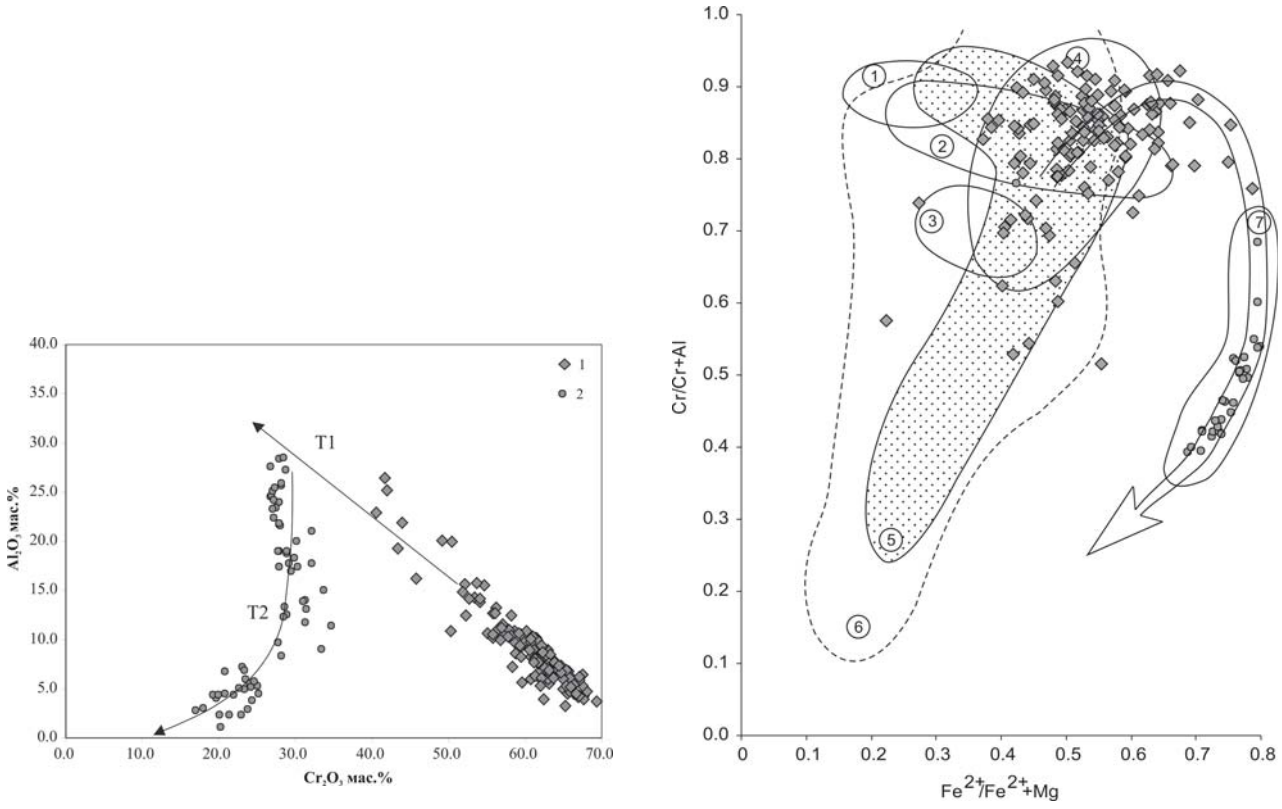
На рисунке а показан кристаллизационный (перидотитовый) тренд Т1 хромшпинелидов (1) из аллювия р. Тойсук и макрозерен метаперидотитов, Т2 — кристаллизационный шпинелидов из основной массы метаперидотитов (2). На рисунке б поля составов хромшпинелидов: 1 — включения в алмазе; 2 — меймечиты; 3 — коматииты; 4 — хромшпинелиды «курунгского» типа; 5 — из основной массы кимберлитов; 6 — из ксенолитов в кимберлитах; 7 — из основной массы метаперидотитов. Стрелкой показан кристаллизационный тренд хромшпинелидов древних гарцбургитов и дунитов офиолитовых комплексов.

Следует отметить, что выявленные находки осмистого иридия хорошей сохранности в пробах из аллювия р. Тойсук, парагенетически связаны с высокохромистыми хромшпинелидами без следов механического износа.

В пределах бассейна р. Тойсук известны породы различных магматических формаций, которые

Представительные анализы высокохромистых хромшпинелидов из аллювиальных отложений р. Тойсук

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
TiO_2	0.13	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
Al_2O_3	9.82	8.87	5.55	4.91	6.86	4.17	6.49	4.76	3.74	3.16
Cr_2O_3	**59.17**	**61.83**	**63.75**	**65.90**	**66.29**	**67.56**	**68.17**	**68.67**	**70.02**	**70.35**
FeO	20.69	19.08	21.17	25.36	16.93	20.20	18.91	17.54	15.54	17.23
MnO	0.52	0.40	0.54	0.35	0.28	0.46	0.52	0.44	0.32	0.43
MgO	9.57	9.74	8.93	2.30	8.51	6.40	5.84	7.26	9.44	8.81
CaO	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
NiO	0.20	0.25	0.06	0.20	0.08	0.13	0.09	0.21	0.21	0.13
ZnO	0.13	0.13	0.13	0.21	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
V_2O_5	0.29	0.14	0.14	0.23	0.17	0.14	0.31	0.16	0.14	0.14
Total	100.4	100.3	100.0	99.47	99.12	98.92	100.3	99.03	99.27	100.1



а б

Составы хромшпинелидов из аллювиальных отложений р. Тойсук

могли бы послужить источниками сноса хромшпинелидов и минералов платиновой группы, а именно: 1) ультраосновные интрузии и карбонатиты зиминского комплекса венда и 2) метаперидотиты и метабазиты лиственского комплекса архея. Хромшпинелиды из ультраосновных пород зиминского комплекса имеют совершенно иные химические составы в отличие от изученных высокохромистых шпинелидов [2]. Детальное исследование минералогического состава древних метаперидотитов с повышенным содержанием оксида хрома (до 16000 г/т), которые были отнесены к офиолитовому комплексу [5], показало наличие двух генераций шпинелидов: высокохромистых макрозерен (0.5–1.5 мм) «курунгского» типа и микрозерен основной массы с составом от алюмохромита до феррихромита, хроммагнетита (рисунок, а, б).

Таким образом, впервые в Восточной Сибири установлен генетический источник хромшпинелидов «курунгского» типа, который считается «ложным» индикаторным минералом алмазного парагенезиса на большой территории Сибирской платформы [1]. Поскольку высокохромистые шпинелиды парагенетически связаны с минералами платиновой группы [3, 4], можно предположить с большой долей вероятности, что метаперидотиты лиственского комплекса являются также коренными источниками осмистого иридия.

Литература

1. *Афанасьев В. П., Похиленко Н. П., Логинова А. М.* и др. Особенности морфологии и состава некоторых хромшпинелидов алмазоносных площадей в связи с проблемой «ложных» индикаторных кимберлитов // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 12. С. 1729–1741.

2. *Минаева Ю. А., Егоров К. Н.* Минералого-петрогрфические особенности дайки кимберлит-пикритового состава в северо-западной части Урикско-Ийского грабена (Восточное Присаянье) // Записки ВМО. 2008. № 3. С. 23–39.

3. *Округин А. В.* Значение типоморфизма хромшпинелидов для прогнозирования коренных источников россыпной платины восточной части Сибирской платформы // Отечественная геология. 2005. № 5. С. 3–10.

4. *Округин А. В., Граханов С. А., Сулейманов А. М.* и др. Индикаторные минералы кимберлитов и ультрамафитов в платина-золото алмазоносных россыпях Приленского района Якутии // Отечественная геология. 2006. № 5. С. 8–15.

5. Эволюция южной части Сибирского кратона в докембрии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 192 с.

6. *Barnes S. J., Roeder P. L.* The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rock // J. Petrology. 2001. V.42. N. 12. P. 2279–2302.

Минералогический состав крупных фракций в профиле подзолов хребта Малдынырд (Приполярный Урал)

Е. В. Жангуров[1], А. А. Дымов[1], И. И. Голубева[2], Н. Х. Хачатурян[3]

[1] ИБ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *zhangurov@ib.komisc.ru*

[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *iigolubeva@geo.komisc.ru*

[3] ООО «Центральная горногеологическая лаборатория», Сыктывкар

Среди рыхлых почвообразующих пород, характерных для равнинных ландшафтов тундрово-таежной зоны Республики Коми, широко распространены четвертичные отложения ледникового и водноледникового генезиса (моренные и покровные суглинки; пески, подстилаемые моренными суглинками; двучленные отложения; супеси; флювиогляциальные и древнеаллювиальные пески) [1]. При общности состава первичных минералов перечисленных почвообразующих пород, проявляющейся в доминировании кварца и полевых шпатов при пониженном содержании минералов тяжелой фракции, между ними наблюдается ряд отличий в содержании отдельных групп минералов, обусловленных различием в генезисе пород [5]. Почвы, формирующиеся на мелкоземисто-щебнистых продуктах выветривания различных коренных пород, характеризуются своеобразным минералогическим составом, унаследованным, с одной стороны, от подстилающих пород вследствие их разрушения, с другой стороны — за счет размыва, неоднократного переотложения и транспортировки материала морен с верхней части склона горных хребтов. Публикации по данному вопросу сравнительно немногочисленны [3, 5] и затрагивают, в основном, минералогический анализ тонкодисперсных гранулометрических фракций почв горно-тундрового и горно-лесного растительных поясов.

Цель работы: исследовать особенности внутрипрофильного распределения минералов крупных фракций (1.0–0.25 мм и 0.25–0.1 мм) в иллювиально-железистых подзолах, формирующихся на элювиально-делювиальных мелкоземисто-щебнистых продуктах выветривания коренных горных пород; охарактеризовать особенности петрографического состава пород.

Объекты и методы исследований. Объектами нашего исследования послужили два разреза иллювиально-железистых подзолов, развитых в верхней части горно-лесного (*разрез 10-09-Ю.В.*, абс. высота 450 м) и подгольцового (*разрез 9-09-Ю.В.*, абс. высота 580 м) растительного пояса на слабопокатом склоне юго-восточной экспозиции хребта Малдынырд (Приполярный Урал). Почвообразующие породы — кварц-серицитовые сланцы (*разрез 9-09-Ю.В.*); порфировые риолиты и кварц-мусковитовые сланцы (*разрез 10-09-Ю.В.*). Минералогический состав пород изучали в петрографических шлифах. Минералогический состав крупно- (1.0–0.25 мм) и среднепесчаной (0.25–0.1 мм) фракций определяли оптическим иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа с предварительным разделением в бромоформе (удельная масса 2.9 г/см^3) на легкие и тяжелые минералы.

Результаты и обсуждение. Исследуемые разрезы характеризуются отчетливой дифференциацией на генетические горизонты. Под слаборазложившейся оторфованной подстилкой О формируется подзолистый горизонт Е — серовато-белесый опесчаненный легкий суглинок, который переходит в иллювиально-железистый горизонт BF — ярко-ржавый супесчано-легкосуглинистый, содержание обломков пород составляет 30–50 % от объема горизонта. С глубины 40–50 см в обоих разрезах (горизонты ВС) резко возрастает содержание обломков коренных горных пород до 70–80 %. В сравниваемых разрезах содержание песчаных фракций по почвенным горизонтам сильно варьирует и составляет 26–64 % от суммы всех гранулометрических фракций.

Кварц-серицитовые сланцы представляют собой темно-серую хорошо выветрелую мелкозернистую плотную породу с плитчатыми отдельностями. Текстура полосчатая, обусловленная переслаиванием серицитовых и кварцевых слойков. Породообразующие минералы: кварц (70 %), серицит (28 %), магнетит и хлорит (1–2 %); в единичных зернах представлены альбит, турмалин, циркон. Кварц-мусковитовый сланец: кварц (55 %), мусковит (40 %), магнетит (4 %), лейкоксен (1 %); единично представлены хлорит, турмалин, апатит, рутил, циркон. В рассматриваемых породах кварц представлен остроугольными обломками с размерами 0.01–0.5 мм и перекристаллизованными мелкозернистыми агрегатами.

Результаты определения минералогического состава крупно- и среднепесчаной фракций выявили следующие характерные особенности. В исследуемых разрезах в составе легкой фракции резко преобладают кварц и полевые шпаты (см. таблицу), что отмечают многие исследователи для равнинных подзолов на флювиогляциальных песках и моренных суглинках [2, 4]. Кварц представлен прозрачными и полупрозрачными зернами с угловатыми и

Минералогический состав крупных фракций иллювиально-железистых подзолов, % от числа зерен

Горизонт	Глубина, см	Размер фракций, мм	Легкие минералы					Тяжелые минералы									
			кварц	полевые шпаты	слюдистые агрегаты*	глауконит	кремнистые обломки	гематит	лимонит	пирит + глауконит	хлорит	серицит	хромшпинелит	эпидот	турмалин	пирит	гидрооксиды Mn + Fe
Разрез 9-09-Ю.В.																	
E	10–22	1–0.25	100	зн.	зн.	–	–	–	зн.	–	–	–	–	–	–	–	–
BF	22–40	1–0.25	91	8	1	зн.	зн.	зн.	зн.	ед.	ед.	ед.	зн.	–	–	–	–
BC	40–60	1–0.25	100	зн.	зн.	–	–	зн.	зн.	–	–	–	–	–	–	–	–
E	10–22	0.25–0.1	90	10	зн.	–	зн	ед.	–	–	–	–	–	зн.	–	–	–
BF	22–40	0.25–0.1	80	20	зн.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BC	40–60	0.25–0.1	20	80	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Разрез 10-09-Ю.В.																	
E	15–25	1–0.25	65	35	зн.	ед.	–	–	зн.	–	–	–	ед.	–	–	ед.	–
	25–40	1–0.25	70	30	зн.	–	ед.	ед.	ед.	–	–	–	–	–	зн.	–	–
BF	40–50	1–0.25	94	5	1	–	зн.	зн.	ед.	–	–	–	–	–	–	–	–
BC	50–65	1–0.25	95	5	зн.	–	зн.	зн.	зн.	–	–	–	–	–	–	–	ед.
E	15–25	0.25–0.1	90	10	зн.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	25–40	0.25–0.1	85	15	зн.	–	–	зн.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BF	40–50	0.25–0.1	50	40	–	–	–	зн.	10	–	зн.	–	–	–	зн.	–	–
BC	50–65	0.25–0.1	50	30	–	–	–	зн.	20	–	зн.	–	–	–	ед.	–	–

Примечание: * — мусковит + кварц; ед. — единично встречается; зн. — знаки; прочерк — отсутствует.

остроугольными обломками, крупные зерна иногда с шероховатой корродированной поверхностью. Содержание кварца снижается вниз по профилю с уменьшением размера зерен. В среднепесчаной фракции максимальное его содержание отмечено в верхних горизонтах (90–80 %) с резким уменьшением с глубиной до 20–50 %, в то время как в крупнопесчаной фракции наблюдается обратная тенденция, что может быть связано с особенностями внутрипочвенного выветривания и большей устойчивостью кварца к процессам дробления (физической дезинтеграции). Полевые шпаты содержатся в виде неправильных угловатых зерен с четкой видимой спайностью и представлены олигоклазом. Они серицитизированы и довольно интенсивно выветриваются, их поверхность часто корродированна и покрыта пленками. Наблюдается тенденция к нарастанию содержания полевых шпатов в среднепесчаных фракциях вниз по профилю, что объясняется дроблением в процессе криогенного выветривания зерен этих минералов в более крупных фракциях. В почвенных горизонтах в составе легкой фракции в единичных зернах отчетливо диагностируются мусковит-кварцевые агрегаты, что в целом соответствует петрографическому составу подстилающих пород.

В минералогическом составе тяжелой фракции в незначительном количестве отчетливо диагностируются гематит и лимонит. Остальные слабоустойчивые к процессам выветривания минералы тяжелой фракции (хлорит, серицит, хромшпинелит, эпидот, пирит) выявлены в единичных знаках. Они интенсивно разрушаются с возможным накоплением в крупнопылеватых фракциях (0,05-0,01 мм) почвенного мелкозема [4].

Таким образом, особенности внутрипрофильного распределения отдельных групп минералов по гранулометрическим фракциям в определенной степени связаны с их интенсивным внутрипочвенным выветриванием (дроблением) в верхних горизонтах почвы, сопровождающиеся переходом из крупных в более мелкие фракции, а также минералого-петрографическим составом подстилающих горных пород. Непосредственным агентом дробления при этом может выступать криогенный фактор, проявление которого в периоды осенне-зимнего промерзания, с учетом широтного положения рассматриваемых почв, может быть весьма значительным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 11-04-00885 и программы Президиума РАН № 12-П-4-1018 «Видовое, ценотическое и экосистемное разнообразие ландшафтов территории объекта Всемирного наследия ЮНЕСКО «Девственные леса Коми».

Литература

1. Атлас почв Республики Коми // Под ред. Г. В. Добровольского, А. И. Таскаева, И. В. Забоевой. Сыктывкар, 2010. 356 с.

2. *Василевская В. Д., Иванов В. В., Погожев Ю. А.* Минералогический состав крупных фракций подзолистых почв и подзолов Кенозерья (Архангельская область) // Почвоведение, 2004. № 9. С. 1134–1141.

3. *Лесовая С. Н., Горячкин С. В., Полеховский Ю. С.* Почвообразование и выветривание на ультраосновных породах горных тундр массива Рай-из, Полярный Урал // Почвоведение, 2012. № 1. С. 44–56.

4. *Плакхина Д. М., Фридланд В. М.* Преобразование первичных минералов в железистом подзоле // Почвоведение, 1978. № 8. С. 99–111.

5. *Таргульян В. О.* Почвообразование и выветривание в холодных гумидных областях. М.: Наука, 1971. 268 с.

Типоморфные особенности циркона метасоматитов и пегматитов Цахиринского редкометального проявления (Западная Монголия)

К. С. Зенина, С. И. Коноваленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск; *kseniazenina@ngs.ru*

Цахиринское проявление является составной частью редкометальной минерализации, связанной со сложно дифференцированным Халдзан-Буретейским щелочно-гранитным массивом среднепалеозойского возраста (391–395 млн лет) Западной Монголии [1]. Массив локализован в краевой области ранних каледонид Озерной зоны и контралируется Алтан — Хухейским региональным разломом. Формирование плутона, согласно проведенным в районе исследованиям, происходило на юго-западной окраине ранне-среднепалеозойского Сибирского палеоконтинента в ходе развития внутриплитной зоны растяжения, трассируемой, помимо разломов, крупным дайковым поясом субмеридионального простирания [2]. Установлен полигенный характер щелочно-гранитного магматизма, источники которого также имели внутриплитную геодинамическую природу и возникли путем смешения базальтоидных расплавов океанических островов с коровым материалом островодужных и офиолитовых комплексов Озерной зоны.

Профильная специализация редкометального оруденения массива, которая представлена самыми разными генетическими типами (позднемагматическим, пегматитовым и пневматолитово-гидротермальным) — Y-TR-Zr-Nb. Наиболее масштабна циркониевая минерализация, широко развитая во всех отмеченных генетических типах. Она довольно разнообразна и включает такие минеральные виды как циркон, кальциокатаплеит, бацирит, эльпидит, кальцио-эльпидит и неточно диагностированные силикаты Y и Zr, а также Nb, Sr и Zr [3]. Характер циркониевой минерализации заметно меняется при переходе от одного генетического типа к другому. Наиболее широкий спектр циркониевых минералов свойственен редкометальным пегматитам массива, в которых установлены практически все перечисленные виды за исключением кальциокатаплеита. В поздних редкометальных гранитах развиты, в первую очередь, эльпидит и гиттинсит, а также циркон. Для метасоматитов свойственен только циркон.

Цахиринское редкометальное проявление, являющееся предметом изучения, расположено на северном окончании Халдзан-Буретейского массива в его эндо- и экзоконтактовой зоне. Оно представлено двумя генетическими типами минерализации — пегматитовым и пневматолито-гидротермальным. Пегматиты преимущественно развиты в эндоконтакте массива на северном склоне горы Улин-Хурен среди нордмаркитов первой фазы и щелочных гранитов второй. Метасоматиты, связанные с пневматолито-гидротермальным процессом, напротив сконцентрированы в экзоконтакте массива и развиваются по эффузивным породам офиолитового комплекса рамы.

Изучен циркон пегматитов и метасоматитов, представленный изоморфными кристаллами без следов метамиктного распада. Все кристаллы имеют зонально-спекториальное внутренне строение, проявляющееся в вариации окраски отдельных зон и секторов роста. Для циркона метасоматитов типична розовато-коричневая окраска различной интенсивности, которая в пределе становится темно-бурой. Циркон пегматитов в целом заметно темнее. Его окраска всегда остается темно-бурой, варьируя лишь по интенсивности.

Облик кристаллов циркона Цахиринского проявления укороченно-призматический. В пегматитах он относится цирконовому типу с преобладающим развитием в огранке призмы m (110) и дипирамиды p (111) того же рода. В метасоматитах тип кристаллов меняется на гиацинтовый, то есть в их огранке доминирует уже призма a (100), ассоциированная с дипирамидой p (111) другого рода.

Не менее контрастны и типохимические особенности цирконов. Микрозондовые исследования показывают, что основными элементами-примесями в минерале являются — Th, Nb и Fe, при этом в большом объеме они свойственны циркону метасоматитов. Он же, по данным спектрального анализа, выделяется и повышенным содержанием остальных элементов-примесей, прежде всего Y и других редких земель, а также Ti, Sn, Cz, Ba, Sr. Существенная часть их (Sn, Ti, Hf, Nb, Fe, Th) несомненно, имеет изоморфную форму вхождения, остальные, по-видимому, связаны с механическими включениями посторонних минеральных фаз (Ba, Sr, Cs и другие).

Следствием реализации гетеровалентных схем замещения в ходе формирования минерала, сопровождавшегося вхождением в структуру меньших по размеру ионного радиуса катионов Fe^{3+} и Nb^{5+}, явилось уменьшение параметра C_0 элементарной ячейки циркона метасоматитов до 5.93 Е, вместо обычных 5.95 Е свойственных циркону пегматитов. При общей обедненности примесями пегматитовый цир-

кон выделяется повышенным содержанием Hf (до 0.57 %) и, как следствие, более высоким Zr/Hf отношением 0.67, против 0.34 в цирконе метасоматитов. Следует, однако, сказать, что в целом уровень накопления Hf в цирконе проявления довольно низок и не достигает обычных средних значений (1 % HfO_2). Относительная обогащенность Hf пегматитового циркона указывает на связь элемента с процессом кристаллизационной дифференциации, в то время как остальные элементы-примеси в минерале, обогащавшие циркон метасоматитов, перераспределяются непосредственно в ходе процессов метасоматического замещения, частично захватываясь минералом даже в форме механических включений посторонних микрофаз.

Выявленные типоморфные особенности циркона Цахиринского проявления хорошо отражают специфику образования минерала в зонах минерализации различного генетического типа и позволяют оценивать по ним вклад каждого типа минерализации в сформированные вокруг массива россыпные объекты.

Литература

1. *Коваленко В. И., Горегляд ФА. В., Царева Г. М.* Халдзан-Бурегтейский массив – новое проявление редкометальных щелочных гранитоидов МНР // Докл. АН СССР, 1985. Т.280. № 4. С. 954–959

2. *Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Козловский А. М.* и др. Два типа источников магм редкометальных щелочных гранитоидов // Геоология рудных месторождений. 2007. Т.49. № 6. С. 506–534

3. *Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Сальникова Е. Б.* и др. Халдзан-Бурегтейский массив щелочных и редкометальных магматических пород: строение, геохронология и геодинамическое положение в каледонидах Западной Монголии // Петрология. 2004. Т. 12, № 5, С. 467–494.

Типоморфные особенности серпентина в кимберлитах

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), Мирный; *nnzinchuk@rambler.ru*

Минералы группы серпентина являются основными породообразующими компонентами кимберлитовых пород большинства древних платформ Мира (Сибирской, Африканской, Китайской, Северо-Американской, Австралийской и др.). На Сибирской платформе наиболее серпентинизированы кимберлиты центральных Мало-Ботуобинского и Далдыно-Алакитского алмазоносных районов. Главными минералами кимберлитов, за счёт которых образовался серпентин, являются оливин, клино- и ортопироксены, а также основная масса породы. По формам выделения и условиям залегания довольно четко различаются ранний и поздний серпентин. Главная особенность раннего серпентина в том, что он замещает основную массу и оливиновые вкрапленники кимберлита с сохранением структурных и текстурных особенностей исходной породы. Псевдоморфозы по оливину первой генерации сложены серпентином весьма разнообразного строения, вследствие чего структура породы характеризуется в этом случае сложным узором. Наиболее часто встречаются волокнистые, чешуйчатые и листоватые выделения серпентина. Различимые комбинации морфологических разновидностей серпентина дают обычно сложные типы структур, среди которых можно выделить петельчатые, решетчатые, ленточные и паркетовидные. Окраска псевдоморфоз серпентина по оливину бледно-, желтовато- и синевато-зеленая, кремовая и светло-коричневая. Псевдоморфозы по оливину второй генерации имеют более простое строение. Они обычно сложены пластинчатыми индивидами серпентина с низким двупреломлением. За счет пироксенов образуются своеобразные серпентины, псевдоморфозы которых напоминают баститовые образования. Серпентин также довольно распространенный минерал келифитовых оболочек вокруг пиропа, реже вокруг желваков ортопироксена. Иногда серпентин развивается по гранату и под келифитовой оболочкой. В гранате, хромшпинелиде и даже в алмазе наблюдаются включения округлых, овальных, иногда ограненных псевдоморфоз серпентина по оливину. Во многих изученных нами трубках существенная часть основной массы кимберлитов также сложена серпентином.

В кимберлитах и ксенолитах вмещающих пород довольно часто встречаются прожилки и гнезда, выполненные гелевидным изотропным серпентином — обычно плотным фарфоровидным с плоскораковистым изломом. Минерал характеризуется разнообразной окраской: бледно-кремовой, бледно-розовой, бледно-зеленой, а также от светло- до темно-коричневой. Анализ химического и минерального составов серпентиновых выделений в кимберлитах показывает, что чистых без примесей фаз описываемого минерала в кимберлитах практически не наблюдается даже в отобранном под бинокуляром кажущемся однородным материале. Главные петрогенные компоненты таких образований: SiO_2 (34.55–40.40 %), MgO (37.95–41.42 %) и H_2O^+ (8.78–14.95 %). Серпентин ультраосновных

включений в кимберлите характеризуется волокнистыми, чешуйчатыми, пластинчатыми и листоватыми выделениями, напоминающими псевдоморфозы по оливину первой генерации. На дифрактограммах воздушно-сухих образцов большей части исследованного материала из ксенолитов измененных ультраосновных пород наиболее интенсивные рефлексы серпентина со значениями 0.730–0.731 и 0.365–0.366 нм имеют значительную ширину и некоторую асимметрию. У аналогичных рентгенограмм серпентина из включений измененных гранатовых серпентинитов и других ксенолитов ультраосновных пород рефлексы узкие и симметричные, что указывает на лучшую окристаллизованность минерала. Серпентин ассоциирует с кальцитом, реже оливином, моноклинными пироксенами, доломитом, полевыми шпатами и тальком. В структуре такого серпентина в относительно пониженном количестве содержатся Mg^{2+} и в несколько повышенном — Fe^{2+}. Это обусловливает относительно высокие значения параметров элементарной ячейки этих серпентинов: $a = 0{,}535$ нм и $b = 0{,}927$ нм. Серпентины из включений измененных ксенолитов ультраосновных пород, выделенных нами в *I группу*, характеризуются в целом нечеткой дифракционной картиной на электронограммах. ИК-спектры 1 группы характеризуются основной интенсивной полосой поглощения с частотой около 990 или 980 $см^{-1}$ и двумя полосами с частотой 615–570 и 450 $см^{-1}$,соответственно, в области валентных и деформационных колебаний Si-O-связи. Валентные колебания OH-группы проявляются в виде узкой интенсивной полосы с максимумом 3700 $см^{-1}$, что обычно свойственно антигориту, но отмечается и у лизардита, т. е. в целом характерно для пластинчатых разновидностей серпентина. Иногда последняя полоса осложняется слабой ступенькой в области, соответствующей частоте 3670 $см^{-1}$ и отражающей примесь хризотила – волокнистого серпентина. Образцы содержат в большей или меньшей степени карбонат кальция (полоса с частотой 1470–1460 $см^{-1}$). На кривой отдельных образцов в области деформационных колебаний Si-O-связи вместо полосы с максимумом 450 $см^{-1}$ наблюдается полоса 500 $см^{-1}$ с двумя ступенями, которые соответствуют частоте 550 и 485 $см^{-1}$, а полоса с максимумом около 615 $см^{-1}$ не имеет ступени с частотой 570 $см^{-1}$, что связано с присутствием в образце оливина. Под электронным микроскопом (метод суспензии) серпентин 1 группы представлен в основном псевдоизометричными пластинками, которые, согласно микродифракционным картинам, относятся к лизардиту. С ним ассоциируют также волокнистые индивиды хризотила, имеющие относительно небольшую длину. В отдельных образцах серпентин почти полностью представлен пластинчатой разновидностью. Следует отметить, что на электронно-микроскопических снимках наблюдаются пластинки как со сглаженным, так и угловатым контуром. Средний размер пластинок в поперечнике колеблется от 0.2–1.3 до 0.5–2.0 мкм.

Гораздо чаще серпентин замещает ксенолиты карбонатного и глинисто-карбонатного состава (обломки вмещающих трубки взрыва пород), и отнесены они нами ко *II группе*. Для них характерно волокнистое и мелкочешуйчатое строение. Диагностические рефлексы на дифрактограммах этих образцов имеют довольно значительную интенсивность, но отличаются от рассмотренных выше некоторым увеличением их ширины, что указывает на слабую окристаллизованность минерала. Они содержат примерно такое же, как и в первой группе, количество MgO, меньшее — Fe^{2+} и повышенное Fe^{3+}. Это отражается на уменьшении параметров элементарной ячейки минерала: $a = 0.526$ нм; $b = 0.914$ нм. У серпентинов из прожилков и гнёзд, объединенными нами в *III группу*, также отмечается увеличение ширины базальных рефлексов на дифрактограмметрическаих кривых, что указывает на различную окристаллизованность минерала. Эти серпентины характеризуются несколько повышенным содержанием Mg^{2+} и средним, по сравнению с другими группами, содержанием Fe^{2+}. Данная группа серпентинов имеет следующие значения параметров элементарной ячейки: a=0.530–0.533 нм, b=0.918–0.924 нм. Рентгеновскими исследованиями установлено, что плотный серый серпентин псевдоморфоз в одних случаях сложен хризотилом, в других – смесью хризотила и лизардита. В некоторых таких образцах установлена примесь антигорита. Белый рыхлый серпентин состоит из смеси лизардита и хризотила. Оливково-зеленая изотропная разность из петель псевдоморфоз некоторых образцов содержит хризотил. ИК-спектры серпентина этой группы характеризуются интенсивной полосой с основным максимумом, соответствующим частотам 990–980 $см^{-1}$, и ступеньками 1090–1010 и 1095–1015 $см^{-1}$. В области деформационных колебаний Si-O-связи на этих кривых присутствуют две полосы: 570–615 и 440 $см^{-1}$. В области валентных колебаний OH-групп на кривой спектра отдельных образцов наблюдается полоса с одним максимумом 3700 $см^{-1}$, а также слабо проявляются ступени с частотами 3600–3650 $см^{-1}$. По форме основной полосы валентных колебаний Si-O-связи ИК-спектры этих образцов характерны для хризотила со средней упорядоченностью структуры. В таких серпентинах обычно содержится примесь кальцита (полоса с частотой 1460 $см^{-1}$). По данным электронной микроскопии, образцы серпентина из гнезд и прожилков состоят из волокнистой и пластинчатой смеси хризотила, длина волокон которого колеблется от 0.2 до 0.8 мкм, при ширине 0.02–0.08 мкм.

Таким образом, изученные группы серпентинов в целом характеризуются низкой степенью со-

вершенства структуры, что затрудняет установление их политипных модификаций. По морфологическим признакам минералы этой группы представлены двумя типами частиц: волокнами (хризотил) и псевдоизометричными пластинками (лизардит). На это указывают не только форма частиц под электронным микроскопом и свойственная им микродифракционная картина, но и сравнение дифрактограмм, полученных при съемке неориентированного и частично ориентированного материала. При наличии в образцах смеси пластинчатой и волокнистой разновидностей серпентиновых минералов на дифрактограммах ориентированных препаратов отмечается резкое увеличение интенсивностей рефлексов со значениями 0.730 и 0.360 нм, тогда как рефлексы 0.450–0.415 и 0.250–0.215 нм проявляются слабо. В то же время на дифрактометрических кривых неориентированных препаратов интенсивность последних отражений весьма значительна. В отличие от этого, в образцах, характеризующихся присутствием в основном хризотила, на дифрактограммах как ориентированных, так и неориентированных препаратов соотношение рефлексов 0.730 и 0.360 нм с одной стороны, и 0.450–0.415, 0.250–0.215 нм, с другой, практически не изменяются. Сравнение трех выделенных структурно-морфологических разновидностей серпентина показывает, что их кристаллохимические особенности связаны с условиями образования минерала в кимберлитовых породах. В частности, наиболее химически чистые (т. е. магнезиальные разности), относящиеся к хризотилу, приурочены к прожилкам. В этих условиях серпентины кристаллизовались из растворов, в связи с чем формирование их происходило путем соединения исходных структурных элементов в наиболее строго стехиометрическом соотношении. Из посторонних примесей присутствует только FeO (1.2–1.97 %) и продукты его частичного окисления — Fe_2O_3 (2.57–3.36 %). Серпентин, ассоциирующий с карбонатными породами, отличается меньшей чистотой, содержит MnO (0.11 %) и CaO (2.14 %) и морфологически характеризуется как волокнистым, так и мелкочешуйчатым строением. Наиболее чистыми и структурно-неоднородными являются серпентины, связанные с ультраосновными включениями. Содержание Fe_2O_3 в них достигает 7 %, FeO — 3.7 % и Al_2O_3 — 0.3–0.6 %. Повышенное содержание Fe^{2+} в серпентинах первой группы весьма четко отмечается на дериватограммах, которые в этом случае характеризуются экзоэффектами при 470—480 °C, сопровождающимися, вследствие окисления железа, прибавкой веса. На кривых ДТА дериватограмм других групп эти эффекты не фиксируются. Анализ размеров элементарных ячеек и состава серпентина у различных разновидностей изученных групп также показал, что сильнее на параметры ячеек (особенно на *b*) влияет содержание Fe^{2+}. Наибольшее суммарное содержание железа отмечается в серпентинах с преобладанием пластинчатых частиц (лизардит), что позволяет считать о происхождении примеси хризотила в образцах I и II групп, в основном, за счет вторичного преобразования первичного пластинчатого лизардита. Наиболее же однородные серпентины из прожилков кристаллизовались, вероятно, непосредственно в виде волокнистой разности из среды минералообразования, обедненной железом.

Особенности образования и изменения глинистых минералов в отложениях вулканогенной формации при седиментогенезе

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), Мирный; *nnzinchuk@rambler.ru*

Отложения вулканогенной формации приурочены главным образом к ранним этапам конечной стадии геологического развития окраинных морей, островных дуг, глубоководных желобов и эвгеосинклиналей, переходящих позднее в передовые прогибы. При этом накопление осадков этой формации происходит в основном двумя путями. Первый — это поступление эксплозивного материала из эруптивных аппаратов (преимущественного наземного типа) непосредственно в различные области седиментации. В дальнейшем, в зависимости от гидрохимического характера среды осадконакопления, он подвергается либо акватолизу (в пресных водоёмах), либо гальмиролизу (в нормальных морских, а также в солоноватоводных бассейнах). К последнему типу изменения исходного материала могут быть отнесены также подводные излияния лавовых потоков, в том числе в рифовых зонах Мирового океана. Второй путь формирования отложений вулканогенной формации связан с накоплением на суше либо дискретного пирокластического материала, либо массивных лавовых потоков, включая развитие на ряде территорий покровных траппов. Накапливающийся в таких условиях материал подвергается в дальнейшем гипергенным преобразованиям различной интенсивности, вплоть до развития кор

выветривания на вулканитах при залегании их в умеренных, субтропических и тропических климатических поясах на относительно приподнятых и пенепленизированных территориях. Наиболее распространенные в земной коре изверженные, осадочные и метаморфические породы характеризуются преобладанием в них кристаллических минералов. Наряду с минералами островной (оливин), цепочечной (пироксены), ленточной (амфиболы) и каркасной (плагиоклазы) структур, большую роль в указанных породах играют также слоистые силикаты (особенно слюдистые минералы). В отличие от этого, эксплозивный и эффузивный материал и в меньшей степени экструзивные продукты содержат витрокластические компоненты, а слюды среди их кристаллических фаз практически отсутствуют. Это определяет высокую реакционную активность вулканического материала и возникновение в процессе его изменения на стадиях гипергенеза, седименто- и литогенеза широкой гаммы вторичных минералов, которые формируют весьма важные в осадочном чехле земной коры отложений вулканогенной формации, включая крупные месторождения глин промышленного значения.

Согласно результатам ранее проведенной нами обработки с помощью кластер-анализа данных о химическом составе различных петрохимических типов пород (ультраосновных, основных, средних и кислых), особенно резкие различия в их химизме наблюдаются, с одной стороны, у ультраосновных и основных разностей, а с другой — у средних и кислых. Соответственно, выветривание первично меланократовых пород (т.е. первой группы), сопровождающееся выносом щелочных (Na, K) и щелочно-земельных элементов, а также избытка Si и окислением подавляющей части Fe^{2+}, приводит к повышению лейкократовости. Наоборот, элювиальные продукты лейкократовых пород (или второй группы) характеризуются (и в первую очередь кислые разности) увеличением их меланократовости, что связано с опережающем выносом Si по сравнению с накоплением Al. В результате этого происходит сближение как химического состава, так и минералогических особенностей элювиальных продуктов, развитых на породах самого различного типа. Витрокластические компоненты, слагающие существенную часть дискретного и лавообразного материала, на континенте в профилях выветривания (т.е. в открытой системе минералообразования) первоначально раскристаллизовываются в смектит. Различный химический состав поступающего из эруптивных аппаратов и накапливающегося на поверхности Земли вулканического материала (включая ультраосновные, основные, средние и кислые его разности) обусловливает, как и при выветривании их полнокристаллических аналогов, вынос указанных выше элементов и гетеровалентные превращения. При этом заполнение октаэдрических позиций в структуре отдельных разновидностей смектитов, возникающих за счет различных петрохимических типов пород, заимствуется от химического состава последних и изменяется от Mg-Fe^{2+}- до Al-Fe^{3+}-типа. В свою очередь, природа межслоевых катионов этой группы минералов определяется характером среды минералообразования. В соответствии с активностью главнейших обменных катионов при их взаимном замещении они располагаются в следующем порядке: Li<Na<K<Mg<Ca<H. Это обусловливает тенденцию последовательного вытеснения из межслоевых позиций в структуре первично возникающего смектита слабо устойчивых элементов и обогащение указанных позиций по мере развития гипергенного процесса наиболее устойчивым из щелочных и щелочно-земельных катионов — Ca. Так, подвергшиеся выветриванию основные породы (в частности, эффузивные трапповые покровы долеритов в северной части Мало-Ботуобинского алмазоносного района Сибирской платформы) представлены серыми и темно-серыми разнозернистыми образованиями и содержат в исходном состоянии плагиоклазы (лабрадор и битовнит), моноклинные пироксены (в основном, авгит), ильменит, магнетит, оливин, биотит, иддингсит и стекловатый мезостазис. Процесс гипергенного изменения долеритов начинается с развития в массивных отдельностях породы системы трещин с выделением на образованных ими поверхностях частиц основных плагиоклазов — зародышей новых фаз в виде кристаллитов. Последние являются протофазами возникающего позднее по ним Mg-Fe^{2+}- содержащего сапонита, который как неустойчивый в зоне гипергенеза минерал быстро подвергается частичной диоктаэдризации с образованием ди-триоктаэдрической фазы Mg-Fe^{3+}-типа. Одновременно с этим выделяющееся и переходящее в окисную форму избыточное железо обусловливает возникновение гидрогётита. За счёт Na^+, выделяющегося при разложении содержащих примесь этого катиона основных плагиоклазов, происходит также частичное образование Na-монтмориллонита, который в богатой Ca среде последовательно переходит в Ca-разновидность. Одновременно с этим как промежуточная фаза появляется кальцит. По биотиту в условиях окислительной обстановки развивается вермикулит. В процессе преобразования его в монтмориллонит вначале формируется парагенетическая ассоциация из вермикулита и ди-триоктаэдрического монтмориллонита. Затем, когда в структуре вермикулита остается не более 10 % неразбухающих слоёв, в результате их гомогенизации с разбухающими слоями возникает неупорядоченное вермикулит-монтмориллонитовое смешаннослойное образование. По мере дальнейшей диоктаэдризации этой фазы и прогрессирующего выноса щелочей и щелочных земель

из продуктов деструкции Al-Fe^{3+}-монтмориллонита синтезируется каолинит. Близкий механизм гипергенного преобразования исходного материала свойствен также эксплозивным породам, в частности туфогенным образованиям исследуемой территории. Однако иной агрегатный характер туфов и туфобрекчий, по сравнению с массивной природой трапповых образований, обусловливает повышенную интенсивность промывного режима вулканогенного материала и, соответственно, более высокую скорость его преобразования. Это подчеркивается, прежде всего, быстрым течением процесса диоктаэдризации первично возникающих слоистых силикатов, а также более ранним появлением в профиле выветривания каолинита. В отличие от ультраосновных и основных пород, меньшее содержание в средних и кислых породах Mg и Fe^{2+} определяет более быстрое развитие в профилях выветривания по монтмориллониту каолинита, вплоть до полного исчезновения разбухающего минерала в верхних горизонтах элювиальной толщи. Сравнение кинетики как преобразования смектита, так и возникновения каолинита в профиле выветривания различных петрохимических типов пород показывает, что в элювии ультраосновных и основных пород смектит сохраняется более длительное время. Это связано с необходимостью выноса из профиля выветривания ультраосновных и основных пород Mg, перехода Fe^{2+} в оксиды и гидроксиды Fe^{3+} и преобразования первичного триоктаэдрического смектита в диоктаэдрическую разновидность. Одновременно с этим сапонит, возникающий по Mg-Fe-минералам, а также монтмориллонит, образующийся по основным, относительно гомогенным плагиоклазам ультраосновных и основных пород, обладают более высокой степенью упорядоченности структуры по сравнению с монтмориллонитом, развивающимся по средним, более гетерогенным плагиоклазам, свойственным средним и кислым породам. Указанное различие в совершенстве структуры разбухающих минералов четко проявляется в существенно большей полной ширине на половину высоты (ПШПВ) рефлексов, на рентген-дифрактометрических кривых аналогов этот параметр имеет значительно меньшее значение. Соответствующая степень упорядоченности структуры три- и диоктаэдрического смектита наследуется и образовавшемуся по нему каолиниту.

В заключение следует отметить, что в субтропических и в тропических климатических поясах как метастабильная фаза весьма широкое развитие получают каолинит-монтмориллонитовые смешаннослойные образования с подчиненным содержанием разбухающих слоёв. Эти фазы приурочены к продуктам гипергенного изменения различных в генетическом отношении основных и средних изверженных пород как интрузивного, так и эксплозивно-эффузивно-экструзивного типа. В этом случае при условии интенсивного промывного режима по образующимся в профилях выветривания реакционно активных, преимущественно разбухающих минералов, особенно с триоктаэдрическим мотивом заполнения октаэдрических позиций в их структуре, возникает указанная смешаннослойная фаза. Отмеченное выше сближение как химического состава, так и минералогических особенностей гипергенных продуктов в верхах элювиальных толщ показывает, что диагностическими являются их средние горизонты. Поэтому по резко различным ассоциациям в них гипергенных минералов можно определить петрохимический тип исходных, т.е. подвергавшихся выветриванию пород. Образующийся в профилях выветривания элювий при перестройке тектонического плана территории (т.е. подъёме её или понижении уровня Мирового океана) подвергается денудации. Переотлагающиеся в таком случае продукты в зависимости от тектоно-морфологического и гидрохимического характера областей осадконакопления в дальнейшем могут входить в состав самых разнообразных осадочных формаций. К ним относятся, главным образом, терригенная (платформенная и геосинклинальная субформации) и терригенно-карбонатная формации, в составе которых элювиальный материал накапливается либо в разуплотненном состоянии, либо в виде формации переотложенных кор выветривания. Первичный вулканический материал, испытывающий весьма существенное в полных профилях выветривания изменение под действием гипергенных процессов, в значительной мере теряет присущие ему специфические свойства, сближаясь с продуктами выветривания пород самого различного генезиса. Однако при неполных профилях выветривания (в частности, в умеренных климатических поясах) размыву подвергается элювиальный материал, соответствующий средним горизонтам элювиальных толщ, которые четко отражает химико-минералогическую природу исходных пород.

Термическое восстановление радиационно-окисленного железа в структуре турмалинов — типоморфный признак минералов, подвергнутых воздействию радиационных полей

В. П. Иваницкий[1], А. Б. Брик[1], Е. Е. Гречановская[1], Э. В. Польшин[2], Г. Г. Влайков[2], Ю. А. Галабурда[1]

[1]ИГМР им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев; *e.grechanovskaya@gmail.com*

[2]ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев; *ernst_polshin@yahoo.com*

Состав и кристаллохимические особенности структуры турмалина — чувствительный индикатор физико-химических параметров рудного процесса. Рассматриваются перспективы использования турмалина как потенциального геотермометра и индикатора летучести кислорода. Будучи устойчивым к влиянию наложенных процессов, турмалин рассматривается как перспективный объект для определения возраста геологических событий и реконструкции их истории изотопными методами. В промышленности турмалин используется как термо- и пьезоэлектрическое сырье. Его прозрачные разности используют в качестве самоцветов. Как распространенный минерал, турмалин может быть составным компонентом строительных материалов защитных сооружений и хранилищ радиоактивных отходов (РАО), в том числе составной частью геологических формаций, связанных с их захоронением. Практическое использование турмалина требует накопления информации о поведении его структуры и конституционных свойств в различных условиях внешнего воздействия, в том числе в условиях радиационных нагрузок.

Цель работы — изучение влияния экспериментального гамма-облучения на кристаллохимические особенности состояния железа в структуре и параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) турмалина.

Состав турмалинов может быть выражен общей формулой: $XY_3Z_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](OH, F)_4$, где X — обычно катионы Na^+, которые частично замещаются Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} или вакансией (%); Y — катионы Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} или Li^+, а Z — преимущественно Al^{3+} или Fe^{3+}.

Исследовался турмалин состава (%): SiO_2 — 35.40; TiO_2 — 0.29; Al_2O_3 — 35.27; Fe_2O_3 — 4.17; FeO — 7.21; MnO — 0.15; MgO — 3.42; CaO — 0.63; Na_2O — 1.20; K_2O — н/о; H_2O^- — н/о; H_2O^+ — 1.92; Ba_2O_3 — 10.11; Сумма — 99.77.

Гамма-облучение образцов проведено на установке УК-250000. Фиксированные дозы (D) облучения составили 2.13 Ч 10^8; 3.8 Ч 10^8; 4.15 Ч 10^8; 7.04 Ч 10^8; 9.08 Ч 10^8 и 10.22 Ч 10^8 Гр при средней мощности облучения (Р) 12.6 Гр/с. Такие дозы сопоставимы с накапливаемыми минералами на рудопроявлениях радиоактивных элементов в геологических масштабах времени.

В качестве методов исследования использованы: рентгеноструктурный анализ — измерение ПЭЯ, мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe — контроль за валентным состоянием железа, распределением его по неэквивалентным позициям структуры и особенностями его реакции на радиационные воздействия.

В основе структуры турмалина лежат шестичленные кольца $[Si_6O_{18}]$, которые чередуются вдоль оси симметрии третьего порядка (ось удлинения кристалла) с треугольными группами BO_3^{3-} [1]. Октаэдрические катионные позиции Y расположены в середине колец, связывая их в колонку. Октаэдрические катионные позиции Z вместе с тремя гидроксильными группами размещены с внешней стороны каждого кольца, объединяя соседние колонки. Катионы X вместе с четвертой гидроксильной группой размещены в центре колец на оси третьего порядка. Катионы Fe заселяют две неэквивалентные октаэдрические позиции Y и Z, координация которых составляет $4O^{2-}$, $2OH^-$ и $5O^{2-}$, $1OH^-$ соответственно.

Результаты влияния облучения на ПЭЯ решетки турмалина в процессе его облучения по данным рентгеновского исследования представлены в таблице.

Параметры элементарной ячейки облучённых турмалинов

$D \cdot 10^8$, Гр	*a*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3
0	1.5967(7)	0.717(3)	1.5831
2.13	1.5955(3)	0.7169(1)	1.5804
3.38	1.5951(3)	0.717(1)	1.5798
4.15	1.5946(3)	0.7172(1)	1.5794
7.04	1.5944(3)	0.7172(1)	1.5790
9.08	1.5944(2)	0.7171(1)	1.5788
10.22	1.5945(3)	0.7171(2)	1.5787
0*	1.5959(2)	0.7173(1)	1.5821
9.08*	1.5957(5)	0.7172(1)	1.5815

Примечание: * — образцы прогреты в условиях хроматографического анализа до 850 °С.

Анализ полученных данных показывает, что облучение минерала сопровождается анизотропным сокращением ПЭЯ, когда параметры *a* и *V* уменьшаются на 0.0023 нм и 0.0044 нм^3 соответственно, а *c* остается практически постоянным. То есть, решетка турмалина откликается на радиационные воздействия преимущественно изменением параметров в плоскости *ab*, в которой расположены структурообразующие катионы железа с переменной валентностью и анионы $(OH)^-$, способные перераспределением заряда при окислении Fe^{2+} обеспечить электронейтральность решетки в соответствии со схемой [2]:

$$Fe^{2+} + (OH)^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{3+} + O^{2-} + H^\circ.$$

Графические зависимости параметров *a* и *V* от дозы облучения описываются экспоненциальными уравнениями первого порядка:

$$a = 0.0024 \exp(-D/2.617\cdot10^8) + 1.5943;$$

$$V = 0.0044 \exp(-D/2.313\cdot10^8) + 1.5787.$$

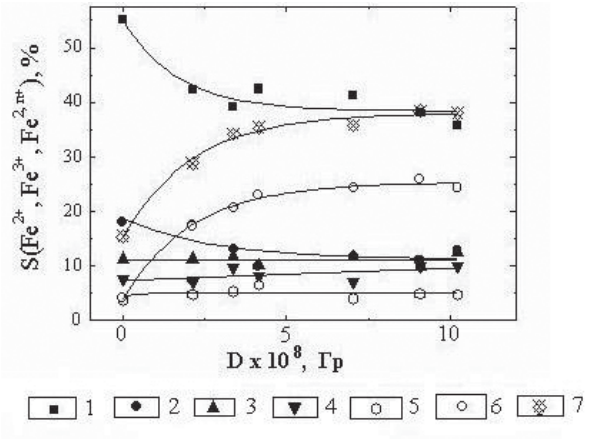
Термическая обработка исходного и облученного образцов до 850 °C вызвала частичное восстановление железа и параметров мессбауэровских спектров (МС) с приближением их к значениям исходного непрогретого образца. Некоторые их различия могут быть объяснены несоответствием данной температуры оптимальной, при которой наблюдается полное восстановление.

В соответствии с принятыми в мессбауэровской спектроскопии подходами, каждой структурной позиции, заселенной ионами Fe^{2+} или Fe^{3+}, в суммарном спектре турмалина ставится в соответствие дублет квадрупольного расщепления, относительная интенсивность которого служит мерой заселения данной позиции. Комплексные исследованиия турмалинов методами оптической и мессбауэровской спектроскопии выявили существование электронного обмена (делокализации электронов) между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}, заселяющими соседние позиции. Разным структурным параметрам ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, охваченных электронным обменом, в МС турмалинов соответствуют различные дублеты с параметрами, усредненными между изолированными ионами железа.

С помощью программы Distri для каждого МС определена функция распределения изомерного сдвига каждой одиночной линии, максимумы которых позволили выявить в структуре спектров шесть дублетов квадрупольного расщепления Fe^{2+}(Y), Fe^{2+}(Z), Fe^{3+}(Y, Z), $Fe_1^{2.n+}$, $Fe_2^{2.n+}$ и $Fe_3^{2.n+}$. Параметры каждого из них уточнялись с помощью программы Univem2. Наличие в МС турмалинов трех последних дублетов обусловлено структурной неэквивалентностью пар ионов железа, участвующих в электронном обмене. Их энергетические параметры определяются расстояниями между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и величиной общего O–O ребра контактирующих октаэдров.

Проведенная нами аппроксимация суммарных МС на компоненты и определение их параметров хорошо коррелирует с результатами работы [2].

Влияние облучения на относительную величину площадей дублетов поглощения разновалентных ионов железа показано на рисунке. Видно, что основной результат воздействия облучения на состояние железа в структуре проявляется в активации процессов радиационно-химического окисления в обеих неэквивалентных октаэдрических позициях. Суммарное содержание Fe^{3+}(s) в результате облучения увеличилось от 15 до 38 %. Суммарный вклад Fe^{3+}(s) рассчитывался как сумма площадей дублета Fe^{3+}(Y, Z) и половины площадей дублетов Fe, Fe и Fe. Полученные результаты показывают, что при облучении количество пар разновалентных ионов железа, связанных электронным обменом, практически не изменяется. Это может быть обусловлено тем, что ионы Fe^{2+}, участвующие в электронном обмене, энергетически более стабильны по сравнению с ионами Fe^{2+}, ближайшими соседями которых являются катионы с неизменной валентностью.



Зависимость содержания разновалентных ионов железа в структурных позициях турмалина от дозы его облучения

1 — Fe^{2+}(y); 2 — Fe^{2+}(z); 3 — $Fe_1^{2.n+}$; 4 — $Fe_2^{2.n+}$; 5 — $Fe_3^{2.n+}$; 6 — Fe^{3+}(y); 7 — Fe^{3+}(z).

Термическая обработка облученного образца приводит к восстановлению окисленного железа до уровня, близкого к исходному. Аналогичное явление термического восстановления радиационно окисленного железа наблюдалось для Fe- и OH-содержащих амфиболов [3, 4]. Минимальная температура восстановления радиационно окисленного железа (и ПЭЯ кристаллической решетки), а также кинетика процесса восстановления при данной температуре зависят от состава образца. Способность радиационно окисленного железа к термическому восстановлению — типоморфный признак турмалинов, испытавших воздействие радиационных полей.

Результаты могут быть использованы: как поисковый критерий на радиоактивные элементы; для

определения концентраций радиационно окисленного железа в облученных турмалинах; для описания генезиса минералов в условиях совместного воздействия тепловой и радиационной энергий; для оценки эксплуатационных характеристик защитных сооружений и природных геологических формаций, используемых для захоронения РАО.

Литература

1. *Battey M. H.* Mineralogy for Students. New York: Longman Group, 1972. 255 p.

2. *Ferrou E. A., Annersten H., Gunawardane R. P.* Mossbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline // Miner. Mag., 1988. T. 52, N 2. P. 221– 228.

3. *Матяш И. В., Калиниченко А. М., Литовченко А. С.* и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. Киев: Наук. думка, 1980. 188 с.

4. *Иваницкий В. П., Ильченко Е. А., Легкова Г. В.* и др. Исследование кинетики процессов термического восстановления радиационно окисленного железа в рибеките (по данным ЯГР - и ИК-спектроскопии) // Минерал. журн., 2004. Т. 26, N 4. С. 45– 55.

Вторичная минерализация в апориолитовых сланцах, Приполярный Урал

И. В. Козырева, И. В. Швецова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *kozyreva@geo.komisc.ru*

Вторичные минералы — ярозит и брошантит — были встречены в ледниковом каре озера Грубепендиты на хребте Малдынырд, в зоне Озерного разлома. Хребет Малдынырд расположен в высокогорной части Приполярного Урала (бассейн верхнего течения р. Кожым) в пределах Ляпинского антиклинория. Крылья антиклинория сложены рифей-вендскими эффузивами саблегорской свиты и нижнепалеозойскими отложениями тельпосской свиты ордовика. Эти породы разделены стратиграфическим, угловым и иногда азимутальным несогласиями. Местами наблюдаются метаморфизованные кембрийские коры выветривания и продукты их ближнего переотложения (алькесвожская толща $Є_3$–O_1al). Все породы на хр. Малдынырд находятся в тектонически ослабленной зоне позднерифейского Малдинского разлома. Позднепалеозойский Озерный разлом наследует зону Малдинского разлома и является следствием неоднократного подновления последнего в раннем и позднем палеозое. В зоне Озерного разлома наблюдается исключительно сложная геологическая картина, обусловленная наличием многочисленных перемежающихся тектонических линз сильно рассланцованных пород фундамента (метариолиты и метабазиты, измененные в кембрийской коре выветривания) и палеозойского чехла. Породы, подвергшиеся интенсивной тектонической переработке, в большом количестве содержат согласные и секущие кварцевые жилы, возраст которых считают позднепалеозойским [5]. Среди метаморфических пород особым своеобразием отличаются апориолитовые сланцы — светлые, салатно-зеленые или розовые, пигментированные гематитом или оксидами марганца пластинчатые породы, состоящие из кварца, серицита и пирофиллита, всегда с гематитом, нередко с диаспором. Большинство таких сланцев имеют полосчатые микротекстуры и участки с характерной кокардовой, пятнистолапчатой структурой. В этих породах выявлен широкий спектр акцессорных минералов различного генезиса, которым посвящены многочисленные публикации. В настоящем сообщении приводятся сведения о вторичных (гипергенных) минералах, также встречающихся в этих сланцах.

Ярозит — $KFe_3[SO_4]_2[OH]_6$ — довольно распространенный минерал группы алунита, образующийся в зонах окисления железосульфидных месторождений преимущественно в условиях сухого полупустынного климата, а также за счет пирита в некоторых осадочных породах [2, с. 447]. Кроме того, он может формироваться в аридных почвах-калькретах, в соляных куполах, при изменении бокситовых залежей, при растворении сингенетичных эвапоритов [4, с. 478]. Источником сульфата служат либо окисление сульфидов, либо растворение первичных сульфатов. Обычно ярозит образует тонко-чешуйчатые агрегаты, сплошные зернистые или землистые массы, друзы мелких кристалликов в пустотах. Нами минерал был встречен в виде небольших кристаллов ромбоэдрической и таблитчатой формы с пористой поверхностью (рис. 1), а также в виде зерен в срастании с другими минералами.

По химическому составу наблюдаются несколько разновидностей ярозита, образующих ряд смесимости с натроярозитом (составы 1–6 в таблице). В некоторых составах отмечены примеси Al_2O_3, ThO_2, BiO_2 WO_3. При этом разновидности минерала макроскопически не отличаются друг от друга.

Брошантит — $Cu_4[SO_4][OH]_6$ — широко распространенный безводный сульфат темно-зеленого цвета, образуется в зонах окисления медносульфидных месторождений в условиях сухого климата. Кристаллы встречаются редко, чаще минерал образует слабо сцементированные агрегаты игольчатых кристаллов или друзовидные корки, состоящие из призматичес-

Химические составы минералов, масс. %.

	1	2	3	4	5	6	7
Fe_2O_3	52.88	51.05	47.89	49.02	53.89	49.89	
SO_3	37.22	36.63	37.82	36.08	36.98	37.02	21.43
CuO							78.57
Na_2O			1.04	2.49	5.15	6.12	
K_2O	9.90	9.80	8.01	4.46	1.63		
P_2O_5		1.21	1.60	1.58		2.79	

Примечание. 1–6 — разновидности ярозита, 7 — брошантит. Анализы выполнены в Силезском университете Польши (г. Сосновец) на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30 с приставкой ЭДС типа Sapphire.

Вычисленные формулы ярозитов:

1 — $K_{0.94}Fe_{2.97}[S_{1.04}O_4]_2[OH]_6$;

2 — $K_{0.94}Fe_{2.90}[(S_{1.04}P_{0.04})O4]_2[OH]_6$;

3 — $(K_{0.79}Na_{0.16})_{0.95}Fe_{2.97}[S_{1.04}O_4]_2[OH]_6$;

4 — $(K_{0.45}Na_{0.38})_{0.83}Fe_{2.92}[(S_{1.07}P_{0.05})O_4]_2[OH]_6$

5 — $(Na_{0.75}K_{0.15})_{0.905}Fe_{3.03}[S_{1.03}O_4]_2[OH]_6$

6 — $Na_{0.89}Fe_{2.83}[(S_{1.05}P_{0.09})O4]_2[OH]_6$

ких кристалликов [1, с. 395; 6]. В апориолитовых сланцах Озерного разлома брошантит слагает маломощную (около 1 см) практически мономинеральную прожилку с немногочисленными включениями других гипергенных (пока не идентифицированных) фаз. Минерал образует как довольно рыхлые зерна, так и расщепленные агрегаты игольчатых кристаллов (рис. 2). Брошантит диагностирован рентгеноструктурным анализом, межплоскостные расстояния (d) на рентгенограмме (6.40, 5.36, 3.92, 3.18, 2.68, 2.57) соответствуют эталонным.

Приведенные данные дополняют информацию по вторичной минерализации, развитой в породах из зоны межформационного контакта. Перечень гипергенных минералов в этих образованиях довольно разнообразен и представлен различными минеральными классами, из которых наиболее распространены сульфаты и арсенаты, а также оксиды и гидроксиды. Кроме описанных ярозита, натроярозита и брошантита, ранее были отмечены скородит, арсениосидерит, арсеногорсейксит, дюссертит, арсеногойяцит, вейлерит, ферримолибдит, малахит,

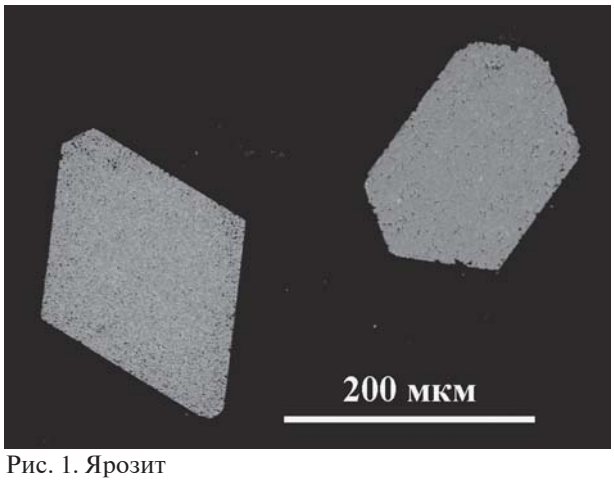


Рис. 1. Ярозит

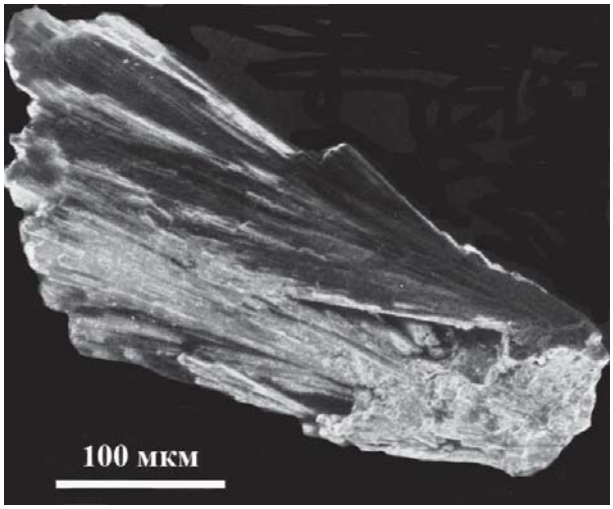


Рис. 2. Брошантит

гетит [3, 5]. Процесс формирования вторичной минерализации в апориолитовых сланцах Озерного разлома, скорее всего, был неоднократным. Для ранней стадии формирования зоны окисления характерна генетическая и пространственная связь остаточных сульфидов и арсенатов и вновь образованных гипергенных минералов (например, ярозит). В основную стадию в условиях высокого окислительного потенциала среды формируется большинство вторичных минералов. При этом в одних случаях вторичный минерал не перемещается (это, в основном, арсенаты), в других переносится растворами и отлагается в виде прожилковых образований (брошантит). Малахит и гетит тяготеют к поздним, более щелочным этапам образования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-С-5-1020 «Общие и локальные критерии различия высокодисперсных экзогенных и низкотемпературных гидротермальных рудоформирующих систем».

Литература

1. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М.: Мир, 1987. 592 с.

2. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 736 с.

3. *Козырева И. В.* Минералы мышьяка в метаморфических породах Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2011, №9. С. 24–28.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.

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

6. *Яхонтова Л. К., Зверева В. П.* Основы минералогии гипергенеза: Учебное пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.

Микро-наноансамбли золота – прямые индикаторы условий формирования золоторудных месторождений (на примере Узбекистана)

Р. И. Конеев, Р. А. Халматов

Национальный университет Узбекистана, Ташкент; *ri.koneev@gmail.com; r.khalmatov@yahoo.com*

Основные сведения об условиях образования промышленных концентраций и особенностях распределения их в геологическом пространстве несут данные геохимического и минералогического анализа промышленных руд. Получение прямой информации обеспечивают методология и методика современных направлений — наноминералогии и наногеохимии (Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов, Р.И. Конеев и др.).

Рудообразование является физико-химическим процессом, происходящим закономерно, в соответствии со стандартной зональностью отложения элементов, минералов, минеральных ассоциаций, причем, сочетание минералов не может быть произвольным и определяется начальным парагенезисом элементов и конечными термодинамическими параметрами (правило Гесса-Ферсмана). В эндогенных рудах золото типичный микро- наноминерал, чаще размером 10n-0.0n мкм. Накапливается и извлекается золото из грави-флотоконцентратов сульфидов, сульфосолей, теллуридов, селенидов и др., которые однозначно отражают условия кристаллизации золота, образуя с ним закономерные микронаноансамбли. Типоморфные признаки основных рудослагающих минералов (кварц, пирит, и др.) обычно размыты и конвергентны.

Геохимический анализ руд эталонных золоторудных месторождений Узбекистана с последующим расчетом коэффициента концентрации элементов относительно их кларков в земной коре показал, что из 18 ведущих рудных элементов постоянно накапливаются Au, Ag, As, Bi, Sb, Te и Se с коэффициентами концентрации в сотни-тысячи раз больше кларков [1]:

Мурунтау – **Bi-As-Te-Au-Se**-Pd-W-**Ag-Sb**-Mo-Hg-Pb-Cu-Pt-Sn-Zn-Co-Ni

Даугызтау – **Au-As-Te-Sb-Bi-Ag-Se**-Pb-Hg-Pd-W-Mo-Zn-Cu-Sn-Co-Ni

Чармитан – **As-Te-Bi-Au-Sb-Ag-Se**-Pb-W-Hg-Mo-Pd-Sn-Co-Zn-Cu-Ni

Кочбулак – **Te-Au-Bi-Sb-Ag-Se-As**-Cu-Pb-Sn-Zn-Hg-Pd-W-Mo-Co-Ni

Кызылалма **Au-Ag-Te-Sb-Se-Bi** -Pb-**As**-Cu-Hg-Zn-Mo-W-Pd-Sn-Ni-Co

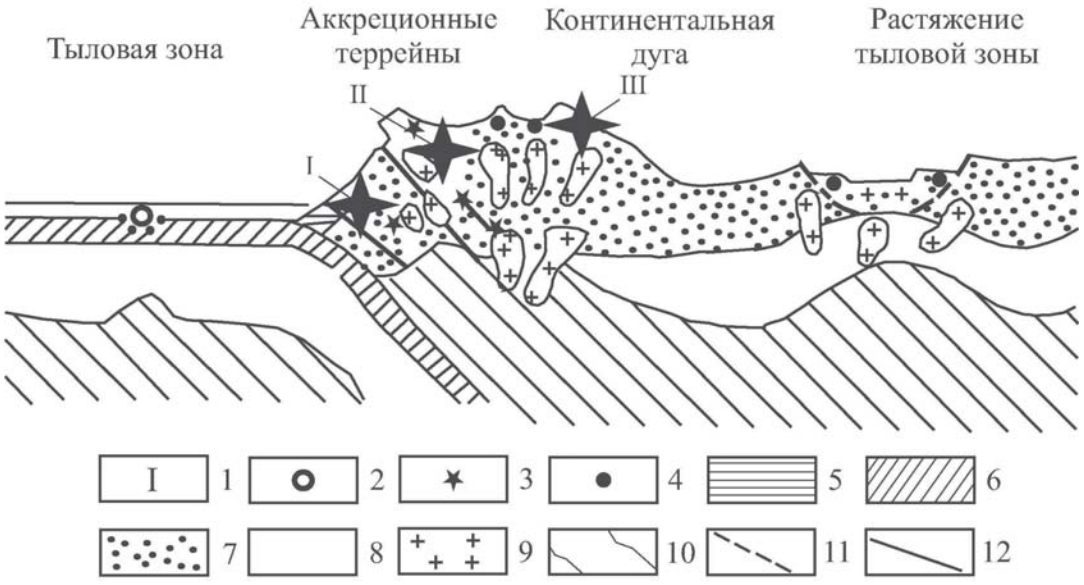
Au, Ag, As, Te, Bi, Sb, Se в рудах всех месторождений занимают лидирующее положение. Как и на всех золоторудных месторождениях мира, независимо от состава вмещающих пород (А.А. Кременецкий, Д.В. Рундквист), в узбекистанских объектах также проявлен постоянный зональный ряд продуктивных геохимических типов - /Au-W/Au-As/Au-Te/Au-Ag/Au-Sb/Au-Hg/ (см. таблицу).

Au-W тип характерен для гипотермальных условий. Является ранней гидротермально(пневматолито)-метасоматической ассоциацией с шеелитом, молибденитом, пиритом, монацитом, ксенотимом, самородными W, Cr, Zn, S и др. В эпитермальных объектах проявлен незначительно в виде гюбнерита, молибдошеелита, йордизита. Au-As тип на всех месторождениях Узбекистана занимает основной объем рудных тел с жильной, прожилково-вкрапленной минерализацией пирита и арсенопирита, с невидимым нанозолотом или соединениями типа AuAsS. Сопровождается Ni-Co минералами. Au-Te тип в гипо- мезотермальных условиях формируется в виде золото-висмут-теллуридной ассоциации с мальдонитом, пильзенитом, хедлейитом, другими теллуридами, сульфотеллуридами, сульфосолями висмута. В эпитермальных условиях представлен золото-серебро-теллуридно-полиметаллической ассоциацией с калаверитом, петцитом, разнообразными теллуридами Ag, Pb, Sb, Hg, селенидами висмута. Для Au-Ag типа характерны электрум, кюстелит, отмечаются петровскаит, фишессерит, науманнит разнообразные сульфосоли серебра. Для Au-Sb типа наряду с аурostибитом и антимонитом типоморфны многочисленные сульфоантимониды свинца. Au-Hg минерализация проявлена в рудах незначительно. В зависимости от глубины (температуры) формирования и степени эродированности, промышленный ресурс объекта могут определять от двух до шести типов. Чем больше типов совмещается в месторождении, чем больше установлено микро-наноансамблей золота, тем значительнее масштабы оруденения.

Геологические, геодинамические, геофизические и другие исследования показали что, промышленные золоторудные месторождения Узбекистана приурочены к Южно-Тяньшаньскому орогеническому и Бельтау-Кураминскому вулкано-плутоническому поясам. Рудные районы (Кызылкумский, Нуратинский и Кураминский) размещены в узлах пересечения поясов поперечными, трансформными разломами, которые обусловили их блоковое

Главные типы золоторудной минерализации в месторождениях Узбекистана

Тип, парагенезис элементов	Условия формирования	Минеральные ассоциации	Типоморфные микро-наноминералы	Соединения золота	Примеры месторождений
Au-Hg As, Sb, Se, Tl	Эпи-мезотермальные 100–300 °С	Киноварная: киноварь, реальгар, аурипигмент	Консбергит, швацит, тиманнит, круксит	Амальгамы Au, Ag	Карасу, Акчасай
Au-Sb Pb, Cu, Ag, Se, Hg		Антимонит-сульфоантимонитова: антимонит, пирит, тетраэдрит	Джемсонит, бурнонит, цинкенит, буланжерит, миаргирит, андорит, эвкайрит	Ауростибит ($AuSb_2$)	Даугызтау, Чармитан, Кочбулак
Au-Ag Se, Sb, Cu, Te, Hg		Селенидно-полисульфидная: пирит, халькопирит, галенит, фрейбергит, акантит	Пираргирит, полибазит, стефанит, науманнит, агвиларит, клаусталит, кервеллит	Петровскаит (AuAgS) фишессерит ($AgAuSe_2$)	Кызылалма Даугыз
Au-Te Bi, Sb, Ag, Pb, Cu, Se, Hg		Серебро-теллуридно-полиметаллическая: пирит, голдфилдит, галенит, халькопирит, сфалерит	Гессит, алтаит, теллурантимон, богдановичит, колорадоит, тетрадимит, лайтакариит	Калаверит ($AuTe_2$) петцит (Au_3AgTe_2)	Кочбулак, Кызылалма
	Мезо-гипотермальные 200–400 °С	Висмут-теллуридная: пирит, галенит, халькопирит, сфалерит	Пильзенит, хедлейит, цумоит, ингодит, жозеит, кобеллит, густавит, матильдит,	Мальдонит (Au_2Bi)	Мурунтау, Чармитан,
Au-As S, Co, Ni	Эпи-мезотермальные 100–300 °С	Пирит-арсенопиритовая: As-пирит, арсенопирит	Герсдорфит, леллингит, никелин	AuS_2, AuAsS	Амантайтау, Даугызтау, Кызылалма Кочбулак
	Мезо-гипотермальные 200–400 °С	Арсенопирит-пиритовая: Арсенопирит, As-пирит,	Кобальтин, герсдорфит, пентландит, виоларит	AuAsS, AuS_2	Мурунтау, Чармитан
Au-W Mo, Sn, РЗЭ	Гипотермальные 300–500 °С	Редкометалльная: шеелит, молибденит, пирит	Вольфрамит, тунгстенит, монацит, ксенотим	?	Мурунтау, Чармитан



Геологическая схема положения горячих точек и рудных районов:
1 — рудные районы: I — Кызылкумский (Мурунтау, Даугызтау), II — Нуратинский (Чармитан), III — Кураминский (Кызылалма, Кочбулак); 2 — Cu-Au массивных сульфидов; 3 — Орогенное Au; 4 — Эпитермальное Au; 5 — Аккреционный клин; 6 — Океаническая кора; 7 — Континентальная кора; 8 — Субдукционная литофера; 9 — Гранитоиды; 10 — Астеносфера; 11 — разлом растяжения; 12 — Компрессионный надвиговый разлом.

строение. Наиболее опущен Кызылкумский блок, наименее Кураминский. Этим объясняется латеральная зональность, выражающаяся в увеличении с запада на восток роли поздних типов оруденения от Au-W до Au-Hg, вплоть до формирования самостоятельных Au-Sb, Hg месторождений на территории Кыргызстана и Таджикистана. Объяснением выявленных особенностей генезиса золоторудных систем могут стать представления ряда исследователей о горячих точках или мантийных плюмах, которые накладывались на коровую архитектуру, первоначально сформировавшуюся в результате субдукционных процессов (см. рисунок) [2].

Все отмеченные геологические особенности влияли на условия рудообразования и нашли свое отражение в геохимическом, минералогическом, микро-наноминералогическом составе руд.

Литература

1. *Конеев Р. И., Халматов Р. А., Мун Ю. С.* Наноминералогия и наногеохимия руд месторождений золота Узбекистана // Зап. РМО, 2010, №2. С. 1–14.

2. *Селтманн Р., Долгополова А., Конеев Р.* и др. Золото-серебряные и медно-золотые гиганты Центральной Евразии: следы горячих точек относительно орогенических поясов // Рудно-магматические системы орогенных областей. Т.: Medianashr, 2010. С. 382–387.

Особенности условий образования кварцитов Антоновской группы месторождений

М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева, О. С. Разва

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

В связи с особенными условиями образования кварциты Антоновской группы месторождений (Кемеровская область) являются потенциальным источником высококачественного кварцевого сырья [1, 2]. По своему происхождению кварциты относятся к осадочно-метаморфическим отложениям и являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидрослюдисто-серицитовой фации. В результате метаморфизма кремнистой биогенной толщи происходила кристаллизация аморфного кремнезёма и вытеснение всех включений минералообразующей среды в поровое пространство за пределы кварцевой микрогранулы и самоочищение (автолизия) кварцевых зерен кварцитов [3].

Кварциты практически полностью состоят из кварцевых микро- и нанозёрен с плотной упаковкой. Наиболее чистые разновидности кварцитов характеризуются низкой степенью кристалличности кварцевых микрогранул [4, 5], отсутствием изоморфных замещений и примесных ионов (Al, Fe, Ti, Na и других) в кристаллической фазе а-кварца. Особенности формирования Антоновских микрокварцитов позволили разработать эффективную аэромеханическую технологию глубокой очистки кварцитов с наложенным высокотемпературным химическим воздействием [6].

Следует отметить, что в пробах исходных кварцитах методами нейтронно-активационного и спектрального анализов, а также методом ICP MS обнаруживается различное содержание примесных химических элементов, которые присутствуют в акцессорных минералах. В результате применяемой нами глубокой очистки кварцитов на уровне размера зерна 5...300 мкм в аэромеханическом реакторе, где осуществляется доизмельчение материала с одновременной дешламацией и термохимическим воздействием, получено качество кварцевого сырья с содержанием SiO_2 — 99.96 % и выше [6].

Тем не менее, остаётся вопрос о содержании в кварцитах и непосредственно в кварцевом зерне таких элементов, как бор и фосфор. Содержание этих элементов в концентрациях более 1 ppm, ограничивает применение кварцевого сырья для получения кремния «солнечного» качества, где они являются легирующими примесями, изменяющими тип проводимости полупроводникового кремния, а также для получения кварцевых и специальных боросиликатных и борофосфатных стекол, где эти элементы играют роль катионов-модификаторов.

Для обнаружения бора и фосфора в кварцевых зёрнах использовался метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС, с чувствительностью практически ко всем изотопам ~ 0,1 ppm). Спектры изотопов регистрировались с поверхности специально приготовленных образцов кварцитов, установленных на молибденовой подложке, и из кварцевого зерна фокусированным ионным пучком. Для удаления поверхностных дефектов предварительно применяли травление поверхности образца ионами аргона.

В обзорных спектрах ВИМС уверено регистрируются изотопы химических элементов, которые содержатся в молибденовой подложке (Mo^{90}...Mo^{100}, Fe^{56}, Sc^{45}, C^{12} , N^{14} и другие) и в исследуемых кварцитах (Si^{28}, Al^{27}, K^{39}, O^{16}, Na^{23} и другие). Содержание этих элементов в исходных необогащенных кварцитах почти в 10 раз выше, чем, например, в гранули-

рованном кварце (Мало-Кутулакское месторождение, Якутия). Однако, после дробления и очистки методом аэромеханической сепарации, содержание примесных элементов в кварцитах уменьшается, а в образцах гранулированного кварца остается неизменным. Это позволяет считать, что примесные химические элементы содержатся в кварцитах в акцессорных минералах и аутигенных пленках, находящихся в межзерновом пространстве, и могут быть удалены методами механической сепарации и химического травления, при этом для их извлечения не требуются специальные методы очистки в расплаве.

Для обнаружения бора и фосфора в кварцевых зернах кварцитов Антоновской группы месторождений были проведены специальные эксперименты в соответствующих диапазонах регистрации (см. рис.). На рис. 1 представлен детализированный спектр регистрации ионов в диапазоне 9...17 атомных единиц массы, на котором отчетливо регистрируются изотопы углерода (C^{12}) и кислорода (O^{16}). Попытка выявить с помощью математического моделирования присутствие ионов бора (B^{11}) не увенчалась успехом.

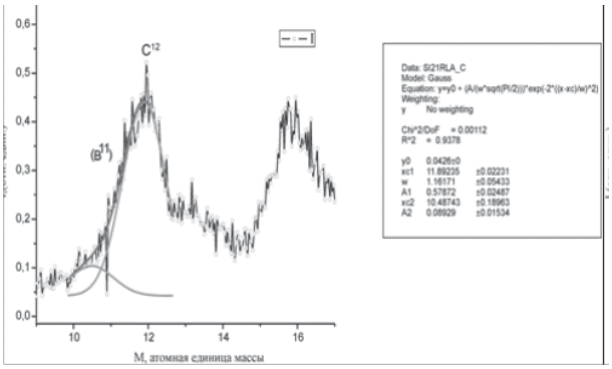


Рис. 1. Фрагмент спектра изотопов в диапазоне 9...17 атомных единиц массы

В исследуемых обогащенных кварцитах не удалось обнаружить присутствие ионов фосфора (P^{31}) (рис. 2), несмотря на то, что пятиокись фосфора была обнаружена в некоторых кварцитах методом химического анализа. На основании полученных результатов можно полагать, что при данных условиях формирования кварцитов происходило самоочищение кварцитов (явление автолизии при кристаллизации), а обратного процесса – проникновения в кристаллическую решетку кварца ионов других химических элементов – не происходило. В жильном и гранулированном кварце из-за близости иных радиусов, наблюдаются эффекты изоморфного замещения ионов кремния ионами алюминия и фосфора, а в кварцевых зернах исследуемых кварцитов явление изоморфизма не наблюдается.

Отсутствие в обогащенных кварцитах ионов фосфора и бора также подтверждается методами атомно-эмиссионного анализа и методом резерфордовского обратного рассеяния.

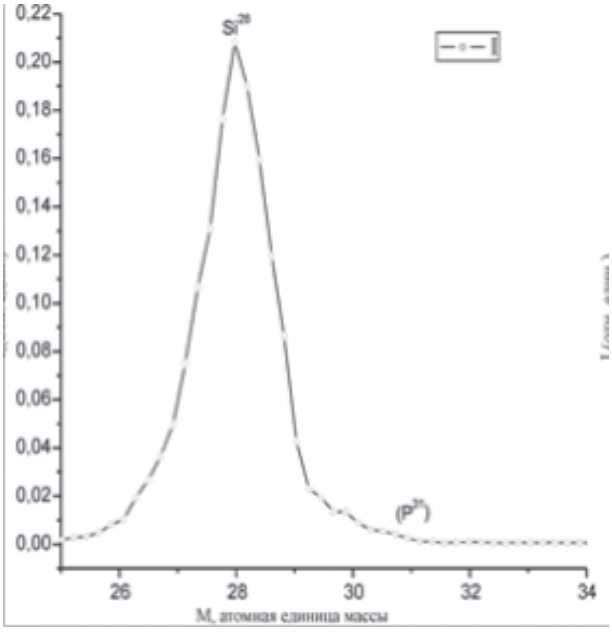


Рис. 2. Фрагмент спектра изотопов в диапазоне 25...34 атомных единиц массы

Литература

1. *Ананьева Л. Г., Ананьев Ю. С., Долгов И. В., Коробейников А. Ф., Коровкин М. В.* Поиски, оценка и обогащение кварцевого сырья для высоких технологий // Известия Томского политехнического университета, 2001. Т.304, В.1. С.123-130.

2. *Ананьева Л. Г., Коровкин М. В.* Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 3. С. 50–55.

3. *Коровкин М. В., Ананьева Л. Г.* Оценка степени метаморфизма кварцитов Антоновской группы месторождений по данным минералогических исследований // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. – Томск: Томский ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2012. Вып. 2. С. 139–144.

4. *Korovkin M. V., Ananieva. L. G., Antsiferova A. A.* Assessment of quartzite crystallinity index by FT-IR. In: Broekmans MATM (editor): Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Trondheim, Norway. 2011. P. 403–410.

5. *Коровкин М. В., Ананьева Л. Г., Анциферова А. А.* Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектрометрии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320, № 1. С. 16–18.

6. *Коровкин М. В., Ананьева Л. Г., Анциферова А. А., Гинсар В. Е.* Получение высокочистого кварцевого сырья из кварцитов // Высокие технологии и фундаментальные исследования. Т.2 : сборник трудов Десятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» 09-11.12.2010, Санкт-Петербург, Россия /под. ред. А. П. Кудинова. СПБ.:Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 245–246.

Находки самородного железа в пиритовых конкрециях колчеданного рудопроявления в урочище Тархановская пристань

Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева, О. П. Шиловский, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин

Казанский федеральный университет, Казань; *edik.korolev@ksu.ru*

Урочище Тархановская пристань расположено в западной части Республики Татарстан поблизости от границы с Ульяновской областью. Здесь на протяжении многих километров в правом борту долины реки Волга вскрываются отложения средне-верхнеюрского возраста. Согласно работе [2] в обнажениях снизу вверх последовательно залегают породы байосского, батского, келловейского, оксфордского и кимериджского ярусов, представленные глинами, алевритами и алевролитами.

Среди терригенно-глинистых отложений на одном из стратиграфических уровней (предположительно J_2b–J_2bt) отмечается колчеданное рудопроявление. В пределах исследуемого участка один из глинистых слоев и залегающий на нем алевролитовый слой буквально усеяны пиритовыми конкрециям различного облика и размера (на 1.0 м^2 площади приходится от 35 до 80 штук минеральных агрегатов). Стратиформная залежь колчеданных руд прослеживается на протяжении 5.0 км по латерали. Исследования последних лет показали, что колчеданная минерализация сформировалась в зоне разгрузки сероводородных палеосипов [1]. Свидетельством этого являются находки следов вертикальных подводящих каналов, по которым поступало минеральное вещество, и очагов высачивания флюидов в глинистых и алевролитовых породах (рис. 1).

Учитывая эксфильтрационное происхождение колчеданного рудопроявления, можно ожидать наличие в пиритовых конкрециях редких акцессорных минералов, несвойственных для аналогичных по составу диагенетических новообразований. Для выявления подобных примесных соединений использовался сканирующий электронный микроскоп EVOGM, совмещенный со спектрометром энергетической дисперсии BrukerAXS. Разрешение спектрометра 129 эВ. Точность измерения составляет 0.1–1 %. Съемка морфологии поверхности и анализ проводились при ускоряющем напряжение 25 кэВ в QBSD-детекторе и рабочем отрезке 22 мм, что позволяет минимизировать погрешность. Глубина зондирования составляет более 1 микрона. Поверхности объектов предварительно напыляли золотом Au. Поэтому при проведении количественного и качественного анализа золото исключалось.

В процессе изучения поверхностей сколов пиритовых конкреций было установлено наличие в них различных по составу редкоземельных моноцитов, пентландита, железо-медно-никелевых интерметаллидов, самородного железа и др. Из всех перечисленных минералов в данной работе будет рассмотрено самородное железо, являющееся весьма редким природным образованием в приповерхностных условиях Земли.

Анализ характера распределения самородного железа в объеме пиритовых конкреций показал, что все выделения α-Fe приурочены краевым частям агрегатов. Большая их часть располагается практичес-

а

б

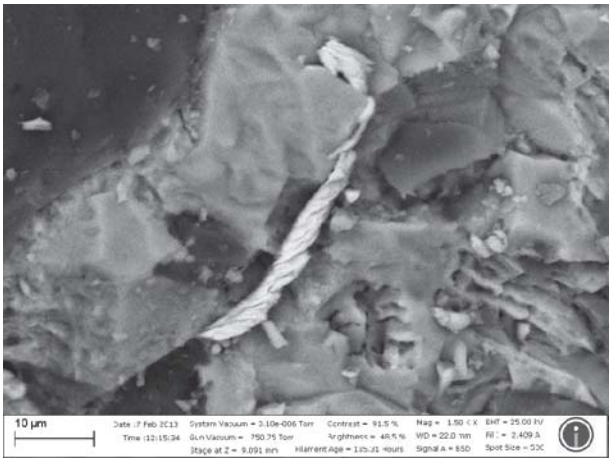
Рис. 1. Фотографии следов высачивания сероводородсодержащих флюидов в глинистых (а) и алевролитовых (б) породах

ки на границе между внешней оторочкой, состоящей из крупных (0.5–2.0 мм), плотно сросшихся шестоватых кристаллом пирита, и внутренней частью, сложенной плохо окристаллизованной микрозернистой массой. Здесь в узкой переходной зоне часто отмечаются повышенные концентрации углеродистого вещества, образующего черные сгустки и оторочки в основании шестоватых пиритовых сростков. К участкам, обогащенным углеродом, собственно и приурочены выделения аутигенного б-железа.

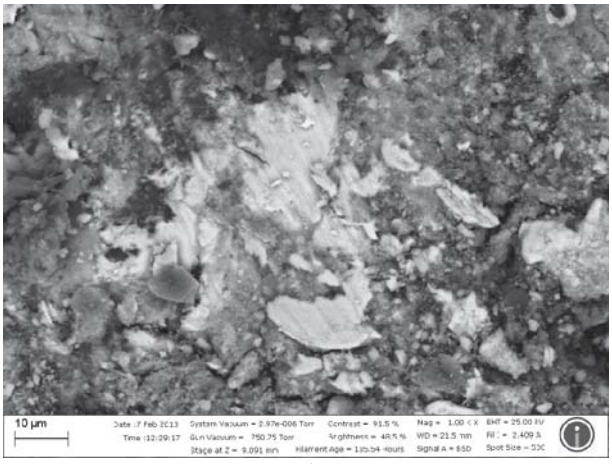
Наиболее характерными формами выделения минерала являются пластинчатые, чешуйчатые и проволочные микроагрегаты (рис. 2). Пластинчатые образования встречаются в виде относительно крупных агрегатов с площадью поверхности от 10 до 30 мкм при толщине ~5 мкм. Все они состоят из более мелких кристаллических индивидов, находящихся в параллельном срастании друг с другом. Агрегаты приурочены к микрополостям в теле пиритовых конкреций, часто развиваются пограницам крупных зерен пирита, частично проникая в них вростками. Поверхности пластинчатых образований, как правило, осложнены гребенчатыми наростами, вытянутыми в одном направлении параллельно друг другу. Внешние границы неровные, имеют зазубренные, извилистые очертания.

Чешуйчатые агрегаты самородного железа, в отличие от выше рассмотренных, характеризуются большей площадью поверхности (до 50 мкм) при незначительно толщине (менее 1 мкм). Они развиваются либо по граням крупных пиритовых кристаллов, либо по микрозернистым агрегатам, где пиритовые зерна имеют примерно одинаковую ориентировку. Часто разрозненные чешуйки самородного железа образуют небольшие скопления. Поверхности чешуйчатых агрегатов осложнены штриховкой, края неровные, выпукло-вогнутой конфигурации. Крупные выделения самородного железа содержат внутри себя включения реликтов пирита, по которым они метасоматически развиваются.

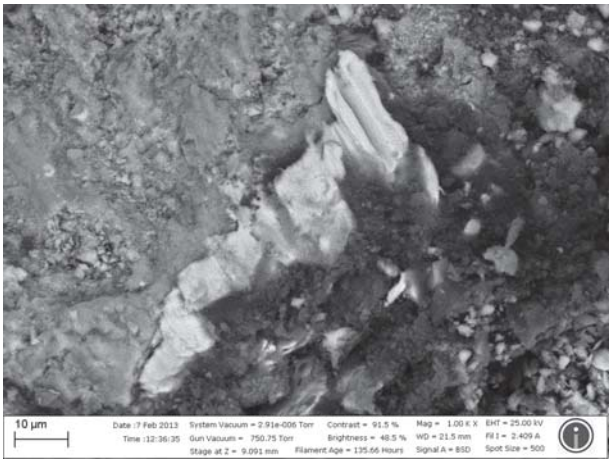
Проволочные агрегаты самородного железа встречаются относительно редко, как правило, их находки приурочены к микротрещинам или к зонам контактов крупных пиритовых кристаллов. Все подобные образования отличаются удлиненным обликом, овальным или округлым сечением с относительно небольшим диаметром 1–3 мкм. Короткие



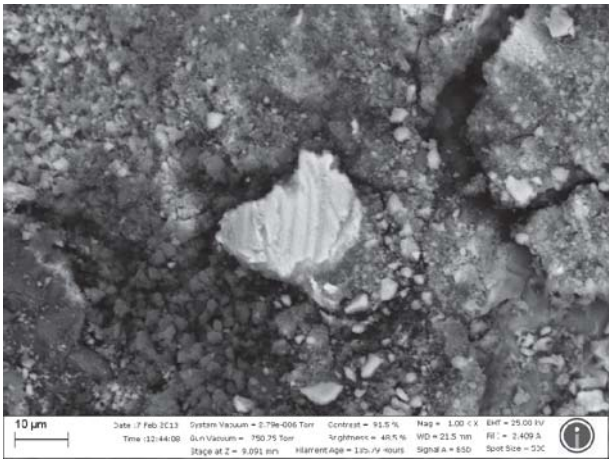
а



б



в



г

Рис. 2. Фото поверхностей сколов участков пиритовых конкреций с выделениями самородного железа: а — проволочные агрегаты; б — чешуйчатые агрегаты; в, г — пластинчатые агрегаты. Съемка осуществлялась в режиме композиционных контрастов

проволочные агрегаты относительно прямые, похожи на цилиндрические стержни, длинные – могут изгибаться практически под прямым углом, приобретая крючковатую форму. Поверхность проволочек самородного железа характеризуется наличием штриховки. Подобный эффект создают выступающие ребра кристаллических индивидов находящихся в параллельном срастании.

Учитывая морфологию агрегатов самородного железа, их приуроченность к углеродистым участкам конкреций и взаимоотношение с пиритовыми зернами можно сделать следующие заключения:

1. Самородное железо образовывалась на заключительных этапах становления конкреций, когда шла или завершалась перекристаллизация пиритовых зерен до крупнозернистой размерности. На это указывает как метасоматический характер замещения пиритовых зерен агрегатами железа, так и приуроченность проволочных форм α-Fe к микротрещинам в крупных шестоватых пиритовых кристаллах.

2. Фиксатором самородного железа являлся углерод, образующий локальные скопления в пиритовых конкрециях. По-видимому, пространственная взаимосвязь между этими элементам объясняется возможностью низкотемпературного α-железа образовывать твердый раствор с углеродом.

3. Учитывая морфологические особенности выявленных агрегатов самородного железа можно говорить, что их формирование осуществлялось в несколько стадий, каждая из которых ознаменовалась появлением отдельных индивидов, составляющих параллельные минеральные сростки.

Литература

1. *Королев Э. А., Николаева В. М.* Проявления очагов разгрузок сероводородных флюидов в юрских отложениях северо-восточной окраины Ульяновско-Саратовского прогиба // Ленинградская школа литологии. Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л. Б. Рухина (Санкт-Петербург, 25–29 сентября). Том II. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2012. С. 249–251.

2. *Костылева В. В., Митта В. В.* Стратиграфия и обстановки осадконакопления средней юры урочища Тархановская пристань, Татарстан // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии. Четвертое Всерос. совещ.: Науч. материалы. Санкт-Петербург: ООО «Издательство ЛЕМА», 2011. С. 117–118.

Геохимические предпосылки образования самородного железа в пиритовых конкрециях зон разгрузок сероводородных сипов Среднерусского палеоморя

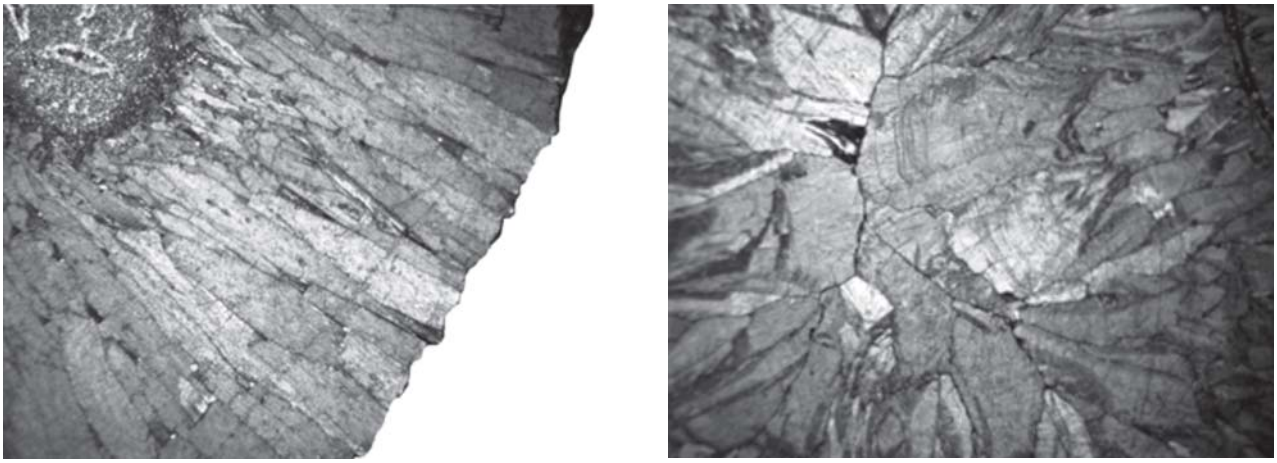
Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева, О. П. Шиловский

Казанский федеральный университет, Казань; *edik.korolev@ksu.ru*

Теллурическое железо является весьма редким минералом земной коры. Его эксклюзивные находки генетически приурочены либо к магматическим породам, либо к залежам каустобиолитов [1, 2, 4]. Считается, что образование самородного железа осуществляется при непосредственном участии сильных восстановителей, таких как H, C, CO и CH_4 [3]. В осадочно-диагенетических процессах, где весьма высока фугитивность кислорода, восстановление железа до элементарного состояния, как правило, не происходит. Однако, по-видимому, и здесь есть свои исключения.

При изучении структурно-вещественных особенностей пиритовых конкреций стратиформного серно-колчеданного рудопроявления, локализованного в отложениях среднеюрского возраста (предположительно J_2b–J_2bt), в ряде агрегатов были обнаружены выделения самородного железа. Все находки минерала приурочены к границам областей интенсивной перекристаллизации пирита в теле конкреций. Наиболее многочисленные проявления б-железа отмечаются в краевой зоне конкреционных агрегатов, на контакте внутреннего ядра, сложенного скрыто кристаллическим пиритом, и внешней периферийной оболочки, состоящей из плотно соприкасающихся шестоватых зерен FeS_2 размером до 5.0 мм. Здесь в сгустковых обособлениях углеродистого вещества или рядом с ними, образуются чешуйчатые или пластинчатые агрегаты α-Fe (см. рисунок). Аутигенное самородное железо развивается либо в микропорах, либо по граням крупных кристаллов пирита, метасоматически замещая их поверхностный слой. Взаимоотношение минералов ясно указывает, что восстановление железа протекало в заключительную стадию развития конкреций, после завершения процессов локальной перекристаллизации пиритовых зерен.

Появление α-Fe в агрегатах серного колчедана, само по себе, не представляется возможным. При стандартных условиях реакция разложения пирита просто не приведет к металлизации железа. Для этого необходим сильный восстановитель. Учи-



а б

Участки пиритовых конкреций с зонами локализации углеродистого вещества, к которым приурочены агрегаты самородного железа: а — периферия конкреции с темным включением углеродистого вещества; б — темное углеродистое вещество, защемленное между крупными зернами пирита

тывая биохемогенное происхождение конкреционных агрегатов, на что в частности указывают находки чехлов серных бактерий, а также наличие в некоторых, из совместно находящихся с ними, баритовых секрециях включений нефти, можно предположить участие в процессе восстановления железа биогенного метана.

Реализация этого процесса могла осуществляться по следующей реакции:

$FeS_2+CH_4=\alpha\text{-}Fe+2H_2S+C\Delta rG^o=+150.65$ кДж/моль (1)

Однако, в стандартных условиях, т. е. при активности каждого из компонентов реакции равной 1, эта реакция не пойдет слева направо, что наглядно демонстрирует положительная величина энергии Гиббса. Учитывая одинаковую активность твердых фаз рассматриваемой системы, для поиска условий, при которых реакция будет реализовываться в нужном направлении, необходимо проварьировать возможное значение активности газовых фаз ($\mathbf{a}_{H2S}$ и $\mathbf{a}_{CH4}$).

Если принять содержание метана (CH_4) в газовой фазе среды реакции равной 0,03 объемных процента (т.е. такой же, как содержание углекислого газа в земной атмосфере), то равновесие реакции (1) будет достигаться при $\mathbf{a}_{H2S} = 10^{-14.96}$, что отвечает $10^{-12.96}$ объемных процента H_2S. При значениях $\mathbf{a}_{CH4}=10^{-3.5}$ (0.032 об.%) и $\mathbf{a}_{H2S} = 10^{-15.00}$ изменение энергии Гиббса реакции (1) составит $\Delta rG = -10{,}61$ кДж/моль, т. е. станет отрицательной величиной, что делает возможным протекание реакции с образованием по пириту самородного железа и твердого углеродистого вещества (типа шунгита, графита).

Может возникнуть сомнение относительно устойчивости ассоциации самородного железа с сероводородом, являющимся продуктом распада реакции (1). Действительно, α-железо может реагировать с H_2S с образованием пирита и водородного газа по реакции:

$\alpha\text{-}Fe+2H_2S=FeS_2 + 2H_2\Delta rG^o= -99{,}83$ кДж/моль (2)

Термодинамические расчеты однозначно показывают, что в стандартных условиях реакция (2) должна идти слева направо. Однако, при найденных нами выше условиях протекание реакции (1), реакция (2) протекать слева направо не будет. Поскольку при активностях газовых фаз $\mathbf{a}_{H2S}=10^{-15.00}$ и $\mathbf{a}_{CH4}=10^{-3.5}$ величина изменения энергии Гиббса реакции (2) будет положительной ($\Delta rG= +31.45$кДж/моль). Наоборот, при этих условиях пирит будет замещаться самородным железом.

Одним из условий выполнения данной реакции является ее протекание в замкнутой или полузамкнутой системе, где возможно локальное повышение концентрации метана. Судя по особенностям локализации α-железа, такие системы создавались в микропорах и микротрещинах внутри серно-колчеданных конкреций на стадиях перекристаллизации слагающих их зерен пирита. По-видимому, в этот период в отдельных участках пиритовых агрегатов шел биохимический процесс метанообразования. Последний, поступая в поровый раствор стимулировал реакцию преобразования сернистого железа в металлизированное. При этом немаловажное значение имело то, что кислые пленочные растворы, заключенные в пиритовых конкрециях, не обогащались новыми порциями молекул воды. То есть, водообмена с внешней средой и поступление биохемогенного H_2O в минералообразующую среду не было. Иначе вместо самородного железа образовывался бы вюстит (FeO).

Литература

1. *Жмодик С. М., Миронов А. Г., Немировская Н. А., Белянин Д. К., Айриянц Е. В., Киселева О. Н., Жмодик А. С.* Минералого-геохимические особенности металлоносных черных сланцев и углеродизированных ультрабазитов Восточного Саяна // Современ-

ные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания. Иркутск: Изд-во института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2012. Т. 3. С. 42—46.

2. *Лукин А. Е., Савиных Ю., Донцов В.* О самородных металлах в нефтегазоносных кристаллических породах месторождения Белый Тигр (Вьетнам) // Геолог Украины, 2007. № 2. С. 30—42.

3. *Орлюк М. И.* Магнитная модель земной коры юго-запада Восточно-Европейской платформы // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Киев, 1999. 389 с.

4. *Рябов В. В., Павлов А. Л., Лопатин Г. Г.* Самородное железо сибирских траппов // Новосибирск: Наука. 1985. 170 с.

Цирконы и бадделеиты в мафит-ультрамафитах ЮВ Фенноскандии

В. В. Куликова[1], В. С. Куликов[1], В. Д. Слюсарев[1], Я. В. Бычкова[2]

[1] Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, *vkulikova@yandex.ru*

[2] ИГЕМ РАН, Москва, *yanab66@yandex.ru*

Предметом сообщения являются бадделеиты и цирконы в мафит-ультрамафитах коматиитовой серии ЮВ Фенноскандии. Авторами впервые для Карельского кратона в этих породах были выявлены и изучены бадделеиты, ассоциации бадделеит-циркон; сфен-циркон-бадделеит, циркон-циркон, а результаты доложены на различных совещаниях, в том числе на конгрессе в г. Осло. Интервал 2.5—2.4 млрд лет — период важнейших геологических событий в докембрии на территории ЮВ Фенноскандинавского щита на рубеже архея и протерозоя, когда интенсивно проявился мафит-ультрамафитовый магматизм в виде экструзивных, эффузивных и интрузивных фаций. К ним из глубинных относится Бураковско-Аганозерский плутон, а также интрузив Выжига и др.; малоглубинных — интрузив Руйга, силлы в ЮЗ борту палеорифта Ветреный Пояс в районе оз. Калгачиха, в том числе Ундозерский, Кожозерские и др.; широко развитые — вулканические (свита Ветреный Пояса) фации.

Цирконы и бадделеиты были обнаружены и исследованы в шлифах и аншлифах, а также монофракции цирконов, отобранных по разрезам из палеовулкана Голец — Руйга, из разрезов вулканитов района г. Б. Левгора и Мяндуха, интрузива Выжига, из даек Авдеевской, Шальской, долины рр. Водла (Симон) и С. Водла (материалы А.С. Еина и авторские). Минералы диагностировались на микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» на базе сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH» в ИГ Карельского НЦ РАН.

Палеовулкан Голец — Руйга является наиболее крупным и хорошо сохранившимся на СЗ рифтогенной структуры Ветреный Пояс. На г. Голец (высота 250 м) изучено 20 лавовых покровов ~ 5 — 100 м коматиитовых базальтов. Они расчленены на три пачки: 1 — подушечные лавы (залегающие на метаморфизованных туфах и туфоконгломератах виленгской свиты), 2 — сложнодифференцированные покровы и 3 — подушечные лавы с отчетливой столбчатой отдельностью в основании покровов. Из лавового разреза изучались коматиитовые базальты — образец 0603; оливиновые кумулаты покрова — 5231 и 5232 (материалы В.Д. Слюсарева); образец 1014 (материалы В.С. Куликова); из гидротермальной трубки — 1 образец. *В образцах из вулканитов цирконы и бадделеиты в настоящее время не обнаружены.* В строении интрузива Руйга выделено три зоны (снизу вверх): пироксенитовая, меланогаббронориторовая, перидотитовая и габбровая. Для изучения из массива использовались следующие образцы пород (снизу вверх): 1) 4108-5 — оливиновый меланогаббронорит, 2) 4108-3 — меланогаббронорит, 3) 4108-4 — то же, 4) 4108-7-перидотит, 5) 0225 — то же, 6) 0229 — габбро, 7) 4108-10-габбро. В оливиновом меланогаббронорите (4108—5) установлены зерна бадделеита, а зерен циркона в настоящее время не найдено. Для бадделеита в ряде случаев характерны примеси Ti, Ca, Mg, возможно, вследствие мелкого размера зерен — 2—4 μm. В метаперидотите (0225) 3 зерна бадделеита, сохраняя свои размеры, существенно меняют состав (от 1 к 3-му)(%): 1) ZrO_2 — 91.98, Au_2O_3 — 3.24, Re_2O_7 — 2.57, FeO — 0.56, TiO_2 — 1.65; 2) ZrO_2 — 90.71, Au_2O_3 — 2.55, HfO_2 — 1.85, TiO_2 — 2.24, SiO_2 — 1.01, FeO — 1.64; 3) ZrO_2 — 73.27, SiO_2 — 12.46, TiO_2 — 6.90, MgO — 2.13, CaO — 1.01, FeO — 4.23. Составы зерен цирконов: 4) ZrO_2 — 56.81, SiO_2 — 35.25, MgO — 3.62, CaO — 1.95, FeO — 1.65, Al2O3 — 0.71; 5) ZrO_2 — 61.06, SiO_2 — 30.48, MgO — 0.76, CaO — 1.03, FeO — 2.58, Na_2O — 0.74, K_2O — 0.74, TiO_2 — 2.21. Метаперидотит (0227) состава: SiO_2 — 38.37, TiO_2 — 1.13, Al_2O_3 — 5.23, MgO — 25.84, MnO — 0.25, CaO — 3.97, Na_2O — 0.39, K_2O — 0.21, FeO — 19.52, V_2O_5 — 0.12, Cr_2O_3 — 4.76, NiO — 0.13 представлен, как и образец *4108-8,* серпентинитом, также присутствует хлорит, иддингсит, боуллингит, соссюрит. Встречено одно очень маленькое зерно бадделеита. Метагаббро_(4108-10) представлен псевдоморфно-

замещенными зернами оливина и клинопироксена, из рудных минералов присутствуют магнетит, титаномагнетит, сфен. *Здесь обнаруживается разнообразие цирконов по формам и составу в устойчивой ассоциации титаномагнетит — сфен — циркон*. Выявлены два зерна «неравновесного» циркона в ядрах и сфена по основной площади зерен. Они развиваются на границе амфибола и хлорита и представлены в ядре (%): SiO_2 — 31.00 — 29.96; CaO — 21.06 — 25.82; TiO_2 — 27.09 — 35.03; ZrO_2 — 19.83 — 6.61; Al_2O_3 — 1.02 — 1.71; FeO — 0.87. Зона сфена стабильна по своему составу: SiO_2 — 29.78 — 30.04, CaO — 29.27 — 28.84, TiO_2 — 39.48 — 40.20, иногда с примесями: Sc_2O_3 _ 0.44, Al_2O_3 — 1.03 — 0.92 и др. При работе на микрозонде ниже зерна циркона произошел прожиг, возникший при определении в зерне Po, вызвавшего крупную дискуссию относительно его появления. Зерна цирконов или бадделеитов в настоящее время в лавах Гольца не найдены, **однако ксенолиты зеленых сланцев (рассланцованных габброноритов — ?) в фумарольной трубке на вершине горы, имеющих аналогичную минеральную ассоциацию (амфибол + сфен+ zr (bad), содержат мелкие (до 5 μm) кристаллы zr с разными примесями.**

Лавовое озеро Виктория в районе г. Б. Левгора многократно привлекало интересы исследователей своей структурой, строением и мощностью и неоднократно описано. В.С. Куликовым и С.Я. Соколовым была отобрана серия образцов, которые в настоящее время изучены на микрозонде. Кумулятивная зона в основании озера (обр. 5) состава, в среднем (%): SiO_2 — 49.00, TiO_2 — 0.48, Al_2O_3 — 8.27, FeO — 10.28, MgO — 24.09, CaO — 6.42, Na_2O — 1.04, Cr_2O_3 -0.43 насыщена расплавными включениями в оливинах и хромитах, однако цирконы в нем не установлены. *Образец 75* — оливиновый кумулат состава (%): SiO_2 — **47.39**, TiO_2 — 0.41, Al_2O_3 — 10.03, Fe_2O_3 — 11.35, MgO — **22.21**, CaO — 6.78, Na_2O — 1.49, K_2O — 0.34 содержит несколько зерен бадделеита и циркона. Бадделеит определен в центре зерна (1 x 2.5 μm), содержит примесь Au и Hf. Близкое по составу другое зерно бадделеита, как и сростки размером 0.5 μm, отличается отсутствием примеси Au, возможно, за счет ограниченного времени анализа, но имеет примесь Nd.

Плато лавовое Синегорье (г. Мяндуха) — плато коматиитовых базальтов Синегорье, благодаря хорошей изученности при проведении тематических (ИГ КарНЦ РАН) и разведочных (ПГО «Архангельскгеология») работ является базовым. В разрезе выделено 12 покровов, из которых 4 нижних не обнажены и зафиксированы только в скважине, 3 — установлены непосредственно на г. Мяндухе, а остальные на горках к северу от нее. Общая мощность лав участка Мяндуха — более 400 м. В одном из шлифов были найдены кристаллиты циркона и бадделеита размером меньше 1 μm. Размеры зерен бадделеита не превышают по длине 2 μm. Состав цирконов (вес. %): SiO_2 — 44.11 — 35.93 — 42.38 — 46.43; ZrO_2 — 55.89 — 64.07 — 53.57 — 57.62, достаточно устойчив, но отличается от составов цирконов из других объектов.

Интрузив Выжига площадью около 20 кв. км, находится к СВ от Бураковского плутона и располагается между последним и палеорифтом Ветреный Пояс. Вмещающими породами для интрузива являются различные катаклазированные и милонитизированные неоархейские гранитоиды палеоархейского Водлозерского блока и протерозойские (?) постинтрузивные физические коры выветривания по ним. В нем выделяются следующие зоны (снизу вверх): метапироксенитовая (хлорит-тремолитовые, обычно рассланцованные породы) — до 5 м; перидотитовая с редкими маломощными прослоями «оливиновых хромититов» и горизонтом вебстеритов — до 200 м; пироксенитовая — до 100 м; габброноритовая — более 20 м; лейкогаббровая (диоритовая) — около 150 м. В западной части массива известен ряд скважин (50, 51, 53, 58, 59) ПГО «Архангельскгеология» (1977 г.), частично задокументированных авторами. Также часть материалов была передана авторам руководством Плесецкой ПЭ для их изучения. Скв. 59 вскрыла нижнюю часть интрузива в контакте с вмещающими гранитоидами. На гл. 120.0–122.3 м установлен прослой оливиновых «хромититов», а на гл. 127.5 м — линзочки с сульфидами никеля, меди и серебра. Вмещающие катаклазированные гранитоиды рабурены в интервале 197.0 — 200.0 м. Зерна бадделеита установлены вблизи контакта с вмещающими породами — нерасчлененными гранитоидами и амфиболитами палеоархея, как правило, деформированы и находятся в «оболочке» циркона. Бадделеиты в центральной части массива, особенно вблизи и в хромитовом горизонте, в основном, чистые, однако мелкие. Обращает на себя внимание элементная зональность внутри зерен: для бадделеита характерно Au, реже W; для цирконов — W, реже Au. Пара бадделеит — циркон в обнажениях имеет следы деформации, а бадделеиты повсеместно окутаны оболочкой циркона. Полученные результаты весьма оптимистичны для поиска объектов на установление изотопных возрастов мафит-ультрамафитов интрузивной фации. Выявлены две индикаторных позиции: 1) центральные части массивов, не затронутые контаминацией кислой коры; 2) выявление элементной зональности в бадделеитах для идентификации временной позиции образования (преобразования — ?) минерала. Исходя из имеющегося материала, необходимо признать, что цирконы являются не только ксеногенными, но и вторичными по отношению к бадделеиту.

Дайковый комплекс вулканно-плутонической ассоциации Ветреный Пояс наиболее ярко представлен на Водлозерском блоке, где выделяется две группы даек: габброноритовые (Дедовская, Авдеев-

ская, Шальская, Суховодлинские, Симон и др.) и перидотитовые (Копполоозерская, Винельская и др.). Из первых изучались Авдеевская, Шальская, Дедовская, сложенные авгитом, бронзитом, пижонитом, плагиоклазом, а также сульфидами, редко микроклином и кварцем. Размеры зерен бадделеита в них достигают 5 μm, для него характерны такие примесные элементы, как Hf, Au, Re, W. Авторами установлено, что по появлению того или иного элемента в бадделеитах, а, особенно, в ассоциации с цирконами, можно проследить эволюцию всего процесса. Так, в ряде зерен цирконов появляются зоны, обогащенные Ce. Ранее было показано, что церит и другие цериевые минералы весьма характерны для зон спинифекс в коматиитовых базальтах гг. Голец, Б. Левгора, реже — Мяндуха. Ce устанавливается в ряде зон в цирконах, что может свидетельствовать о присутствии признаков единого процесса обогащения этих минералов РЗЭ.

Цирконы в исследуемом комплексе пород имеют очевидный «вторичный» характер. Они делятся на: 1) ксеногенные, захваченные лавой (Синегорье) и концентрирующиеся в донной части покровов или в кровельной части интрузий, за исключением массива Выжига, где они приурочены ко дну; 2) вторичные по бадделеитам в виде внешней оболочки, которая имеет тенденцию почти полностью их заместить. В ряде случаев выявлена перекристаллизация цирконов и появление свежей фазы в центральной части резорбированного зерна.

Первый опыт изучения ассоциации бадделеитов и цирконов в мафит-ультрамафитах вулканно-плутонической ассоциации Ветреный Пояс свидетельствует о серьезных проблемах в традиционном определении изотопного возраста, которое требует трудоемкой и предварительной аналитической работы.

Сравнительная характеристика алланита методом пиролизной хроматографии

А. А. Кульчицкая, В. Н. Бельский, Д. К. Возняк
ИГМР НАН Украины, Киев; *kulchec@igmof.gov.ua*

Алланит (ортит) — распространенный акцессорный минерал горных пород. Реже его количество достигает породообразующих значений. Обнаруженное жилообразное Анадольское рудопроявление редкоземельных руд в Восточном Приазовье (Украина), в котором главный минерал-концентратор редкоземельных элементов (REE) — алланит одновременно является главным породообразующим минералом, закономерно привлекло внимание к условиям формирования уникальной руды. Выделено две генерации минерала: алланит-1 — идиоморфные кристаллы сантиметрового размера, и алланит-2 — плотные агрегаты мелких бесформенных зерен, разбитых трещинами усыхания [1]. В подчиненном количестве в рудах содержатся кварц, эпидот, флюорит, апатит, бритолит, церит. Кварц находится в интерстициях кристаллов алланита-1, более крупные обособления кварца контактируют с алланитом-2 с признаками совместной кристаллизации в зоне контакта.

Изучение флюидных включений в кварце показало, что он кристаллизовался на последних этапах рудообразующего процесса, когда температура в среде минералообразования стабилизировалась до 150±20 °C. Концентрация Na-Ca-хлоридного раствора закономерно понижалась от 24 (170 °C) до 16 % (150 °C) с одновременным обогащением натрием. Газовые включения, содержащие CO_2 очень низкой плотности, указывают на то, что давление флюидов не превышало 30 МПа, вероятнее, ≤ 10 МПа [2]. Включения в кварце в определенной степени характеризуют условия кристаллизации алланита-2, но оставляют открытым вопрос о параметрах кристаллизации алланита-1.

Некоторую информацию об условиях кристаллизации минерала можно получить, исследуя хроматографическим методом состав летучих продуктов его пиролиза [3]. Особенность применяемой методики заключается в ступенчатом повышением температуры от 50 до 1050 °C с определением состава пиролизного газа и массы индивидуальных соединений на каждой ступени. Использование метода пиролизной газхроматографии для реконструкции условий минералообразования базируется на следующих постулатах: а) в минералах существуют три категории летучих: свободные молекулы в открытых порах, молекулы в закрытых порах и химически связанные летучие соединения (прекурсоры молекул); б) летучие компоненты удерживаются разными силами, поэтому выделяются при разной температуре пиролиза; в) все летучие компоненты минерала связаны между собой и, кроме молекул в открытых порах, генетически связаны со средой минералообразования; г) наличие дефектов с летучими энергетически невыгодно, при кристаллизации и уплотнении минерала происходит или удаление

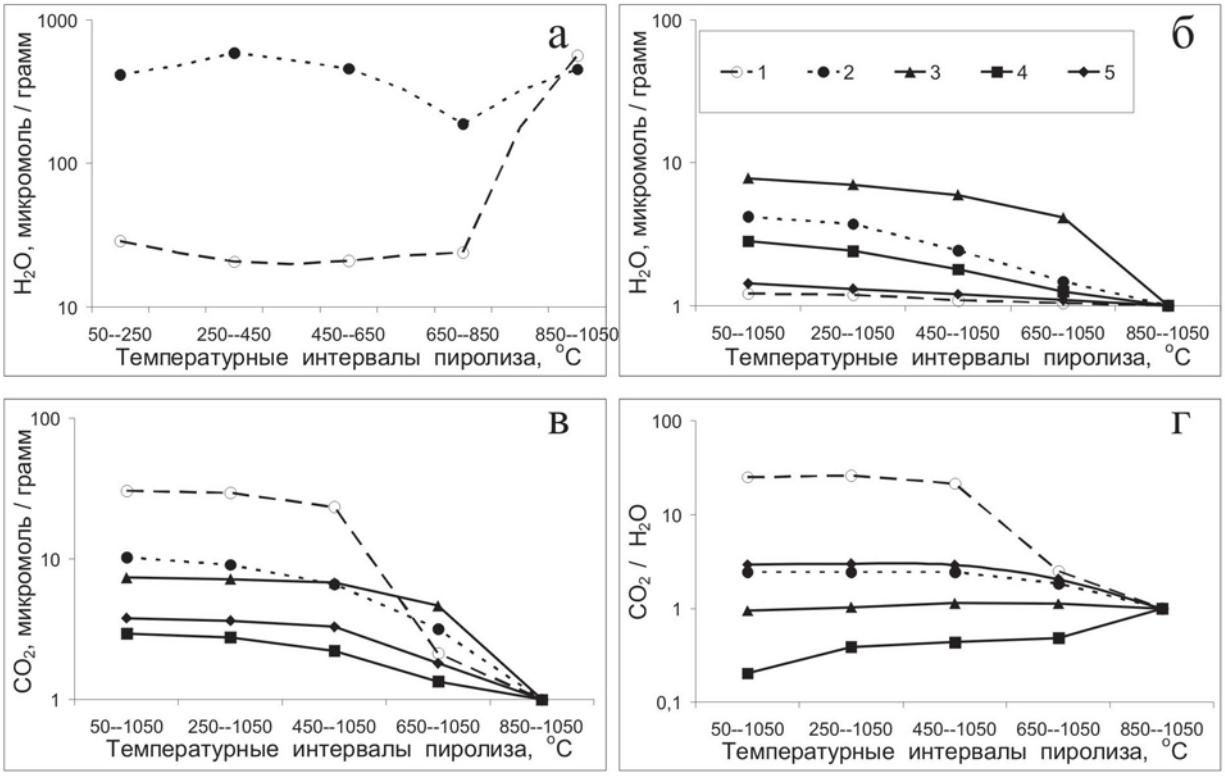
летучих примесей, или их упорядочивание в структуре.

Генетические выводы можно сделать, если сопоставить исследуемые объекты с другими, более изученными. Проведенные ранее сравнения [1] показали, что алланит из Анадольского рудопроявления и порода в целом характеризуются очень высоким потенциалом кислорода. По величине отношения H_2O/H_2 и CO_2/CO в продуктах пиролиза рудоносная порода не имеет аналогов на Украинском щите, что может быть обусловлено как малоглубинными условиями осаждения руды, так и щелочным составом рудообразующих флюидов. Генерации алланита отличаются по количеству летучих компонентов и температуре их выделения. В частности, кривые выделения воды в зависимости от температуры пиролиза (рис. 1, а) указывают на большое количество дефектов с водой в поздней генерации минерала по сравнению с более ранней. Сделан вывод, что алланит-2 кристаллизовался при ≤ 450 °С, или температура очень быстро снизилась до этого значения, тогда как температура кристаллизации алланита-1 была ближе к 850 °С.

Кроме генераций минерала из Анадольского проявления, газопиролитическим методом в равных условиях (фракция 0.5–1 мм, навеска 0.5 г) исследованы монофракции алланита из салтычанского гранита (Западное Приазовье), а также из музейных образцов пегматитов Ильменских гор и Слюдянского района. Сопоставление полученных данных (см. таблицу) подтверждает аномально высокие значение H_2O/H_2 и CO_2/CO для образцов из Анадоли и обращает внимание на довольно высокие значения CO_2/H_2O для алланита-1, не согласующиеся с включениями CO_2 низкой плотности в кварце.

Сложное строение газопиролитических спектров алланитов, состоящих из пересекающихся кривых, затрудняет сопоставление полученных данных. Для упрощения результаты анализов преобразованы. Кривые *выделения летучих соединений* в зависимости от температуры пиролиза (рисунок, а) заменены кривыми *изменения содержания летучих* компонентов в минерале по мере удаления из него низкотемпературных летучих фракций (рис., б–г). Кроме того, результаты анализов нормированы по составу самой высокотемпературной фракции. Полученные таким образом кривые предоставляют информацию о динамике выделения летучих компонентов из минерала, характеризуют вклад низкотемпературных продуктов пиролиза в общее количество летучих в минерале, но никак не само количество.

Из кривых изменения содержания H_2O (рисунок, б), следует, что алланит-1, подобно алланиту из пегматитов Слюдянки, должен был кристаллизоваться в спокойных условиях при высокой температуре (~750–850 °С). Кристаллы этих минералов содержат очень мало низкотемпературных дефектов с ОН-группами (прекурсоров H_2O) или молекулярной воды во включениях. Кривая изменения содержания H_2O субпараллельна оси абсцисс, следовательно, главный вклад принадлежит самой высокотемпературной фракции, т. е. структурным ОН-группам. Алланит-2,



Пиролизные характеристики алланита из разных рудопроявлений. Объяснение в тексте. Цифры в условных обозначениях соответствуют номерам образцов в таблице

Состав продуктов пиролиза (от 250 до 1050 °С) алланита из разных рудопроявлений

	Рудопроявление	H_2O, *мкмоль/г*	CO_2, *мкмоль/г*	H_2O/H_2	CO_2/CO	CO_2/H_2O
1	Анадольское*	1200	130	90	250	0.09
2	Анадольское**	2300	80	1200	190	0.04
3	Салтычья Могила	1900	85	25	30	0.04
4	Ильмены	900	45	11	7	0.03
5	Слюдянка	1700	35	4	2	0.04

* — алланит-1, среднее из 8 анализов; ** — алланит-2, среднее из 5 анализов

как и алланит из пегматитов Ильменских гор, кристаллизовались на фоне плавно снижающейся температуры, тогда как алланит из гранитов показывает сначала резкое увеличение количества дефектов с водородом, а затем его стабилизацию.

Динамику очищения минерала от дефектов с углеродом (прекурсоров CO_2, CO, CH_4) также определяла температура, но соединения углерода более летучи, чем вода, и на их летучесть большое влияние имело давление. Поэтому кривые изменения содержания CO_2 в пяти исследованных образцах не совпадают с таковыми для H_2O. В одних случаях CO_2 удалялась быстрее, чем H_2O, в других — наоборот (рис., в). Исключение составляет алланит из гранитов, при кристаллизации которого дефекты с водородом и углеродом удалялись синхронно. Если теперь построить аналогичные кривые для отношения CO_2/H_2O (рис., г), то их направление будет характеризовать изменение давления при кристаллизации минералов, не указывая при этом на истинную величину этого давления. Из этих построений можно сделать вывод, что в гранитах алланит кристаллизовался в стабильной барической обстановке, изменяющейся только вследствие снижения температуры. Кристаллизация алланита из Ильменских гор происходила на фоне медленного снижения давления, что возможно только в условиях сравнительно открытой системы. Остальные минералы кристаллизовались при повышении давления. Особенно резкое увеличение количества CO_2 по сравнению с H_2O фиксируется для алланита-1 Анадольскоого рудопроявления.

Согласно экспериментальным данным, алланит принадлежит к высокотемпературным и высокобарическим минералам [4]. Поэтому маловероятной представляется кристаллизация сравнительно крупных идиоморфных кристаллов алланита-1 Анадольского рудопроявления при РТ-условиях, полученных вследствие изучения включений в кварце. Результаты газопиролитических сопоставлений показывают, что, вероятно, это был процесс сродни жильному пегматитообразованию. Он характеризовался медленным снижением высокой температуры на фоне возрастающего давления и необычным составом флюида.

Литература

1. *Бельський В. М., Кульчицька Г. О., Возняк Д. К., Гречановська О. Є.* Химический состав алланита как индикатор флюидного режима формирования Анадольской «дайки» // Mineralogical journal. Ukraine, 2013. Т. 35, № 1. С. 50—59 (на украинском).

2. *Кульчицька Г., Возняк Д., Галабурда Ю.* и др. Об условиях образования Анадольской алланитовой «дайки» (Восточное Приазовье) // Мінералогічний збірник, 2012. № 62. Вып. 2. С. 141—148 (на украинском).

3. *Кульчицька Г.* Пиролитическая газовая хроматография минералов — новый метод генетической минералогии // Мінералогічний збірник, 2010. № 60. Вып. 1. С. 10—19 (на украинском).

4. *Hermann J.* Allanite: thorium and rare earth element carrier in subducted crust // Chemical geology, 2002. V. 192. P. 289—306.

Роль типоморфизма минералов редкометалльных месторождений в решении генетических и практических проблем

И. И. Куприянова, О. А. Кукушкина
ФГУП «ВИМС», Москва, *kuprijan@aha.ru*

Среди минералогов известны резкие высказывания, отрицающие перспективность учения о типоморфизме. Их критика имеет под собой рациональную основу, так как не создано теоретической базы для анализа количественных зависимостей между физическими характеристиками минералов и термодинамическими параметрами рудообразования. Кроме того, накопление эмпирических данных по закономерностям типоморфизма оказывается трудоёмкой задачей и в какой-то мере дискредитировано поверхностными выводами на основе недостаточного количества наблюдений. Вместе с тем, полученные результаты выявили целый ряд зависимостей, подтверждённых статистическими расчётами [1].

1. Зональность рудных районов с внутриинтрузивным оруденением [2].

Условия рудообразования на месторождениях редкометалльных гранитов и щелочных метасоматитов закономерно изменяются в зависимости от их геодинамической позиции и глубинности формирования, что адекватно отражается на типоморфных признаках минералов. Танталоносные редкометалльные граниты кислого ряда (Li-F-типа) локализуются в тыловых зонах областей субдукции, а гранитоиды щелочного ряда и щелочные метасоматиты формируются в связи с рифтогенными структурами в областях более мощной и жёсткой земной коры. С увеличением щёлочности гранитоидных серий в составе слюд из Ta-Nb руд возрастает активность Fe и Mg при уменьшении активности Al, что соответствует различию в относительной основности этих металлов. Эта закономерность фиксируется также на спектрах РЛ микроклина и альбита увеличением роли центров с участием Si, Al, Pb^{2+} и Mn^{2+} в месторождениях кислого ряда, а Fe^{3+} — щелочного ряда.

Для рудных районов с Li-F гранитами также выявлены следующие закономерности:

— В соответствии с понижением температуры кристаллизации последовательных генераций акцессорного флюорита из гранитоидов разной рудоносности в них от ранних стадий к более поздним возрастает величина F^0_i, что предположительно связано с составом активаторных примесей РЗЭ, обладающих разной восстановительной способностью, и обусловлено повышением степени окисления РЗЭ в результате частичного смешивания глубинных флюидов с метеорными водами на поздних стадиях.

— Танталовое и вольфрамовое оруденение в гранитных плутонах сложного многофазного строения формируется в связи с разными фазами, различающимися по степени дифференциации флюидно-магматической системы. Оруденение W связано с лейкогранит-аляскитовым формационным типом II фазы, а Ta — с субщёлочногранитовым типом III фазы. Соответственно, более высокая концентрация ионов Mn^{2+} во флюорите ранней генерации из танталовых руд отвечает их формированию при более высокой фтороносности флюидов на альбитит-грейзеновой стадии по сравнению с грейзеновой стадией менее фтористых флюидно-магматических систем, обусловивших образование вольфрамовых руд.

— Редкометалльные граниты разных фаций глубинности кристаллизуются в условиях различной степени открытости или закрытости системы, массивы гипабиссальной фации менее плотно экранированы кровлей вмещающих пород, что способствует удалению F и низкой концентрации ионов Mn^{2+} во флюорите; сохранение F в массивах мезоабиссальной фации проявляется в повышенной концентрации ионов Mn^{2+} во флюорите.

2. Зональность рудных районов с внеинтрузивным оруденением [3].

Зональность и глубинность формирования рудных районов с преимущественной локализацией оруденения во внеинтрузивной области определяется условиями отделения флюидных фаз и процессами их дифференциации по мере удаления от магматического очага.

Флюорит из руд бериллиевых месторождений грейзеновой генетической группы, связанных с гранитами мезоабиссальной фации, по сравнению с гипабиссальной фацией относительно обогащён Eu, что маркируется величиной $Eu/Eu^*>1$; а обеднение европием флюорита из месторождений гипабиссальной фации проявляется величиной $Eu/Eu^*<1$; эта закономерность находит своё объяснение результатами экспериментов [144] по определению коэффициентов распределения Eu между расплавом и сосуществующим флюидом в зависимости от давления: при повышенном давлении крупный ион

Eu^{2+} выдавливается во флюид, а при относительно низком давлении он застревает в полостях полимеризованного расплава.

Содержание Li и F в слюдах из грейзенов и жил на месторождениях Be, W, Mo и флюорита, формировавшихся в течение последовательных стадий грейзенового процесса и имеющих определённое положение в околоинтрузивной зональности, монотонно падает от ранних стадий к более поздним по мере удаления от интрузива и от нижних горизонтов к верхним, демонстрируя постепенное истощение флюидов этими элементами. Содержание Fe изменяется волнообразно под влиянием такого же изменения кислотности-щёлочности (волны кислотности, по Д. С. Коржинскому) на фоне постепенного понижения температуры.

В рудных районах Бурятии с гидротермальными месторождениями плавикового шпата и Be, связанными с субщелочным гранитоидным магматизмом, изменения индикаторных отношений РЗЭ и фотолюминесцентных свойств флюорита демонстрируют, что вблизи от магматических очагов рудоносные растворы имеют щелочной и окислительный характер, а по мере удаления становятся близнейтральными и восстановленными.

3. Зональность внутриинтрузивных месторождений [2].

Рудная зональность внутриинтрузивных Ta-Nb-рудных полей (минерализованных куполов) имеет обратный характер с резким вертикальным градиентом, что обусловлено, в первую очередь, сочетанием воздействия гравитационных и экранирующих факторов на процессы дифференциации флюидов; более лёгкие флюидные фракции поднимаются в апикальные зоны интрузивов, где накапливаются благодаря слабой проницаемости вмещающих осадочно-метаморфических толщ. Высокая концентрация фтора и элементов, которые мигрируют в виде фторкомплексных соединений и скапливаются под экранами плотных вмещающих пород, маркируется определёнными свойствами и особенностями состава слюд, кварца, полевых шпатов и флюорита. Например, в составе слюд от нижних горизонтов к верхним увеличивается содержание F и редких щелочей (Li и Rb), в миграции которых ведущую роль играют фторкомплексные соединения.

4. Зональность внеинтрузивных месторождений [4].

В целом, крупные жильно-трещинные и штокверковые месторождения грейзеновой группы, локализованные в экзоконтактовых областях крупных гранитных массивов и имеющие большую вертикальную протяжённость, проявляют слабо выраженную зональность. В вертикальной зональности надкупольных апокарбонатно-грейзеновых залежей (Вознесенское Be-флюоритовое месторождение) сочетаются признаки подэкранных и трещинных залежей. Это отражается в том, что в рудной залежи обнаруживаются признаки как прямой, так и обратной зональности. Так, вариации минеральных ассоциаций указывают на наличие элементов прямой зональности, когда более ранние минералы тяготеют к нижним горизонтам, а поздние концентрируются ближе к апикальным частям. В то же время температура гомогенизации включений минералообразующих флюидов во флюорите и его типоморфные признаки выявляет обратную зональность, при которой максимумы температуры и флюорит с соответствующими свойствами приурочены к наиболее богатым участкам залежи, в том числе, к верхним горизонтам. Таким образом, пространственная конфигурация температурного поля определяется, в первую очередь, распределением эндогенных флюидов, имеющих высокую теплоёмкость. Максимум температуры, естественно, наблюдается в начале флюидного потока в южной части месторождения, температура снижается вдоль потока, а более слабый максимум возникает в подэкранной области концентрации флюидов.

На Малышевском Be-изумрудном месторождении в соответствии с его уникально крупными масштабами вертикальная минералогическая зональность проявлена слабо. Признаки зональности подчинены признакам степени рудоносности рудных тел и составу вмещающих пород, в вертикальном разрезе они изменяются ритмично, маркируя чередование богатых и бедных блоков. Различие рудной и пострудной стадий на Малышевском месторождении достоверно устанавливается по содержанию ионов Mn^{2+} во флюорите. От богатых Be рудных тел к бедным закономерно изменяются свойства ряда минералов: возрастает основность плагиоклаза, уменьшается концентрация Ge-центров в кварце, а во флюорите устойчиво уменьшаются значения Mn^{2+} и содержание Yb, имеют тенденцию к снижению величины Yb^{2+}, Eu^{2+}, TR^{2+}; а отношения Yb^{2+}/Eu^{2+} и Yb/Eu возрастают. Все эти данные свидетельствуют о том, что концентрированное отложение берилла происходит на структурно-литологических барьерах в условиях, благоприятствующих миграции Be, т. е. повышенной активности F в относительно кислых растворах. Установлены корреляционные связи между изумрудоносностью рудных тел и особенностями состава и фотолюминесценции плагиоклаза и апатита. Индикаторная роль ионов Eu^{2+} и Mn^{2+}, определяющих ФЛ свойства этих минералов, обусловлена сочетанием глубинных условий формирования рудных тел и взаимодействием флюидов с вмещающими породами, которое включает как прямое заимствование ряда элементов, так и изменение их химической активности в зависимости от кислотно-щелочных характеристик флюидов и горных пород.

Литература

1. *Куприянова И. И., Кукушкина О. А.* Типоморфизм минералов и геолого-генетические модели эндогенных редкометалльных месторождений/Под ред. Г.А. Машковцева и В.И.Кузьмина. «Минеральное сырьё», № 12. М.: ВИМС. 2001. 145 с.

2. *Кукушкина О. А., Матиас В. В.* Флюорит как индикатор внутренней зональности и рудоносности редкометалльных гранитов Орловского месторождения (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2004. № 7. С. 740–759.

3. *Куприянова И. И., Кукушкина О. А., Шпанов Е. П., Соколов С. В.* Индикаторные свойства минералов – составная часть генетических моделей редкометалльных и флюоритовых месторождений // «Минеральное сырьё». № 18. 2006. С. 155–184.

4. *Куприянова И. И., Кукушкина О. А., Шпанов Е. П., Скоробогатова Н. В.* Типоморфизм минералов и геологические коллекции как вещественные модели месторождений бериллия / Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций — индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд. Мат. Всероссийской научной конференции. Годичное собрание РМО. ИГГ УрРАН. 2008. С. 60–63.

Типоморфные особенности хромшпинелидов из магматических пород севера Восточно-Европейской платформы

Л. П. Лобкова, И. М. Кукуй, Э. В. Никитина

НИГП АК «АЛРОСА» (ОАО), Санкт-Петербург; *lobkovalp@alrosa.ru*

Хромшпинелид является одним из основных индикаторных минералов кимберлитов и лампроитов (ИМК), в некоторых алмазоносных породах севера Восточно-Европейской платформы (ВЕП) он является ведущим. Кроме того, на данной территории он встречается в различных типах основных, ультраосновных и щелочно-ультраосновных пород широкого возрастного диапазона. Хромшпинелиды часто встречаются в шлиховых пробах, образуя полигенные и полихронные ореолы рассеяния. При поисках месторождений алмазов полигенность этого минерала создает сложности при отнесении его к определенному типу коренного источника.

В процессе выполнения прогнозно-поисковых работ на алмазы в АК «АЛРОСА» накоплен обширный материал по морфологии и химическому составу хромшпинелидов из кимберлитовых полей Каави и Куопио (Финляндия), Золотицкого и Кимозерского полей, лампроитов Костомукшского поля, пикритов и коматиитов Карелии и Ветреного пояса, щелочных пикритов и лампрофиров Порьегубского и Кандалакшского комплексов, расслоенных габбро-перидотитовых массивов, которые охватывают практически все разновидности хрошпинелидсодержащих магматических пород севера ВЕП.

Хромшпинелиды в венд-кембрийских кимберлитах поля Каави-Куопио, для которых характерна хромдиопсид-пироп-пикроильменитовая ассоциация ИМК, являются второстепенными минералами. Они встречаются в трубках, чаще в дайках в гранулометрическом классе –0.5+0.25 мм, представлены октаэдрами с вициналями или округлыми ребрами с равномерно-матированными поверхностями.

В среднепалеозойских кимберлитах Золотицкого поля хромшпинелиды являются преобладающими ИМК при подчиненной роли пиропа, хромдиопсида и отсутствии пикроильменита. Они представлены широким морфологическим спектром с преобладанием зерен неправильной формы и кристаллов октаэдрического габитуса с притупленными ребрами и вершинами. По размеру наблюдаются постепенные переходы от зерен 0.1–0.2 мм до 1.5–3.0 мм (преобладают 0.4–0.7 мм).

Хромшпинелиды в раннепротерозойских кимберлитах Кимозерского проявления являются практически единственным ИМК, им свойственны округлые и угловато-округлые формы с матированной и шагреневой поверхностью размером 0.1–3.0 мм, реже встречаются округлые искаженные корродированные октаэдры. Зерна хромшпинелидов характеризуется зональностью, которая выражается в их строении и химическом составе. Монолитное ядро окружено агрегатной оболочкой. Химический состав их периферийной зоны, по сравнению с центральной, характеризуется увеличением содержаний железа, титана, марганца и цинка, уменьшением алюминия, почти полным исчезновением магния. Количество хрома изменяется незначительно (см. таблицу).

В целом хромшпинелиды из кимберлитов характеризуются отсутствием сортировки зерен по размеру и морфологии, отсутствием зависимости морфологии зерен от химизма, наиболее широкими вариациями по содержаниям хрома, алюминия, титана (таблица), наличием кимберлитового тренда, присутствием зерен алмазной ассоциации, высоким

содержанием MgO, наличием в высокомагнезиальной области линейных трендов с отрицательной корреляцией магния и хрома.

В Костомукшском поле хромшпинелиды установлены в оливиновых и лейцитовых лампроитах, слагающих маломощные дайки среднерифейского возраста. Хромшпинелиды из оливиновых лампроитов представлены зернами двух генераций. Среди зерен первой генерации размером “2.0+0.25 мм, составляющих первые десятки знаков, по морфологии преобладают зерна неправильной угловато-округлой формы. Вторая генерация хромшпинелидов размером менее 0.25 мм составляет первые сотни знаков, среди которых по морфологии резко преобладают остроребериые октаэдры. Хромшпинелиды имеют монокристаллическое строение, обладают в целом высокой хромистостью и магнезиальностью, характеризуются вариациями по содержаниям основных оксидов (табл.). Среди них встречаются представители алмазной ассоциации.

Хромшпинелиды из лейцитовых лампроитов в равных количествах (первые десятки знаков) распределены по классам крупности –0.5+0.25 мм и –0.25 мм, представлены корродированными уплощенными и изометричными угловатыми зернами. Большинство их зональны — монолитное ядро окружено агрегатной каймой. Состав центральных частей соответствует магнезиальному алюмохромиту с низкими содержаниями Cr_2O_3 и FeO и практически полным отсутствием TiO_2. В кайме резко возрастает количество FeO, TiO_2, появляется примесь MnO, падает содержание Al_2O_3 и MgO. За счет выноса алюминия и магния немного увеличивается количество Cr_2O_3 (табл.).

Хромшпинелиды из оливиновых и лейцитовых лампроитов Костомукшского поля различаются по содержанию, морфологии и химическому составу. Наибольшим сходством состава с кимберлитовыми обладают хромшпинелиды оливиновых лампроитов, среди которых присутствуют зерна алмазной ассоциации.

Хромшпинелидсодержащие пикриты, коматииты и пикробазальты, образующие стратифицированные тела в составе раннепротерозойских (людиковий и вепсий) вулканогенно-осадочных свит, широко проявлены в Карелии. Хромшпинелиды из вулканитов суйсарской и вашозерской свит могут достигать в пробах ураганных содержаний (до тысяч знаков), размеры не превышают 1 мм, преобладая в мелких классах –0.25 мм и –0.1 мм. По морфологии преобладают корродированные остроребериые октаэдры и зерна октаэдрического габитуса. По химическому составу хромшпинелиды характеризуются узким диапазоном вариаций по содержаниям хрома, алюминия и титана (табл.) по сравнению с кимберлитовыми. Представители алмазной ассоциации отсутствуют.

В высокомагнезиальных вулканитах свиты Ветреного пояса акцессорные хромшпинелиды наблюдаются в виде октаэдров, реже округлых зерен, включенных в оливиновые или клинопироксеновые вкрапленники. Некоторые зерна зональны. Цент-

Особенности химического состава хромшпинелидов (мас. %)

Породы	Зоны	n	Cr_2O_3			TiO_2			FeO			MgO			Al_2O_3		
			min	max	x	min	max	x	min	max	x	min	max	x	min	max	x
Поля Каави и Куопио																	
Кимберлиты		152	24.8	64.3	49.9	0	5.5	1.54	9.76	41.7	22.6	6.28	19.1	12	0.68	45.8	11.9
Золотицкое поле																	
Кимберлиты		180	20.5	67.3	54.6	0	6.4	1.89	11.1	38	23.2	5.23	18.9	10.8	2.94	47.9	8.54
Кимозерское проявление																	
Кимберлиты	центр	195	35.9	69.7	59	0	4.5	0.7	9.7	33	16.1	6.2	16.6	11.3	1.17	27.5	10.7
	край	56	21.4	65.3	46.5	0.16	6.98	2.9	13.2	62.8	37	0	5.51	1.47	0.87	14.8	5.6
Костомукшское поле																	
Оливиновые лампроиты		20	44	64.7	58	0.02	3.4	1.5	11.5	24.4	16.7	8.5	16.5	14	3.4	13.7	8.3
Лейцитовые лампроиты	центр	4	30.6	36.4	33.4	0	0.2	0.08	11.5	11.8	11.6	15.4	16.9	16.4	35.4	40.5	47.8
	край	13	18.3	47	32.6	3.2	4.5	3.7	27.3	35.5	30.7	5.5	21.6	13.1	2.3	7.4	4.7
Суйсарская и Вашозерская свиты																	
Пикриты, коматииты		229	22.5	59.7	48.2	0	3.4	1.3	15.5	54.5	25.1	0	17.9	11.7	6.64	20.5	12.5
Свита ветреного пояса																	
Коматииты		33	23.6	52.6	46.4	0.07	5.11	0.7	21.9	64.4	36.5	0.2	12.4	2.2	4.2	15.4	11.5
Порьегубский комплекс																	
Минетты		33	32.1	51.2	41.5	0.01	1.77	0.84	9.56	60	24.8	0.14	18.3	11.2	1.61	34.6	18.9
Кандалакшский комплекс																	
Пикриты, лампрофиры, мелилититы, у/о фоидиты		75	24.4	71.9	50.3	0.69	4.05	2.04	0.33	42.2	26.1	0.37	16.3	10.6	0.58	24.6	9.02
Бураковский массив																	
Габбро, перидотиты		87	31.5	52.8	48.7	0.6	3	1.3	16.1	34.7	24.3	3.7	11.3	9	7.4	15.9	10.3

ральные части по составу отвечают алюмохромиту (табл.), внешняя зона обогащена Zn и Mg [2].

Хромшпинелиды установлены также в дайках щелочно-ультроосновного состава, относящихся к раннепротерозойскому Порьегубскому и среднепалеозойскому Кандалакшскому комплексам. В минеттах Порьегубского комплекса они содержатся в количестве десятков знаков. По составу являются низкохромовыми, практически не содержат титана, часть из них отличается высоким содержанием алюминия и железа (табл.). Они практически полностью соответствуют хромшпинелидам из лейцитовых лампроитов Костомукшского поля, но не имеют зональности.

В дайках Кандалакшского комплекса хромшпинелиды обнаружены в щелочных пикритах, лампрофирах, мелилититах и ультраосновных фоидитах. Содержание хромшпинелидов варьирует от единичных знаков до более 100 знаков на пробу. Их размер не превышает 0.5 мм. В большинстве проб преобладают зерна класса –0.1 мм. Хромшпинелиды представлены остроребериыми октаэдрами, реже октаэдрами с закругленными ребрами и вершинами. В целом по составу они характеризуются колебаниями содержаний Cr_2O_3 Al_2O_3, TiO_2, FeO и MgO (табл.). Наиболее высокохромовые хромшпинелиды встречены в щелочных пикритах.

Данные по составу хромшпинелидов из раннепротерозойского (сумий) расслоенного габбро-перидотитового Бураковского массива предоставлены В. Логиновым, а также заимствованы из литературных источников [1]. Хромшпинелиды встречаются в виде тонкой вкрапленности, образованной мелкими остроребериыми октаэдрами и октаэдрами с притупленными ребрами и вершинами размером 0.01–0.2 мм (преобладает 0.05–0.10 мм). Более крупные зерна неправильной формы имеют размеры 0.2–2 мм (преобладают 0.2–1 мм). По составу хромшпинелиды характеризуются минимальными содержаниями MgO и наиболее узкими пределами колебаний остальных оксидов (табл.).

На диаграммах состава хромшпинелидов наиболее четко отбиваются от кимберлитов коматииты Ветреного пояса и Карелии, породы расслоенного габбро-перидотитового Бураковского массива, большая часть дайковых пород Кандалакшского комплекса. Наибольшим сходством по составу хромшпинелидов обладают оливиновые лампроиты Костомукшского поля.

Выявленные особенности морфологии и химизма хромшпинелидов из различных пород северо-запада ВЕП позволят более надежно определять генетическую принадлежность хромшпинелидов из шлиховых ореолов.

Литература

1. Металлогения Карелии. Отв. Редакторы С. И. Рыбаков, А.И. Голубев, 1999.

2. *Смолькин В. Ф.* Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. Санкт-Петербург, «Наука», 1992. 265 с.

U-флюорит – индикатор дифференцированности рудных компонентов Пержанского фенакит-гентгельвинового месторождения (Украинский щит)

Т. Н. Лупашко[1], А. Н. Таращан[1], Е. А. Ильченко[1], Е. Е. Гречановская[1], Л. С. Дерский, А. А. Вишневский

[1] Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины;
e.grechanovskaya@gmail.com

Флюорит — сквозной минерал различных парагенезисов с редкометалльной минерализацией Пержанского фенакит-гентгельвинового месторождения [1, 2, 3]. С расположением месторождения в пределах древней Сущано-Пержанской тектонической зоны активизации Украинского щита (Волынский блок) связаны многоэтапность и длительность (от палео- до неопротерозоя) его формирования, интенсивность и многостадийность метасоматических процессов, глубокая дифференцированность вещества и зональное строение. Флюорит изучен в вертикальном разрезе месторождения, вскрытого на глубину 1500 м скважиной 21 с, и по латерали в верхней его части. В составе пержанских гранитов (гнейсовидных эгириновых, рибекитовых, сидерофиллитовых и аляскитовых с голубым кварцем) он ассоциирует с колумбитом, цирконом и касситеритом, а в гентгельвинсодержащих метасоматитах (альбит-микроклин-пертитовых и сидерофиллит-кварц-микроклин-пертитовых) и грейзенах — с фенакитом, циртолитом, касситеритом и пр. Для него характерны разнообразные морфология выделений (вкрапленность, гнезда, прожилки), окраска (фиолетовая разных оттенков, розовая и желто-бурая, зеленая и бесцветная) и содержание REE и Y (по данным метода ICP REE + Y составляет от 244.3ч791.4 до 2350.2ч55386.4 ppm). Анализ конфигурации спектров ренгенолюминесценции (РЛ),

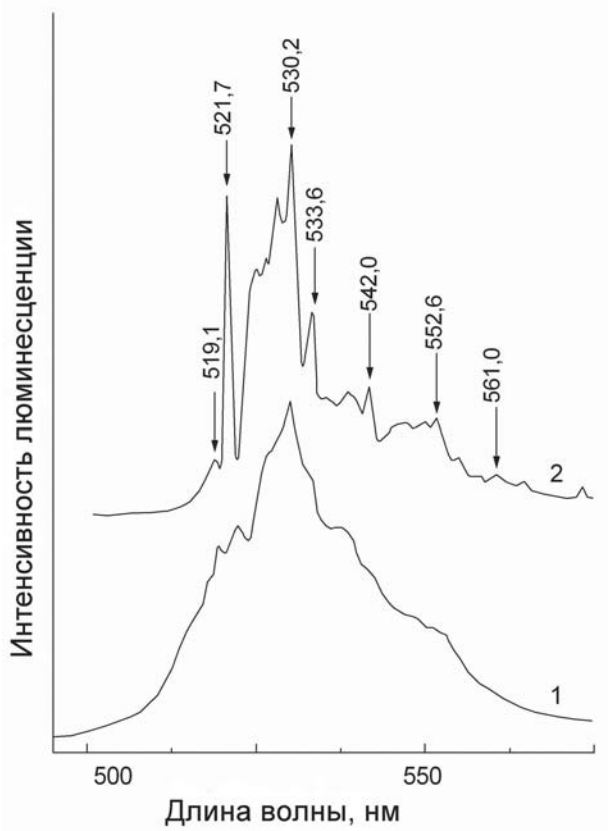


Рис. 1. Спектры ФЛ U-флюорита при 300 (1) и 77 K (2)

снятых в диапазоне 200–1000 нм (300 K), показал, что вкрапленному в пержанских гранитах флюориту присущ спектр РЛ «катугинского» типа [4]: в нём доминируют линии излучения (в порядке убывания интенсивностей) ионов $Dy^{3+}_{н/куб}$ (759 нм), $Dy^{3+} \bullet Na^{+}$ (582 нм) и $Er^{3+} \bullet Na^{+}$ (541 нм) [5]. Величина параметра $\Sigma REE_Y/\Sigma REE_{Ce}$ (соотношение концентраций центров трёхвалентных REE иттриевой и цериевой подгрупп) составляет 1.1ч1.9, а параметра $\Sigma_{прим.}/\Sigma_{деф.}$ (соотношение концентраций центров примесных ионов (REE и Mn^{2+}) и центров на собственных дефектах структуры (V_k-центров (полоса 280 нм) и M-центров ($2V^{-}_{F}$) (полоса ~745 нм)) — всегда >1. Содержание урана — 2ч22 ppm. В спектрах РЛ флюорита из гентгельвинсодержащих метасоматитов и грейзенов заметно возрастает интенсивность линии центров $Dy^{3+} \bullet OH>$ (573 нм) [4]. Отмечается увеличение концентрации центров РЛ ионов HREE ($\Sigma REE_Y/\Sigma REE_{Ce}$ = 1.5ч3) и Mn^{2+} (в 5ч20 раз). Значение параметра $\Sigma_{прим.}/\Sigma_{деф.} \le 1$. Во вкрапленном в метасоматите флюорите желто-бурого цвета — U = 112 ppm.

При УФ-облучении зафиксировано изумрудно-зеленое свечение некоторых прокаленных (1173 K, 20 мин.) образцов флюорита, природные аналоги которых окрашены, как правило, в темно-фиолетовый цвет с характерным пурпурным оттенком. В их спектрах фотолюминесценции (ФЛ) (диапазон 400–700 нм, возбуждение λ_b=365 нм, 300 и 77 K) присутствуют узкие линии излучения ионов U^{6+} (электронная оболочка $5f^1$, основное состояние $^2F_{5/2}$) (рис. 1), занимающих структурные позиции Ca^{2+} с компенсацией избыточных зарядов по схеме $4O^{2-} \rightarrow 4F^{-}$ [6]. U-содержащий флюорит (U-флюорит) — минерал поздней ассоциации. Он преимущественно развит в верхних горизонтах месторождения (метасоматитах и грейзенах), но в ассоциации с обычным флюоритом встречается и на глубине. Результатом воздействия U-флюидов является и замещение ко-

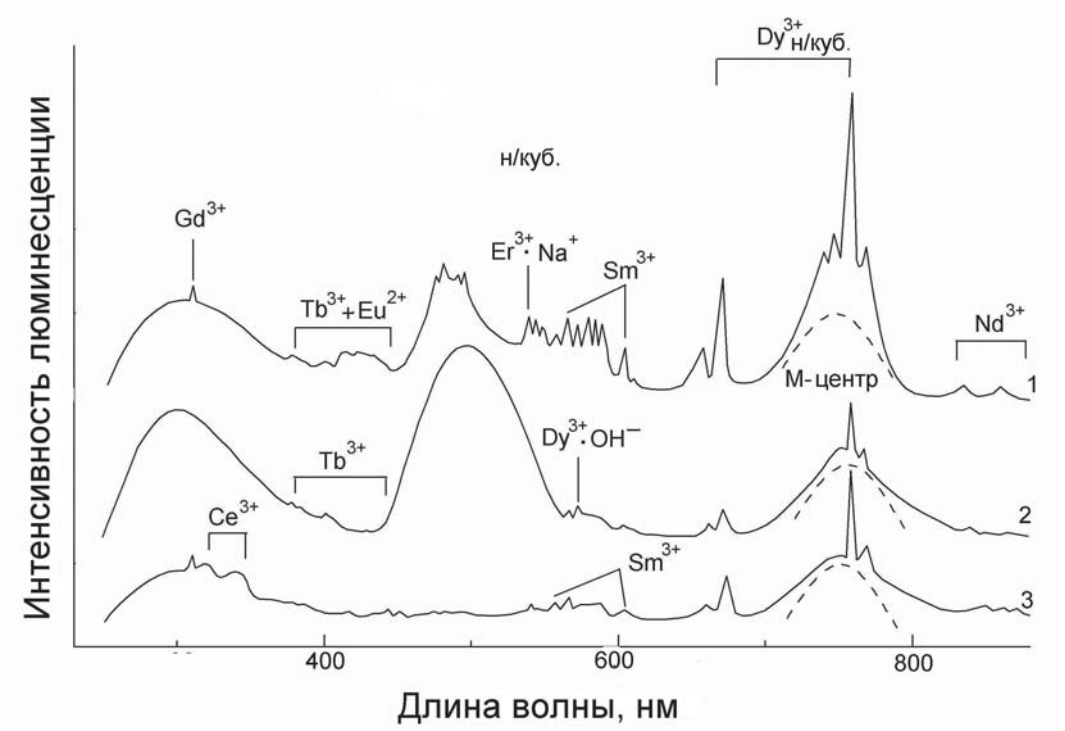


Рис. 2. Спектры РЛ U-флюорита (300 K): 1 — гнездо; 2 — друза кубических кристаллов в трещине и 3 — тонкодисперсный кварц-флюоритовый прожилок

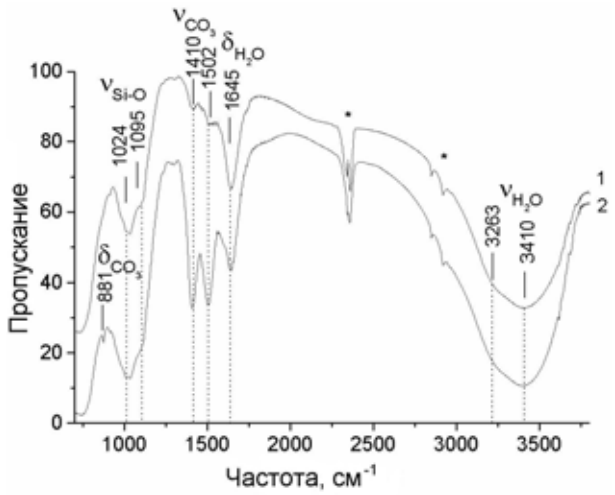


Рис. 3. ИК-спектры U-флюорита (гнездо) в разных точках (1, 2) спайной пластинки при 300 K.
* — паразитные полосы

лумбита U-пирохлором в альбитизированных и окварцованных эгириновых гранитах (скв. 21с, гл. ~ 1200 м) [3]. Кристаллохимические особенности U-флюорита — из гнезда, друзы кристаллов в трещине в ассоциации с сульфидной минерализацией и тонкодисперсного кварц-флюоритового прожилка в метасоматитах — изучались методами РЛ, инфракрасной (ИК-) спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР *MAS*) на ядрах ^{1}H и рентгеноструктурного анализа. Предполагается, что образование U-флюорита этих морфологических разновидностей происходит на фоне постепенного снижения температуры. В U-флюоритах установлены высокие концентрации следующих примесных центров РЛ: $Er^{3+} \cdot Na^{+}$ — гнездо (рис. 2-1); Mn^{2+} — друза в трещине с сульфидами (рис. 2-2); Ce^{3+} — кварцево-флюоритовый агрегат (рис. 2-3). В последнем образце параллельно с REE_{Ce} накапливаются уран и свинец (U = 207, Pb =97 ppm). Характерная особенность всех спектров РЛ U-флюоритов — интенсивные полосы М-центров ($2V_F^- \cdot O^{2-}{}_F$) (рис. 2).

ИК-спектры (300 и 673 K) в диапазоне 700–8000 см$^{-1}$ спайных пластинок гнездового U-флюорита получены на Фурье ИК-спектрометре Bruker IFS-66 FTIR (рис. 3). Полосы поглощения с частотой 1024 и 1095 см$^{-1}$ в спектрах отнесены к валентным колебаниям связей Si — O силикатного включения [7]. Полосы 1410 и 881 см$^{-1}$ связаны с валентным и деформационным колебаниями иона $[CO_3]^{2-}$ [7]. Полосы: широкая с максимумом ~ 3410 см$^{-1}$ и плечом 3200 см$^{-1}$; узкая 1645 см$^{-1}$ и очень слабая ~ 5200 см$^{-1}$, — принадлежат валентным, деформационным

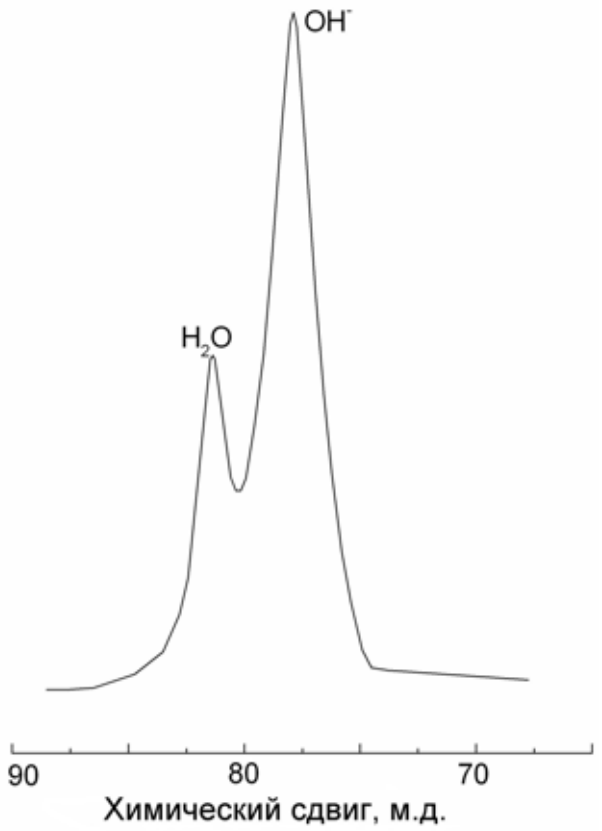


Рис. 4. Спектры ^{1}H ЯМР *MAS* кристаллов U-флюорита из друзы в трещине

и составным колебаниям включений вакуольной воды, соответственно [8]. Отжиг (2 часа) приводит к частичному удалению воды.

По спектрам ЯМР (спектрометр Avance-400 (Bruker)) для U-флюорита из друзы в трещине оценивалось количество протонов структурных OH-групп и вакуольной воды и установлено преобладание содержания первых из них (рис. 4). Отметим, что в спектрах РЛ этого образца четко проявлены и линии тригональных центров $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (рис. 2-2).

Образцы U-флюорита исследованы на дифрактометре ДРОН-2 ($Cu_{Кб}$-излучение, скорость сканирования 0,25 град/мин). Параметры элементарной ячейки (*a*) и субструктуры образцов (ОКР — размер областей когерентного рассеивания; e — величина микродеформации; P — мозаичность структуры) приведены в таблице. Наиболее низкие значения параметра *a* и P U-флюорита установлены для образца из кварц-флюоритового агрегата. Параметры структуры кристаллов U-флюорита из друзы наиболее близки к эталонному образцу ($a_{эталон}$=5,4630, карточка № 88-2301, PCPDFWIN, PDF-2, 2001).

Структурные параметры U-флюоритов

Морфология	*a*, нм	V, нм^3	$\varepsilon = \Delta a/a$	ОКР	P,%
Гнездо	0.54635 (1)	0.16308	$9.1 \cdot 10^{-5}$	5691	31.1
Друза кристаллов	0.54632 (1)	0.16306	$3.66 \cdot 10^{-5}$	9791	25.2
Кварц-флюоритовый прожилок	0.54580 (1)	0.16259	$9.16 \cdot 10^{-4}$	1913	43

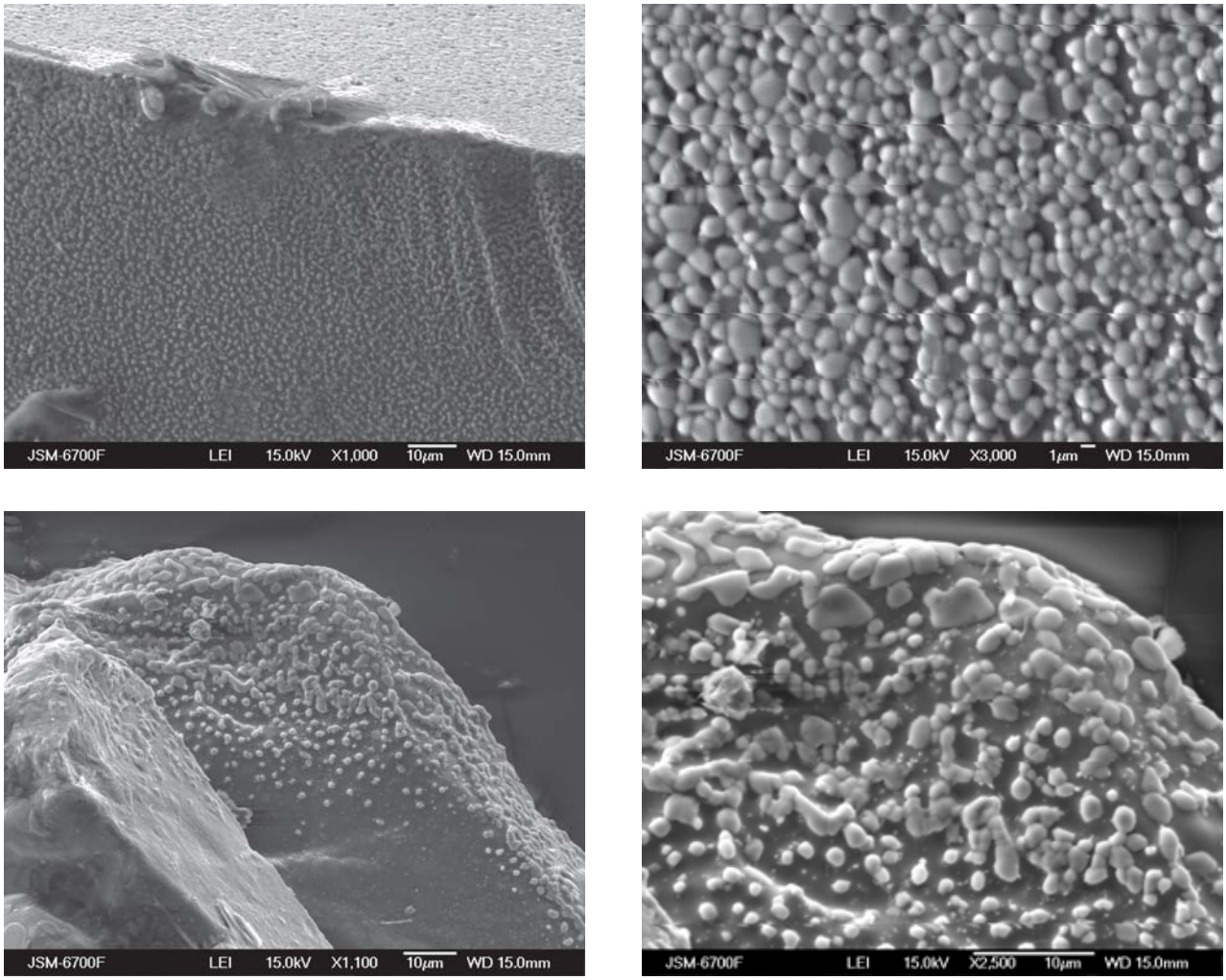


Рис. 5. Глобулярное строение кальцита на поверхности кристаллов флюорита

Зерна U-флюорита имеют матовую поверхность из-за развития тонких глобулярных пленок (рис. 5), установленных с помощью растрового электроннного микроскопа JSM-6700F. Состав глобул определен как кальцитовый (микроанализатор JXA-8200).

Изоморфные замещения и структурные особенности флюорита обусловлены геохимической неоднородностью глубинных флюидов в широком интервале температур и времени. Кристаллизация U-флюорита происходит по мере накопления урана в остаточных фтор-водно-карбонатных флюидах и свидетельствует о высокой степени дифференцированности рудных компонентов на месторождении.

Авторы признательны Н. А. Беспалько, С. Г. Кривдику и К. М. Бучинской за образцы флюорита, предоставленные для исследований в разное время.

Литература

1. *Безпалько Н. А.* Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині. Київ: Наук. думка. 1970. 164 с.

2. *Галецький Л. С., Романюк Л. С.* Геолого-геохімічні умови формування Пержанського родовища гентгельвіну // Записки Українського мінерал. тов-ства. 2011. Т. 8. С. 41–44.

3. *Бучинская К. М., Нечаев С. В.* Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит) // Минерал. журн. 1994. Т. 16, №1. С. 15–29.

4. *Лупашко Т. Н., Шурига Т. Н., Силаев В. И.* и др. Распределение спектроскопически-активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Минерал. журн. 2007. Т. 29, № 3. С. 82–92.

5. *Красильщикова О. А., Таращан А. Н., Платонов А. Н.* Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наук. думка, 1986. 224 с.

6. *Таращан А. Н.* Люминесценция минералов. Киев: Наук. думка. 1978. 296 с.

7. *Moenke H.* Mineral spektren, 1-11. Berlin. AkademieVerlag, P. 1962–1966.

8. *Aines R. D., Rossman G. R.* Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. 1984. Vol. 89. P. 4059–4071.

Особенности состава и строения железомарганцевых конкреций шельфа Балтийского моря

Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *cryst@geo.komisc.ru*

В настоящее время промышленность испытывает дефицит в таких полезных ископаемых как марганец, кобальт, никель, медь и другие. Железомарганцевые конкреции (ЖМК) являются уникальными образованиями, которые содержат весь комплекс этих элементов. Особенно актуальными представляются исследование и использование конкреций, образующихся на небольших глубинах, поскольку их добыча и переработка более рентабельна с промышленной точки зрения. Нами изучались железомарганцевые конкреции шельфовой зоны Балтийского моря (северо-восточная часть Финского залива, месторождение Вихревое). В комплекс научно-исследовательских методик входили рентгеноструктурный анализ и минералогические исследования образцов в естественном состоянии и после высокотемпературного нагрева, а также рентгенолюминесцентный, термический анализы и мессбауэровская спектроскопия.

Исследованные нами образцы ЖМК представляют собой, в основном, сферические образования размером 1–2см. По результатам химического и рентгенолюминесцентного анализов исследованные образцы относятся к классу железистых конкреций с содержанием (в %): MnO — 28.99, Fe_2O_3 — 36.74, P_2O_5 — 4.5, Al_2O_3 — 4.7, SiO_2 — 18.42, S — 0.51, K_2O — 1.3, CaO — 2.5, TiO_2 — 0.29, ZnO — 0.12, Sr — 0.13, Ba — 0.18 и др. Внутреннее строение конкреций достаточно однородно. В большинстве случаев отсутствует ядро, либо ядром служат обломки других конкреций. Ярко выраженная зональность в структуре конкреций не наблюдается.

Железомарганцевые конкреции сложены тонкодисперсными минеральными фазами, диагностика которых крайне затруднена. Данные фазы дают слабые, размытые рефлексы на рентгенограммах, очень часто рефлексы разных фаз совпадают. В этом случае информативным является использование высокотемпературного нагрева с последующим исследованием новообразованных фаз. Нами изучалось влияние высокотемпературного нагрева на вещество конкреций в воздушно-сухом состоянии. Нагрев производился в муфельной печи на разных температурах (от 200 до 900 °С с интервалом через 100 °С). В каждой точке вещество конкреций выдерживалось до 2 часов с последующим исследованием продуктов прокаливания.

По результатам дифрактометрических исследований установлено, что в исходных образцах железомарганцевых конкреций Балтийского моря в кристаллической форме находятся только марганецсодержащие фазы, такие как бернессит, вернадит, асболан. Результаты термического анализа показывают изменение структурного состояния фаз, слагающих конкреции. Четко прослеживается эндотермический эффект в области 220–230 °С, обусловленный потерей основной массы слабосвязанной воды. Потеря веса в интервале 700–900 °С связана с образованием магнитных фаз железа.

Мессбауровские спектры железомарганцевых конкреций, прогретых при различных температурах, позволяют выявить формы нахождения рентгеноаморфных фаз железа. В образцах, прогретых при температуре не выше 500 °С, наблюдается несколько асимметричный дублет с изомерным сдвигом около 0.35 мм/с, квадрупольным расщеплением 0.92 мм/с и шириной линии около 0.65 мм/с, показывающий, что железо в образцах находится в трехвалентном состоянии. Дублет с меньшим расщеплением ($\delta = 0.35–0.37$, $\Delta = 0.64–0.67$, $\Gamma = 0.34–0.41$ мм/с) имеет параметры, характерные для гидроксида железа — лепидокрокита (γ-FeOOH) [1]. Эта минеральная фаза оксидного железа является основной в ЖМК Индийского океана [2], однако в ЖМК шельфа Балтийского моря только 20–30 % ионов железа соотносятся с этим минералом. Большая часть железа (70–80 %) в изучаемых образцах представлена другой минеральной формой, обуславливающей дублет с большим квадрупольным расщеплением — $\delta = 0.34$, $\Delta = 0.97–1.13$, $\Gamma = 0.62–0.66$ мм/с. Такие значения квадрупольного расщепления наблюдались в комплексных оксидах и гидроксидах железа и марганца. Возможно, в данном случае, ионы железа, ответственные за основной дублет в спектрах ЯГР ЖМК Балтийского моря, локализованы в марганцевой минеральной фазе, например, вернадите — $(MnO_2)(Mn, Fe, Ca, Na)(O, OH)_2ЧH_2O$, или ее безводном варианте.

Судя по полученным спектрам ЯГР, при отжиге сначала γ-FeOOH и несколько медленнее вторая железо-марганец-оксидная фаза преобразуются в новые фазы железа с секстетной магнитной структурой спектра. Следы секстетов в спектрах появляются после отжига при 600 °С, а после отжига при 900 °С спектр становится почти чисто секстетным с небольшим вкладом дублета от второй фазы железа. Конечными продуктами отжига ЖМК являются гематит α-Fe_2O_3, обуславливающий магнитную структуру в спектре ЯГР с $H_{int} = 502$ кЭ, и его марганецсодержащий аналог якобсит — $(Mn,Fe)_2O_3$, на-

личию которого обязан второй секстет с H_{int} = 357 кЭ. Причем на долю гематита приходится более 70 % железа.

Электронно-микроскопические исследования показали существенное различие во внешней форме выделений железомарганцевых оксидов. Средний состав поверхностных участков по данным микрозондового анализа (в %): Na_2O — 2.21; MgO — 2.95; Al_2O_3 — 6.27; SiO_2 — 17.52; P_2O_5 — 3.26; SO_3 — 0.50; K_2O — 1.61; CaO — 2.15; MnO — 18.61; Fe_2O_3 _ 29.31. Таким образом, средний состав характеризуется железомарганцевыми соединениями с преобладанием железа и довольно высоким содержанием фосфора. Среди этой массы можно выделить и как чисто марганцовистые образования (состав (в %): MgO –3.32; Al_2O_3 –1.07; SiO_2 –2.22; SO_3 — 0.44; K_2O — 1.41; CaO –0.95; MnO –60.84; Fe_2O_3 — 4.75; BaO — 1.07), так и чисто железистые (состав (в %): MgO — 3.03; Al_2O_3 — 3.54; SiO_2 — 12.79; P_2O_5 — 10.41; K_2O — 0.45; CaO — 3.08; MnO — 4.58; Fe_2O_3 — 51.06) с повышенным содержанием фосфора.

Детальное изучение поверхности конкреций показало, что железомарганцевые оксиды образуют либо натечные формы, состоящие из наноразмерных чешуек, либо образуют микроглобулы. Микроглобулы отличаются по составу. Наиболее распространены железо-марганцевые сферолиты с включением фосфора в их составе (в %): MgO — 1.84; Al_2O_3 — 5.96; SiO_2 — 15.97; P_2O_5 — 3.56; K_2O — 1.20; CaO — 2.20; MnO — 18.52; Fe_2O_3 — 24.54; BaO — 0.77. Размер подобных глобул не превышает 2μm. Поверхность глобул состоит из наноразмерных чешуек. Такая структура поверхности аналогична поверхности бактерий, чехол которых выполнен минерализованным гликокаликсом. Подобного типа бактерии были обнаружены в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана [3]. Нами были обнаружены многочисленные микроглобулы пирита, поверхность которых по структуре не отличается от поверхности железомарганцевых образований. При этом широко обсуждается, и в последнее время не подлежит сомнению, возможность биогенного образования пирита.

Внутренняя структура конкреций совершенно отличается от поверхностной. Во внутренних зонах не наблюдается глобулярных образований. Железомарганцевые окислы образуют наноразмерную «сетку». Процессы минерализации бактерий в данных условиях проходят очень быстро. Это приводит к тому, что не наблюдаются кристаллические фазы, а только рентгеноаморфные, что характерно для бактериального минералообразования.

Остатки бактериальных структур, сложенные минерализованным гликокаликсом, являются типичной структурной формой рентгеноаморфных, тонкодисперсных оксидов марганца, также как и их микроглобулярная структура. Наноразмерность оксидов марганца может быть связана и с тем, что они являются продуктом жизнедеятельности цианобактерий, которые образуют вокруг себя чехлы из обогащенных марганцем компонентов. При этом наноструктуры оксидов марганца представляют собой волокнистые агрегаты.

Среди примесных минералов в конкрециях были обнаружены кварц, каолинит, глауконит, иллит, апатит, циркон, ильменит, кальцит, пирит, монацит, полевой шпат, барит, монтмориллонит, а также зёрна самородных металлов.

Кварц достаточно хорошо фиксируется по рефлексам на рентгенограммах, а также визуально в виде песчаного материала разной размерности и отдельных зёрен до 3–4 мм, вросших в рудную оболочку. Каолинит вместе с морской солью образует алевритистый налёт на поверхности конкреций и внутренних концентров, проникая туда по микротрещинам. Апатит в виде микрозёрен встречается редко, несмотря на высокое содержание фосфора. Размер зёрен в пределах 20–30 мкм. Циркон в образцах многочисленен. Большинство зёрен имеет кристаллографические очертания, иногда они сильно трещиноваты. Содержание гафния от 1.63 до 4.83 %. Размеры зёрен 7–40 мкм. Монацит представлен зёрнами размером 3–10 мкм. Содержание редкоземельных металлов в %: (La_2O_3 от 3.76 до 13.67, Ce_2O_3 от 7.52 до 27.40, Nd_2O_3 от 1.13 до 9.98, ThO_2 от 2.06 до 4.90, Pr_2O_3 до 2.48). Наблюдаются отдельные микрозёрна барита размером 7–8 мкм (BaO – 56.72 %, SrO – 1.54 %).

Во внутренних сколах конкреций наблюдаются включения серого, серовато — бурого цвета, радиально–лучистого распределения. По данным рентгеновского анализа и микрозондовых исследований данные включения состоят из смеси глинистого материала и филлипсита $(K, Na)_2Si_{11}Al_5O_{32}x10H_2O$. Как правило, глинистые включения концентрируются вокруг ядерных зон конкреций и между слоями роста.

При исследовании с помощью электронного микроскопа найдено зерно с высокой концентрацией радиоактивных элементов (размер зерна 6-7 мкм). Концентрация Y_2O_3 до 2.19 %, ThO_2 от 5.45 % до 7.09 %, UO_3 от 36.28 % до 50.72 %, PbO от 9.96 % до 13.96 %, Ce_2O_3 до 1.24 %. Обнаружено зерно размером 7Ч11 мкм. Оно состоит из светлой, относительно гладкой, и темной глобулярной части. Светлая часть представляет собой торит, а тёмная глобулярная часть — силикат тория. Содержание V_2O_5 — 0.97–4.80 %, Ce_2O_3 — 1.09–4.21 %, Nd_2O_3 — 1.24–5.81 %, ThO_2 — 19.27–31.99 %. Выявление самостоятельных минеральных фаз урана и тория свидетельствует об активной сорбции радиоактивных элементов шельфовыми конкрециями в определенные периоды их роста, что позволяет их рассматривать как геодатчики экологического мониторинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №12-М-56-2037

Литература

1. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauerspectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interactions. 1989, v. 117? p. 39–70.

2. *Parida K., Das A., D, Chintalpudi S. N.* Effect of calcination temperature on Indian Ocean manganese nodules. Mossbauer, XRD, FT-IR and TG-DTA studies // Thermochimica Acta. 1999, v. 325, p. 69—76.

3. *Лысюк Г. Н.* Бактериальные структуры океанических железомарганцевых конкреций. Сыктывкар, Геопринт, 2003. 17 с.

Микро- и наноразмерные выделения золота в позднепермских отложениях реки Сухоны

Т. В. Майдль, В. Н. Филиппов, И. А. Мурзина

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

В долине р.р. Сухоны и Малой Северной Двины обнажаются крупные песчаные линзы в красноцветных континентальных отложениях верхней перми. Были изучены и опробованы несколько песчаных линз.

Мутовинская линза находится на левом берегу р. Сухоны в 6 км ниже устья р. Стрельны. В разрезе, среди глинистого известняка и глин, присутствуют линзовидные песчанистые слои, маломощные горизонты слабосортированных гравелитов и грубозернистых песков. В верхней части зеленовато-серые глинистые известняки переполнены крупными неокатанными фрагментами минерализованной древесины. *Мяколицкая линза* находится на левом берегу р. Сухона вблизи д. Савино в позднепермских красноцветных отложениях известково-глинистого состава. Линза сложена песчаниками табачного оттенка. Песчаники хорошо отсортированы: средне- и крупнозернистые. В кровле линзы трассируется горизонт песчанисто-карбонатных мега-конкреций. Их размеры варьируют от 0.2 до 1.5–2.0 м диаметре.

Вологодская область входит в состав крупного золоторассыпного ареала Русской платформы. Типичное кластогенное золото в ледниковых отложениях и отложениях аллювия речных долин на промышленных участках является гравитационным, рудного облика, мелкого и тонкого класса крупности (редко превышает 0.5–0.7 мм). Обширные площади перспективные на золотосодержащее песчано-гравийное сырье известны и в бассейне р. Сухоны [1].

Самородное золото было установлено нами микрозондовым анализом на сканирующем электронном микроскопе JSM-64000 в кремниевых фитоморфозах по древесине, найденных в Мутовинской линзе, и в карбонатно-кварцевых конкрециях из песчаной линзы Миколицы. В фитоморфозах оно приурочено, в основном, к пустотам, выстланным

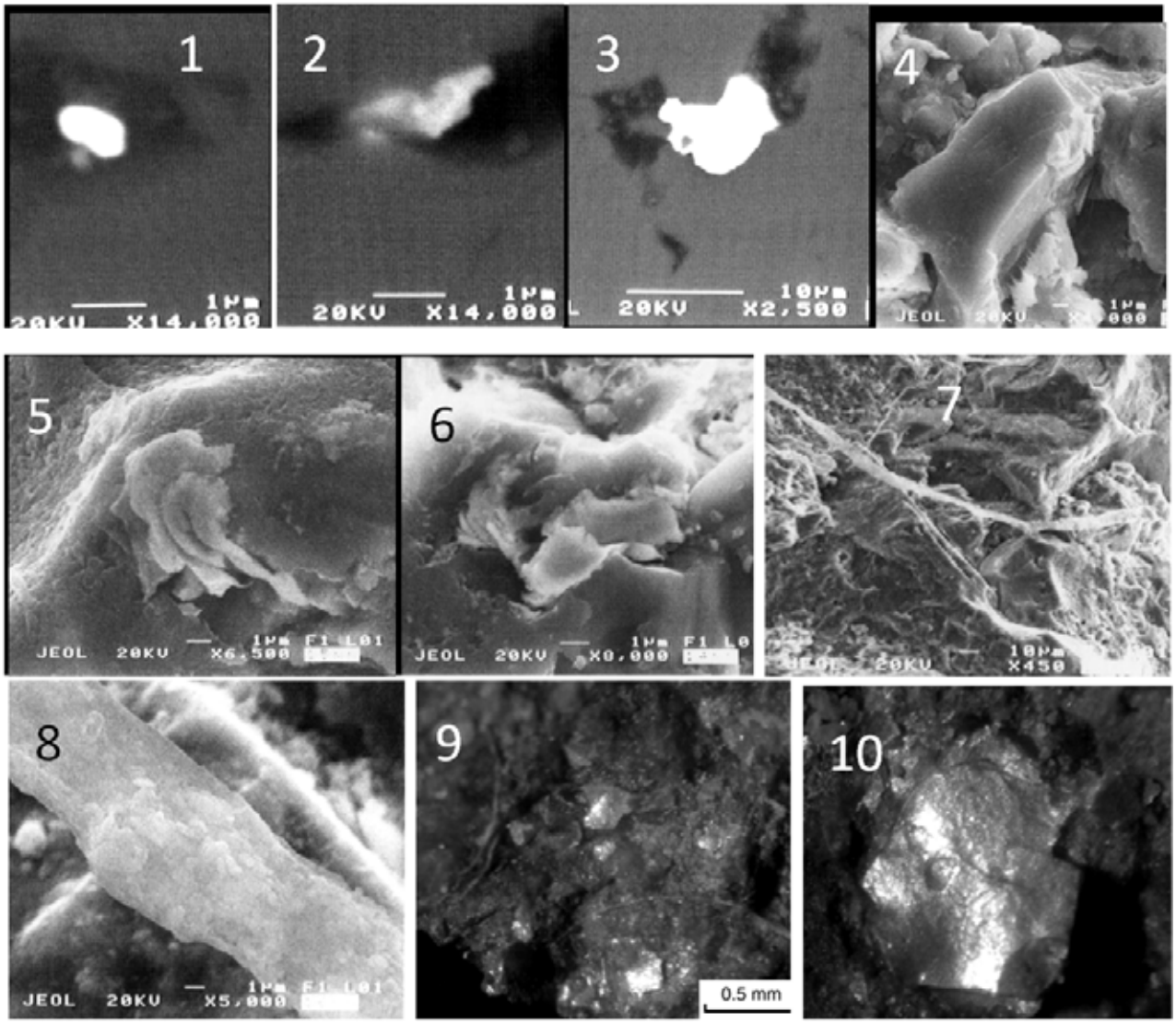
Таблица 1

Золото в фитоморфозе и конкреции

Зерно, μm	Содержание, %						Сумма, %
	Si	Ca	Fe	Cu	Ag	Au	
Фитоморфоза							
10	0.32				5.85	87.55	93.85
1	11.35				2.49	54.21	68.53
1	11.12				2.93	59.58	73.57
1	10.02				2.56	56.95	70.24
2×10	0.73				2.56	95.43	98.58
2×10	1.33				1.95	86.96	90.7
<1	16.99			0.05	3.44	57.91	78.71
<1	15.02			0.03	0.57	30.1	45.82
<1	7.47			0.16	4.17	46.73	60.15
<1	20.35	0.24			0.25	33.51	56.25
Конкреция							
2×3	2.76	2.64	0.57	30.88	2.45	51.85	91.01
5×10	0.41	1.07	1.4	29.35	2.81	56.44	91.87
5×10		0.61	0.99	30.51	2.89	63.35	98.29
5×10	0.68	1.41	1.31	25.3	2.72	61.23	91.98
5×10	0.4	1.54	1.09	28.05	2.04	43.45	76.7
5×10	0.49	2.03	1.07	29.05	2.61	54.95	90.03

органоминеральными пленками. В энергетическом спектре таких плёнок преобладает углерод. Золото фитоморфоз встречается в виде чешуй размером до 10 мм, и округлых зерен, размером не превышающих 1 μm. Наибольшим распространением пользуется наноразмерное золото, локальная концентрация которого значительна. Золото содержит примесь серебра от 0.57 до 5.85 % (табл., рис., 1–3). Здесь же рядом со скоплениями золота встречаются микронные кристаллы, и округлые зерна теллура, железа самородного с примесью марганца, титана и меди. Медь присутствует как в чистом виде, так и в виде природного сплава с цинком, никелем и свинцом [2]. Часто встречаются «шарики» и «скорлупки» гематита, реже гидрогетита и ильменита, размером от двух до двадцати микрон. Некоторые шарики гематита и ильменита обогащены марганцем (до 6.6–7.7 %). Гематит отмечается и в форме обломочных зерен. В этом случае его состав заметно обогащен барием (до 9.9 %) [2, табл. 1, рис. 1, а, б]. Из других сложных оксидов отмечены соединения висмута–ниобия и лантана–церия. Висмут-ниобивый оксид имеет округлую форму и содержит заметную примесь стронция [2, табл. 2, рис. 1, д]. Зерна полиметаллических оксидов висмута, титана, стронция, и свинца характеризуются чешуйчатой формой и микронным размером [2, табл. 2, рис. 1, в].

Золото конкреций имеет иные характеристики: Размеры золотин 10 μm и более. Это чешуи, формирующие агрегаты почковидной формы, нарастающие на поверхности обломочных зерен кварца, или кальцита. В отличие от золота фитоморфоз — золото медистое (до 30 вес. %) и почти не содержит серебра (2.04–2.89 %) (табл. 1). Цементом в конкреции является кальцит и, возможно, сидерит. Помимо сцементированных вмещающих песков, конкреция содержит ряд новообразованных минералов. Здесь встречаются зерна серпентина, прожилки барита, анальцим. Характерно обилие минеральных волокон, напоминающих систему тонких минерализованных корней, а также агрегаты «золотистой» слюды — новообразованного магнезиального хло-



Морфология золота и сопутсвующих минералов: 1–3 – золото в фитоморфозе; 4–6 — золото в конкреции; 7–8 — минеральные волокна; 9–10 — волокна и слюда

Таблица 2

Элемент	Содержание, %								
	Волокна						Слюда		
Na	3.96								0.75
Mg	0.75	3.24	3.06	1.98	1.65	17.3	11.42	10.16	4.25
Al	7.02	3.78	4.29	3.72	1.7	3.41	9.06	8.99	3.97
Si	17.95	7.4	17.49	14.47	3.56	15.8	18.04	18.97	7.86
Cl		0.19	0.27	0.19		0.19			
K	0.58	0.69	0.71	0.38		0.43	3.8	5.94	2.27
Ca	5.23	10.7	5.19	7.67	21.29	7.47	0.81	0.2	0.38
Ti	0.34	0.66	0.88	0.73	0.39	0.65	1.68	2.09	0.91
Mn		0.95		0.63	3.05	3.13			0.23
Fe	6.14	15.42	18.37	13.62	11.1	8.9	10.02	13.95	31.02
Cu					0.41				
O	33.64	26.12	36.47	34.4	21.34	40.84	42.86	45.04	30.16
Сумма	75.58	70.07	86.82	81.46	65.1	98.73	98.34	105.54	81.79

рита с пленкой гидрогетита на поверхности (рис., 7–10). Состав минеральных волокон наиболее близок составу слюд (табл. 2).

Формирование минеральных фаз наноразмерности (не являющихся включениями) может быть связано с промежуточным неупорядоченным состоянием минеральной фазы в процессе агрегации и закладки мотива будущих кристаллических структур, либо результатом физического или химического диспергирования (катаклаз и гидролиз). Первый вариант реализуется при формировании коллоидных частиц и их раскристаллизации. (осаждение глобулярных и фрамбоидальных форм сульфидов при взаимодействии речных вод и субаквальных фумаролов с морской водой). Наиболее масштабным наноминералообразующим процессом является гидролиз силикатных (серпентинизация, оталькование, хлоритизация, аргиллизация), сульфидных и оксидных субстратов. Многие образующиеся при этом минералы встречаются в виде различных специфичных политипов, в том числе многослойных, трубчатых и конусообразных, отвечающих одновременно и наноразмеру и наноструктуре [4].

Нитевидные кристаллы имеют значительную протяженность, округлое или уплощенную форму поперечного сечения, диаметром от 1 до 10 μm. В природе нитевидные кристаллы характерны для большого числа минеральных видов [3]. Форма поперечного сечения нитевидных кристаллов зависит от кристаллической решетки. В природе наиболее оптимальной средой для формирования нитевидных кристаллов являются условия кристаллизации в приповерхностной зоне пористых субстратов при увлажнении субстрата во влажный сезон и усыхании в сухой [3, 4].

Перечисленные выше признаки свидетельствуют, что золото фитоморфоз и его ассоциация формировались в приповерхностных условиях коры выветривания при широком участии коллоидных и коацерватных систем. Осаждению золота, возможно, способствовало органическое вещество, являющееся геохимическим барьером. Формирование золота конкреций, имеющего признаки «аквагенного», также происходило в приповерхностных условиях в пористой среде и семиаридном климате, и было, вероятно, сопряжено с процессами эпигенетического конкрециообразования.

Литература

1. Геолого-экономические предпосылки освоения золотороссыпного потенциала Вологодской области. Филиппов В. П., Чернышев В. И., Матвеева Е. В., и др. // Южные районы республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения. Материалы третьей Всер. науч. конференции. Сыктывкар. 2002. С. 204–205.

2. *Майдь Т. В., Филиппов В. Н., Мурзина И. А.* Микро- и наноминеральные ассоциации позднепермских фитоморфоз реки Сухоны // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 305–309.

3. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов//М: Наука,1971. 199 с.

4. *Мальцев В. А.* К онтогении минеральных агрегатов пещер: нитевидные кристаллы сульфатов // *http://geo.web.ru/mindraw/nauka.htm.*

5. *Чайковский И. И.* Генетические особенности формирования наноминералов // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 75–76.

Типоморфное значение редкоземельных элементов в пиритах (на примере Горного Крыма)

Т. П. Майорова[1, 2], С. А. Светов[3], К. М. Седаева[4]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН;
[2] СыктГУ, Сыктывкар; *mayorova@geo.komisc.ru*
[3] ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск; *ssvetov@krc.karelia.ru*
[4] МГУ им. М. В. Ломоносова, геологический факультет, Москва; *sedaeva-mgu@mail.ru*

Главнейшие типоморфные особенности пирита (состав и содержание элементов-примесей, их отношения, кристалломорфология и т. д.) широко используются при различных генетических построениях как в связи с условиями и закономерностями формирования эндогенных месторождений, так и аутигенной минерализации. Современные методы анализа вещества, позволяющие определять весьма широкий набор элементов-примесей, предоставляют новые возможности для расширения спектра типоморфных признаков пирита и определения их индикаторного значения. В данной работе, на примере пирита магматических и осадочных комплексов Горного Крыма, рассмотрено типоморфное значение редкоземельных элементов.

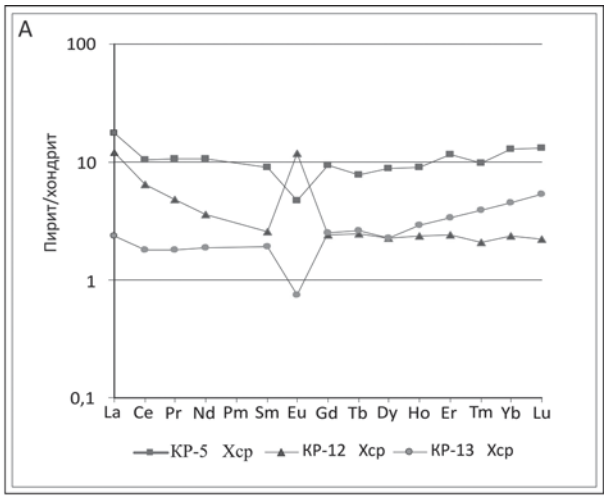
Пирит наблюдается в различных (по составу, строению, генезису и возрасту) мезо–кайнозойских осадочных и магматических комплексах Горного Крыма, сформированных в орогенную или субплатформенную фазы его развития. Пирит осадочных комплексов отмечается в терригенных и карбонатных породах верхнего триаса — нижней юры, верхней юры, нижнего и верхнего мела, палеоцена и эоцена. Его образование и приуроченность к тем или иным интервалам разреза осадочных комплексов обусловлено, как правило, седиментационными *(литолого-фациальными)* факторами и вследствие этого распространение пирита по разрезу крайне неравномерно. Его появление и дальнейшее формирование во вмещающих породах связано с отсутствием синхронного с ним новообразования кремнезема *(халцедона, кварца)*, наличием захороненного органического вещества (ОВ) и отчасти глинистой составляющей (особенно для карбонатных пород). Содержание пирита в терригенных породах 1–1.5 %, в известняках 0.01–0.5 %. В эндогенных комплексах пирит в качестве акцессорного минерала (менее 0.1%) встречается в плагиогранитах (*гора Кастель*), габбро-диоритах *(гора Аюдаг)*, базальтах и микродиоритах (*карьеры Петропавловский и Лозовое, южнее г. Симферополя*). Прожилки пирита наблюдаются в ороговикованных породах таврической серии в экзоконтакте плагиогранитов горы Кастель. В гидротермальных кварц-карбонатных *(Петропавловский карьер)* и кальцит-сульфидных *(карьер Лозовое)* жилах, пронизывающих породы туфолавовой толщи средней юры, установлены кристаллы пирита и прожилки пирита с микровключениями марказита.

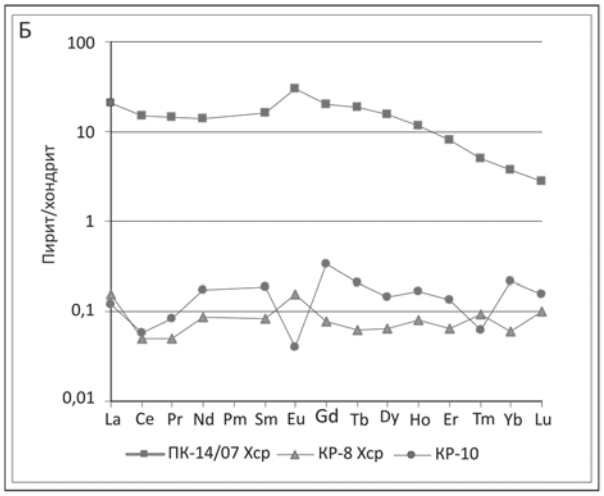
По данным прецизионного LA-ICP-MS анализа в пиритах осадочных и магматических комплексов Горного Крыма установлено 48 элементов-примесей. Их суммарное содержание варьирует в широком интервале значений — от 0.001 до 5000 ppm (от $1 \cdot 10^{-7}$ до 0.5 вес. %). Анализ нормированного по хондриту С1 распределения элементов-примесей позволил выделить геохимические типы пирита (три основных и один дополнительный), коррелирующие за некоторыми исключениями с условиями его образования [4].

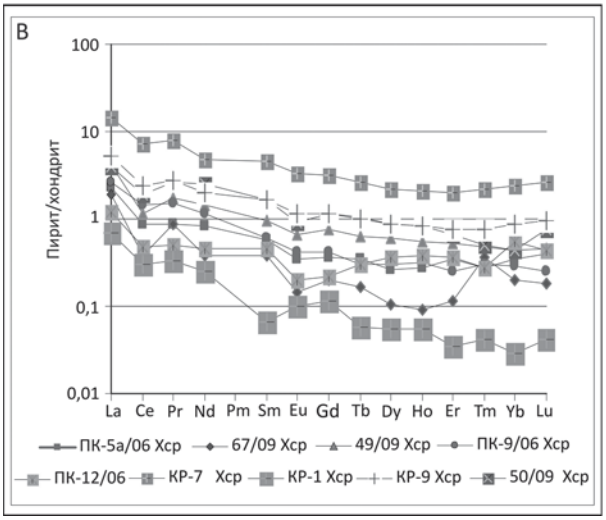
Содержание редких земель (REE) в пиритах породных комплексов Горного Крыма в целом низкое — от 0.26 до 49 г/т. Повышенная концентрация REE характерна для пиритов интрузивных пород, при этом в плагиогранитах они обеднены REE (8 г/т) по сравнению с габбро-диоритами (36 г/т) и габбро-долеритами (16 г/т). Максимальное содержание REE отмечается в пирите из карбонатных прожилков в ороговикованных породах таврической серии (T_3-J_1tv) из экзоконтактовой зоны массива плагиогранитов горы Кастель — 49 г/т, и сопоставимо с таковым в габбро-диоритах горы Аюдаг. Минимальными содержаниями REE — 0.26–0.47 г/т, характеризуется пирит с микровключениями марказита из кальцит-сульфидных и кварц-карбонатных прожилков в туфолавовых толщах средней юры (*карьеры Петропавловский и Лозовое*). Пириты из осадочных комплексов содержат небольшое количество REE (на хондритовом уровне и ниже), их суммарное содержание колеблется от 0.7 до 5.9 г/т, за одним исключением (обр. КР-7 — 18 г/т).

Спектры распределения REE в пирите эндогенных комплексов характеризуются относительно прямолинейной конфигурацией (рисунок, А, Б), но по деталям соотношения редких элементов выделяется две их группы. Особенностью спектров REE первой группы является небольшой положительный или отрицательный наклон и выраженный Eu минимум. Пирит из габбро-диоритов (обр. КР-5) обогащен LREE (La_N/Yb_N 2.1) относительно тяжелых (Gd_N/Yb_N 0.7), имеет дефицит Eu (Eu_N/Eu_N^* 0.16) и характеризуется слабой степенью дифференциро-

ванности REE — La/Yb=2.1. Пирит из плагиогранитов (обр. КР-13) несколько обогащен MREE (La_N/Sm_N 1.3) относительно LREE (La_N/Yb_N 0.83) и тяжелых HREE (Gd_N/Yb_N 0.6) с аналогичным дефицитом Eu (Eu_N/Eu_N^* 0.11). Распределение REE в нем не дифференцировано — La/Yb=0.83. Пирит с микровключениями марказита из кварц-карбонатных прожилков в туфолавовой толще карьера «Лозовое» (обр. КР-10) напротив обогащен HREE (Gd_N/Yb_N 1.5) по сравнению с LREE (La_N/Yb_N 0.8) и MREE (La_N/Sm_N 0.6), имеет большой дефицит Eu (Eu_N/Eu_N^* 0.05).







Распределение редкоземельных элементов в пирите разных породных комплексов: а — магматических, б — гидротермальных, в — осадочных

Спектры второй группы характеризуются небольшим отрицательным наклоном и четко выраженным Eu максимумом. Пирит из кластолита дайки габбро-долеритов в виде тектонической пластины в меланже таврического флиша (обр. КР-12) заметно обогащен LREE (La_N/Yb_N 7.6) и MREE (La_N/Sm_N 4.7) относительно HREE (Gd_N/Yb_N 1.0), отличается наличием положительной аномалии Eu (Eu_N/Eu_N^* 1.58) и умеренной степенью дифференцированности REE (La/Yb=7.6). Пирит из карбонатных прожилков (обр. ПК-14/07) ороговикованных пород таврической серии (T_3-J_1tv) экзоконтактовой зоны интрузивного массива г. Кастель заметно обогащен LREE (La_N/Yb_N 8.2) и HREE (Gd_N/Yb_N 5.4) относительно MREE (La_N/Sm_N 1.3), Eu аномалия (Eu_N/Eu_N^* 0.52) менее выражена, степень дифференцированности REE умеренная (La/Yb=8.2). Также заметным Eu максимумом (Eu_N/Eu_N^* 0.62), незначительным обогащением LREE (La_N/Yb_N 3.8) относительно HREE (Gd_N/Yb_N 1.2) и MREE (La_N/Sm_N 1.8) и слабой степенью дифференцированности REE (La/Yb=3.8) характеризуется пирит с микровключениями марказита из кальцит-сульфидных прожилков (обр. КР-8) в туфолавовой толще Петропавловского карьера.

Пириты осадочных комплексов имеют в целом близкую форму спектров REE — пологую, со слабым отрицательным наклоном, лишь в некоторых случаях осложненную положительными или отрицательными аномалиями различной интенсивности (см. рис. в). Для них характерно значительное обогащение LREE (La_N/Yb_N 3.17-35.6) по сравнению с HREE (Gd_N/Yb_N 0.4–3.9) и MREE (La_N/Sm_N 3.3-10.3), что указывает на относительно высокую степень дифференцированности REE. Все пириты характеризуются меньшим или большим дефицитом Eu (Eu_N/Eu_N^* 0.17-0.5). На кривых часто присутствуют положительные или отрицательные аномалии различной интенсивности. Отношение La/Yb колеблется от 8.9 до 15.2 (среднее значение — 12.5, максимальное 35.6 — обр. КР-1).

Для всех пиритов осадочного комплекса характерно наличие отрицательной аномалии Ce, характерной для окисленных вод океана [3], что указывает на участие океанских вод в формировании отложений осадочных комплексов Горного Крыма, признаки которого наследуются пиритами. Отметим, что отрицательная Ce аномалия проявляется и в спектрах распределения REE пирита из гидротермальных образований туфолавовых толщ карьеров Петропавловский и Лозовое, что, вероятнее всего, свидетельствует об участии океанских вод в формировании гидротермальных систем, связанных с вул-

каническими процессами в этом районе. Положительная Eu–аномалия свидетельствует о близости источника поступления вещества, связанного с гидротермальными растворами, и о восстановительных условиях среды диагенеза во вмещающих осадочных породах [1, 2].

Таким образом, содержание, распределение и степень дифференцированности редкоземельных элементов в пиритах достаточно четко различаются в зависимости от вмещающих породных комплексов (эндогенных или осадочных) и соответственно условий их образования, следовательно, являются типоморфными признаками. С геохимической точки зрения пириты можно рассматривать как конечные продукты эволюции породных комплексов, которые косвенно отражают геохимический фон вмещающих их пород, в том числе и распределение редкоземельных элементов. Это в свою очередь указывает на то, что Горный Крым представлял собой единую геохимическую провинцию, сформированную в течение мезо–кайнозойского этапа его развития.

Литература

1. *Батурин Г. Н., Люка Ж., Прево-Люка Л.* Европиевая аномалия в океанских фосфоритах // Доклады РАН, 2001. Т. 379. № 5. С. 647–650.

2. *Глазырин Е. А., Глазырина Н. В., Шкабурский М. Б.* Состав аутигенной сульфидизации как отражение минерагенического потенциала петрофонда осадочных толщ // Актуальные вопросы литологии. Материалы 8 Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. С. 74–76.

3. *Римская-Корсакова М. Н., Дубинин А. В.* Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Доклады РАН, 2003. Т.389. № 5. С. 672–676.

4. *Седаева К. М., Светов С. А., Майорова Т. П., Устюгова К. С.* Пирит и марказит как индикаторы этапов истории геологического развития Горного Крыма // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований. Материалы 9 Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. С. 156–158.

Хромиты из золотоносных конглобрекчий в верховье р. Малая Кара

Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов, И. В. Швецова

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

В разрезе, расположенном на левом борту долины р. Мал. Кара (см. рисунок), слой конглобрекчий, содержащих до 20 об. % неокатанных и слабоокатанных обломков кварца, роговиков, риолитов и метасоматитов с брошантитом[1], залегает между кварцевыми гравелитами алькесвожской толщи ($Є_3$–O_1al), на основании структурно-текстурных особенностей, отнесенные В. С. Озеровым к пролювиальным отложениями (Озеров и др., 2011) и морскими песчаниками нижнеордовикской бадьяшорской свиты ($Є_3$–O_1 bd), располагается слой (1.2 м). В шлифах видно, что большинство обломков пород или совсем не содержат, или содержат единичные зерна рудных минералов, основная масса которых сосредоточена в заполнителе конглобрекчии. В тяжелых фракциях протолочных проб постоянно присутствует небольшой набор высоко устойчивых к выветриванию минералов: циркон, рутил, лейкоксен, апатит, хромит, ильменит, гематит, магнетит. Реже встречаются титанит, эпидот, ковеллин, халькозин, брошантит и медистое золото.

Хромит представлен в различной степени окатанными кристаллами и зернами (рис. а–в) и их обломками с раковистым сколом. Идиоморфные кристаллы встречаются редко, преобладают искаженные за счет уплощения по одной октаэдрической грани кристаллы (рис. б) со скульптурами растворения на поверхности (рис. б, в). Изучение состава поверхности хромитов показало, что они содержат (мас. %): Cr_2O_3 39.77–60.55, Fe_2O_3 15.43–35.85, Al_2O_3 3.35–18.08, ZnO 4.33–17.51, MnO 1.10–5.52 (см. таблицу) и по нормативно-минальному составу относятся преимущественно к железистым хромитам, в меньшей степени к железистым субферриалюмохромитам и железистым ферриалюмохромитам, а один замер на зерне 243–03–1–2 – цинкистый хромит.

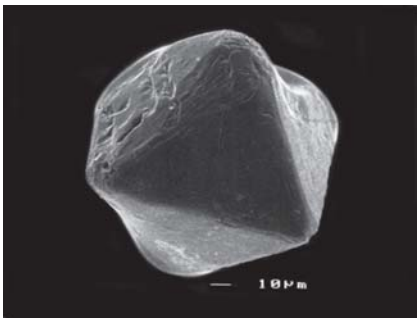
Хромиты из отложений алькесвожской толщи на хр. Малдынырд, содержащие до 38.70 мас. % ZnO и от 0.19 — 11.4 (в большинстве случаев 6–7) мас. % MnO, исследованы А. Б. Макеевым с соавторами [1]. Ими изучены различные физические параметры необычных по составу хромитов и сделан вывод о том, что источником хромита были риолиты, обогащенные хромом и марганцем. Однако в связи с тем, что по каким-то причинам данные авторы не проводили изучение составов внутренних частей зерен, а ограничились лишь содержаниями на их

[1] Описание разреза приводится на основе полевого описания В. С. Озерова (2009 г.), любезно предоставившего нам для изучения каменный материал.

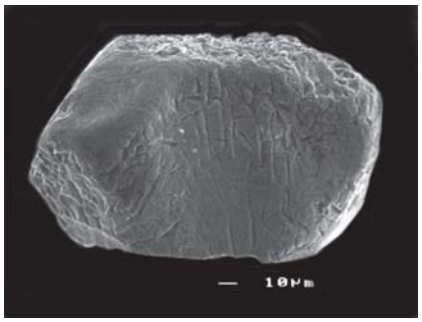
Химический состав хромитов, мас. %

№	№ образца	№ точки	Cr_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	Al_2O_3	MnO	MgO	Сумма	Минерал
1	243–03–1–1	1*	54.76	19.09	14.66	5.87	5.12	–	99.59	Хрм
2	243–03–1–2	1*	55.79	19.62	14.04	5.17	4.39	–	99.01	Хрм
		3*	51.30	18.30	13.82	5.48	4.53	–	93.43	Хрм
		4*	49.59	19.05	15.42	6.47	4.09	–	95.07	СФХр
		5*	52.10	18.58	13.88	5.31	4.85	–	94.72	Хрм
		1**	54.62	24.86	2.78	4.90	4.05	4.13	95.34	СФХр
		2**	54.06	25.07	3.49	5.69	4.05	3.75	96.11	СФХр
3	243–03–2–1	1*	57.10	17.75	13.97	5.02	4.44	–	98.28	Хрм
4	243–03–2–2	1*	60.50	18.72	13.68	3.35	5.42	–	101.67	Хрм
		2*	49.59	20.74	10.98	6.63	4.31	–	92.25	Хрм
		3*	48.20	20.61	12.95	9.91	4.41	–	96.08	Хрм
		1**	53.02	25.80	1.24	6.68	3.29	5.03	95.06	СФХр
		4**	50.82	25.00	3.35	10.22	3.49	5.44	98.32	СФАХ
5	243–03–3–1	1*	54.68	19.22	14.99	6.62	4.02	–	99.53	Хрм
6	243–03–3–2	1*	55.87	20.48	14.20	6.77	4.62	–	101.84	Хрм
7	243–03–3–3	1*	55.77	20.43	14.21	6.53	4.58	–	101.42	Хрм
8	243–03–5–1	1*	49.02	24.25	13.24	7.89	5.31	–	99.71	СФХр
9	243–03–5–2	1-1*	47.85	24.01	12.65	9.37	4.87	0.91	99.66	СФАХ
		1**	47.55	28.48	2.54	7.70	3.77	4.64	94.68	СФХр
		2**	48.31	27.30	2.00	7.21	2.34	6.06	93.22	СФХр
		3**	45.11	28.05	1.60	8.95	3.79	4.63	92.13	СФАХ
		4*	44.90	24.98	11.83	6.38	4.57	–	92.66	СФХр
10	243–03–6–1	1*	39.77	26.33	12.62	14.62	3.49	–	96.83	СФАХ
11	243–03–6–2	1*	40.38	25.79	14.28	13.72	3.82	–	97.99	СФАХ
		4*	37.42	25.82	13.88	18.04	3.58	1.58	100.32	СФАХ
		1**	43.31	33.14	–	10.67	2.04	4.73	93.89	СФАХ
		5**	43.34	33.16	–	11.94	2.30	5.61	96.35	СФАХ
12	243–03–7–1	1*	49.23	19.30	15.13	11.58	3.83	–	99.07	АХр
13	243–03–7–2	1*	49.37	19.87	4.11	15.04	3.71	–	92.10	АХр
14	243–03–7–3	1*	45.49	18.14	16.82	15.89	3.25	–	99.69	АХр

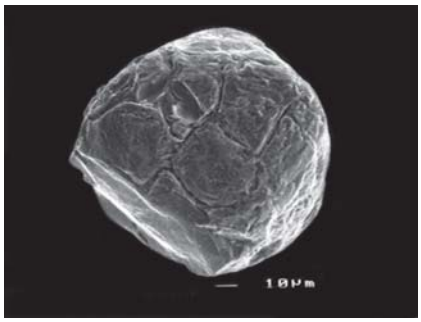
Примечание: Хрм — хромит, СФАХ — субферриалюмохромит.



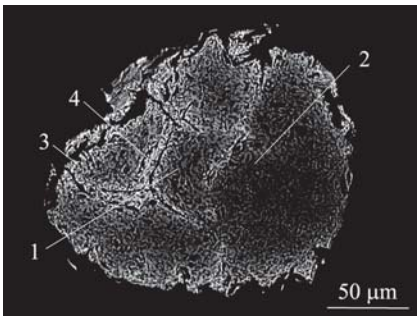
а



б



в



г

Хромит из конглобрекчий: а — слабоокатанный октаэдрический кристалл хромита с выбоинами и следами выщелачивания на поверхности, обр. 243-02-2; б — уплощенный по октаэдру кристалл хромита со скульптурами растворения на поверхности, обр. 09-3-3-2; в — кругленный кристалл хромита со скульптурами выщелачивания, обр. 243-03-1; г — внутреннее строение, обр. 243-03-1, изображение в упруго-отраженных электронах, цифрами обозначены точки, в которых сделаны замеры

поверхности, мы не можем проводить прямых аналогий, изученных нами хромитов с манганоцинкохромитами хр. Малдынырд.

В хромитах из конглобрекчий значительные содержания цинка (до 15 мас. % ZnO) фиксируются лишь на поверхности и вдоль микротрещин (светлые участки на рис. г). В центральных частях зерен он или отсутствует, или составляет первые проценты. При этом количество марганца, хотя и незначительно, но также возрастает от центра к краям зерен. Обратным образом ведет себя железо, содержания которого убывают от центра к краю. Кроме того, в центральных частях всех изученных зерен обнаружен магний, отсутствующий на поверхности зерен.

Можно предположить, что центральные части зерен отражают исходный состав, а образование каймы обусловлено гипергенными изменениями, приобретенными за время пребывания зерна в кислой среде кембрийской коры выветривания, где скорость миграции металлов обусловлена различием их электронных потенциалов.

Источником хромитов, также как и золота, могли быть серпентинизированные основные поздневендские интрузиии, располагающиеся в поле рифейских основных вулканитов бедамельской серии. Присутствие следов растворения и различия состава на поверхности и внутри зерен хромитов указывают на их пребывание в коре выветривания, где они, как и золото, были сконцентрированы преимущественно в виде зерен, уже высвобожденных из магматических пород. Таким образом, присутствие хромитов с цинковой каймой можно рассматривать как один из диагностических признаков потенциальной золотоносности терригенных нижнепалеозойских отложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-1008 «Редко- и благороднометальная минерализация осадочного генезиса в нижнепалеозойских толщах севера Урала».

Литература

1. *Макеев А. Б., Ефанова Л. И., Филиппов В. Н.* Манганоцинкохромит и манганоцинкоалюмохромит Приполярного Урала / Сыктывкарский минералогический сборник № 28.

Морфология и химический состав самородного золота Сквирской площади (юго-западная часть Украинского щита)

А. В. Павлюк

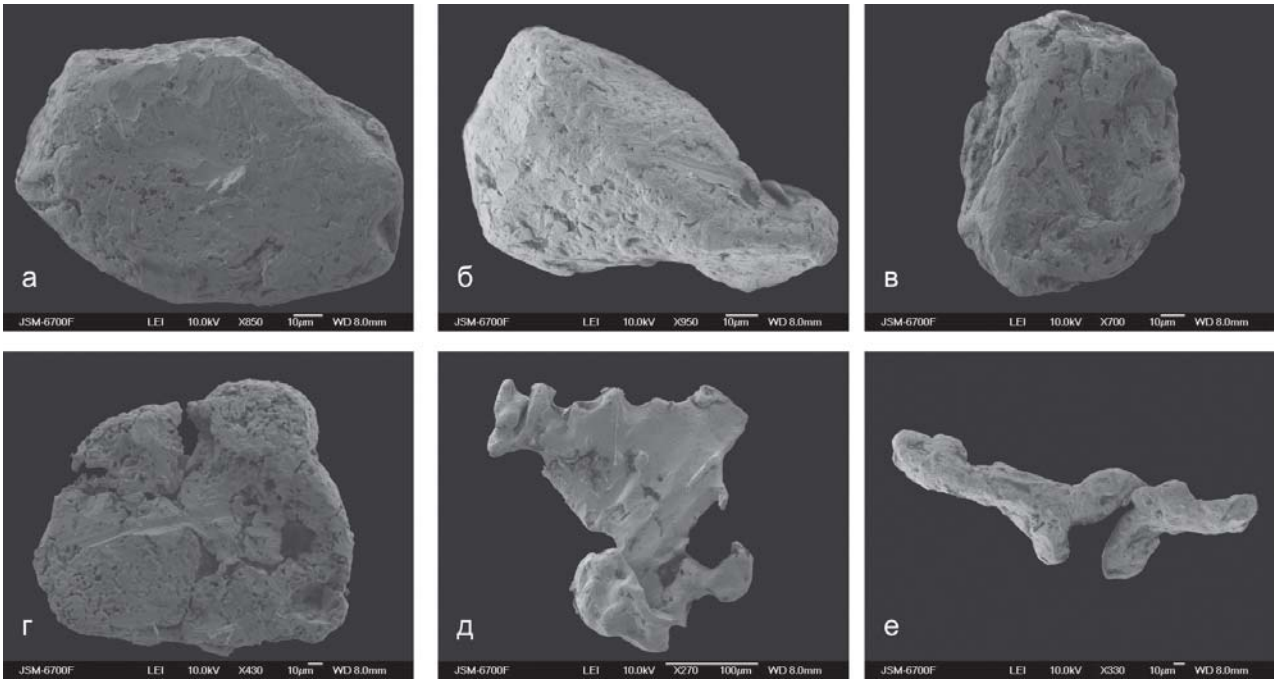
ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев; *alya.pavlyuk@gmail.com*

В пределах Сквирской площади, на юго-западной части Украинского щита (УЩ), известно 25 проявлений самородного золота, из них три — в породах фундамента. Почти все они расположены в пределах Брусиловской шовной зоны. Однако до сих пор золото детально изучено лишь в Ружинском проявлении — в гидротермально измененном габброидном прожилке среди импактитов Белиловской астроблемы [1]. Поэтому в аспекте региональной минералогии имеют значение исследования золота других проявлений этой перспективной на медно-благороднометальное оруденение площади [2, 3].

Сквирская площадь находится на стыке Днестровско-Бугского и Росинско-Тикичского мегаблоков, разделенных Брусиловский шовной зоной. К наиболее древним образованиям на этой площади относятся архейские пироксеновые кристаллосланцы, клинопироксенсодержащие амфиболиты и гиперстенсодержащие гранат-биотитовые плагиогнейсы днестровско-бугской серии, которые в виде незначительных по объемам останцов залегают среди чудново-бердичевских гранитоидов Днестровско-Бугского блока. В Росинско-Тикичском блоке наиболее древними образованиями являются архейские амфиболиты, роговообманковые кристаллосланцы и биотит-роговообманковые плагиогнейсы росинско-тикичской серии.

Кристаллический фундамент покрыт корой выветривания с хорошо проявленными зонами дресвы, гидрослюд и первичных каолинов. Мощность коры в разломных зонах резко увеличена до 30—50 метров. Увеличение мощности коры также наблюдается и над телами мафит-ультрамафитового состава. Древние и современные реки денудировали кору выветривания в пределах своих долин.

Осадочный чехол представлен в палеодепрессиях отложениями нижнего мела и палеогена. Водораздельные плато перекрыты песками новопетровской свиты неогена, пестрыми и красно-бурыми глинами миоцена и плиоцена. Северная половина площади перекрыта ледниковыми отложениями. На южной внеледниковой части основу четвертичных отложений составляют лессовидные суглинки. Все современные речные долины заполнены аллювиальными отложениями, часто песчано-гравийного состава.



Морфология золота Сквирской площади: а — кубооктаэдр (?), б – гемидиоморфный кристалл, в — комковидное зерно, г — пластинка с губчатой поверхностью, е — ксеноморфное зерно, ж — дендроид

Правобережной геологической экспедицией было предоставлено нам для изучения 11 зерен золота, изъятых из минералогических дубликатов проб приплотикового аллювия современных водотоков. Из них 5 зерен из Крыловского ореола, другие — отдельные находки в пределах Брусиловской шовной зоны. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F с энергодисперсионной системой JED-2300 были изучены морфология зерен золота и их химический состав.

Размер исследованных золотин колеблется от 0.12 мм до 0.40 мм, в среднем составляет 0.21 мм. Морфология выделений очень разнообразна: толстые пластинки — 5 зерен, ксеноморфные зерна с неровными краями — 2, по одному — тонкая удлиненная пластинка, кубооктаэдрический кристалл, гемидиоморфный кристалл, дендритоид и комковидное зерно (см. рисунок). Поверхность зерен неровная, ямчатая, иногда гладкая, а одно зерно имеет губчатую поверхность. На поверхности некоторых зерен присутствуют наноразмерные наросты «нового» золота — глобулы, а также в некоторых местах заметны ростовые формы. Все пять золотин Крыловского ореола существенно отличаются по морфологии и типу поверхности, они также имеют различную степень механического износа, что ставит под подозрение их образование в рамках единого рудопроявления.

Химический состав золота оказался также разным для некоторых зерен. В четырех золотинах содержание Au составило 100 %, в других - содержание Ag колеблется от 1.5 до 12.37 %. Другие элементы-примеси не обнаружены. Заметим, что в рядом расположенном Белиловском рудопроявлении примеси серебра в золоте составляют 1.3—6.2 %, теллура до 1.8 %. Выраженной зависимости между химическим составом и морфологией зерен не установлено. Колебание содержания серебра от 0 до 7—8 % в пределах одного зерна указывает на существование зональности, которая проявляется в более чистой кайме, часто до 100 % Au, и обогащенной серебром средней части зерна. Такого рода зональность, а также морфологические особенности золота (коррозия поверхности, губчатые формы, наросты и др.) могут указывать на длительное пребывание и преобразование в условиях коры выветривания.

Центральная часть Брусиловской шовной зоны в пределах Сквирской площади по количеству и плотности находок самородного золота занимает третье место в юго-западной части УЩ после Первомайской и Ямполь-Могилев-Подольской площадей. Незначительная и средняя изношенность поверхности золотин бесспорно указывает на их местное происхождение. Об этом также свидетельствуют многочисленные ореолы и аномалии золота, висмута, мышьяка, ртути, меди и полиметаллов в породах фундамента и его коры выветривания, а также ореолы вероятных минералов-спутников — киновари, реальгара, галенита, сфалерита, барита, халькопирита и флюорита. Эти минералы целесообразно детально изучить с целью установления типохимических признаков их родства с золоторудными проявлениями.

Выводы:

1. Самородное золото Сквирской площади (центральная часть Брусиловской шовной зоны) имеет широкое разнообразие морфологических форм и значительные вариации содержания примесей серебра, что указывает на разнотипные и, вероятно, разновозрастные местные коренные источники.

2. Морфологические особенности и химический состав свидетельствуют о возможном поступлении этого золота из коры выветривания.

3. Необходимо детально изучить особенности химического состава золота более точными методами, как и особенности минералов-спутников золота. Отдельные участки Сквирской площади заслуживают постановки поисковых работ.

Литература

1. *Бондаренко В. М., Голубев В. А., Злобенко И. Ф., Мельничук Э. В., Радченко С. Ф., Цымбал С. Н.* О находке золота в брекчированном габбро западной части Украинского щита // Минерал. журнал. 1981. Т. 3. № 2. С. 98–101.

2. *Павлюк В. М., Павлюк О. В.* Самородне золото Сквирської площі Брусилівської шовної зони // Мінерал. зб. Львів. нац. ун-ту, 2007. № 57. Вип. 2. С. 70–75.

3. *Павлюк О. В., Павлюк В. М.* Самородна мідь Сквирської площі Брусилівської шовної зони // Геохімія та рудоутворення. 2009. № 27. С. 88–90.

Структурный типоморфизм слоистых минералов в донных марганцевых корках морей и озер

Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, Я. Д. Пышная

ИГМ СО РАН, Новосибирск; *nadezhda@igm.nsc.ru*

Выявление взаимосвязей минеральных ассоциаций, кристаллической структуры, состава и свойств минералов с условиями их образования и последующего преобразования в различных природных средах и системах является важнейшей задачей генетической минералогии. Проведены исследования минеральных ассоциаций и кристаллохимии Mn минералов, слагающих железо-марганцевые корки, поднятые из разных районов дна Охотского и Берингова морей [1–3], а также со дна пресного озера Большое Миассово (Урал) [4]. Изучены их структурные преобразования при воздействии разных температур и проведен сравнительный анализ полученных результатов.

Корки Охотского моря в районе вулканов (Курильская островная дуга) и в центральной части представлены преимущественно слоистыми минералами — 7.3 Е бернесситом, иногда с примесью 9.7 Е бузерита I в ассоциации с железистыми смектитами. Тодорокит с туннельной структурой обнаружен в малом количестве только в одном образце с помощью метода ИК-спектроскопии [1]. В Дерюгинской впадине (Охотское море) и в Беринговом море во всех корках присутствуют марганцевые минералы в ассоциации с кварцем и полевыми шпатами, проходным является вернадит (рис. 1). 9.7 Е минералы Mn представлены бузеритом I и бузеритом II. При поэтапной температурной обработке образцов мы проследили преобразование структуры бузерита-I в бернессит при 105 °С, разрушение его структуры до рентгеноаморфного состояния при 200 °С (рис.1). Дальнейший отжиг до 600 °С привел к образованию гаусманита — Mn_3O_4, тогда как Fe-Mn минералы Курильской островной дуги и центральной части Охотского моря при высоких температурах преобразуются в якобсит — Fe_2MnO_4. В корках Берингова моря лишь в одном случае выявлен преимущественно 9.7 Е асболан, который также имеет слоистую структуру.

Кристаллохимический анализ железистых смектитов, сопровождающих марганцевые минералы, показал, что представлены они в одном случае практически чистым Fe-смектитом —

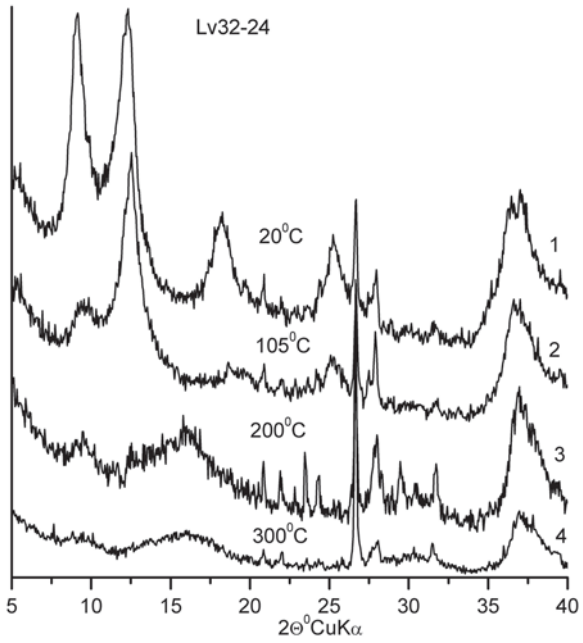


Рис. 1. Дифрактограммы образца Mn образований баритовой провинции Дерюгинской впадины Охотского моря при разных температурах

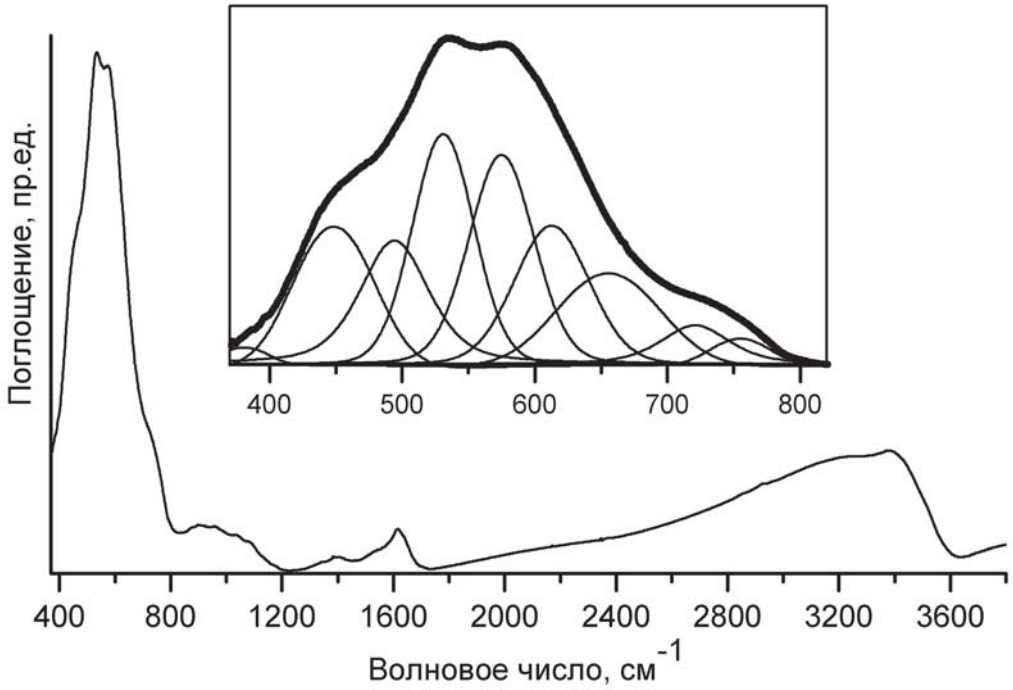


Рис.2. ИК-спектр образца Mn образований озера Большое Миассово

$(K,Na,Mg,Ca)_x \cdot nH_2O \cdot (Fe,Mg)_2(Si,Al,Fe)_4O_{10}(OH)_2$, в другом — с незначительной примесью (15 %) кварца и плагиоклаза. Результаты микрозондового анализа, рассчитанные кристаллохимические формулы и значения параметров *b* справедливы для крайних членов представителей диоктаэдрических железистых смектитов-нонтронитов [5]. Было установлено, что нонтрониты из разных районов дна Охотского моря имеют определенные различия как в составе, структуре, свойствах, морфологии, что свидетельствует об отличающихся условиях среды их образования [3]. Нонтрониты из района Курильской островной дуги более высокозарядные и имеют больше структурных дефектов. При напитке этиленгликолем не наблюдалось рефлекса 001 и его сдвига, характерного для смектитовой группы минералов, в сторону меньших Брэговских углов отражения. Исчезновение рефлекса 001 произошло в результате полного нарушения порядка наложения слоев 00l, что свидетельствует о нестабильных быстро меняющихся условиях кристаллизации минерала. Низкотемпературные гидротермальные образования с Fe-Mn минерализацией известны во многих районах Мирового океана. Они приурочены к зонам активного рифтогенеза и подводным вулканам, расположенным как в океане, так и в задуговых бассейнах [6–7]. Одним из важнейших критериев диагностики гидротермального происхождения этих образований считается парагенез железо-марганцевых корок с железистыми смектитами-нонтронитами. Подобная минеральная ассоциация была обнаружена в Охотском море на ряде подводных вулканов в пределах Курильской островной дуги и северо-восточной части Курильской глубоководной котловины. Железо-марганцевые образования были найдены и в других областях Охотского моря за пределами известных районов проявлений молодого островодужного вулканизма четвертичного возраста, а также в Беринговом море. Но в отличие от выше рассматриваемых отложений они не ассоциируют с нонтронитами и по ряду признаков имеют гидрогенную природу [8]. Первые, чисто марганцевые, конкреции в оз. Бол. Миассово, расположенного в межгорной котловине в центральной части Ильменского заповедника, были обнаружены в 1996 г. [9]. По данным Корнилова и др. (2008) рентгенограммы гидроксидов марганца соответствуют вернадиту [10]. Проведенные нами исследования методами дифрактометрии, ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) показали, что состав марганцевых минералов озера Миассова более разнообразен [11]. В образцах были обнаружены родохрозит, кварц, кпш, плагиоклаз, гидроокислы железа, вернадит. Состав отобранной черной мягкой корки: вернадит, 9.7 Е минерал (бузерит-I, асболан, тодорокит), кварц, следы родохрозита, анкерита. В одном из массивных кусков из гидроокислов Mn на дифрактограммах были зафиксированы помимо вернадита 9.8 Е минералы (вероятно бузерит-I, бузерит II, асболан, тодорокит), бернессит. Для более точной идентификации исследуемый образец был подвергнут температурной обработке при 105 °C, которая показала ослабление 9.8 Е рефлекса и усиление 7.2 Е рефлекса бернессита, что свидетельствует о присутствии в образце бузерита-I. Со-

хранение рефлекса 9.8 Е и при температуре 200 °С говорит об отсутствии асболана и возможном присутствии в образце бузерита-II или тодорокита. Наличие последнего подтверждено методом ИК спектроскопии по отличительной черте спектра тодорокита: наличию плеча в области ~760 $см^{-1}$ (рис. 2) и валентных колебаний ОН групп в области ~3200 $см^{-1}$ (рис. 2). Разложение широкой полосы колебаний Mn-O связей (рис. 2, вставка) показало, что эта полоса обусловлена довольно таки большим числом полос с различными соотношениями интенсивностей, относящимся к разным минералам оксидов марганца. В этой же области интенсивные полосы имеют окислы и гидроокислы железа. Так, например, самые интенсивные полосы лепидокрокита γ-FeOOH ~ 465–480 $см^{-1}$; гематита ~ 550–560 $см^{-1}$, магнетита ~ 570–575 $см^{-1}$ и т. д. Оценка нахождения в смеси определенного минерала достигается только комплексным изучением методами дифрактометрии, ИК спектроскопии в сочетании с термической обработкой и другими физическими методами. Таким образом, были охарактеризованы минералы морских и озерных Fe-Mn образований и показан отклик минеральных ассоциаций, структурных особенностей и свойств минералов на условия формирования минерального вещества.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-05-00074.

Литература

1. *Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Мороз Т. Н., Деркачев А. Н., Гилинская Л .Г.* Комплексное исследование марганцевых минералов донных осадков Охотского моря.// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 4. С. 73–79.

2. *Деркачев А. Н., Николаева Н. А.* Минералогические индикаторы обстановок приконтинентального осадкообразования западной части Тихого океана. Владивосток: Дальнаука, 2010. 321с

3. *Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т., Савельев Д. П., Деркачев А. Н., Цуканов Н. В., Золотых Е. О.* Железомарганцевые корки на дне Берингова моря //Доклады Академии наук, 2010. Т. 435, N 2, С. 225–229

4. *Вализер П. М., Щербакова Е. П., Мороз Т. Н., Никандров А. С., Никандров С. Н.* О находках железомарганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника // Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН 2012, №12. С. 17–19

5. *Пальчик Н. А., Мороз Т. Н., Григорьева Т. Н., Деркачев А. Н.* Взаимосвязь конституции и свойств минералов группы смектита // Международный минералогический семинар «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества» 4—7 июня 2012 Сыктывкар:Геопринт. С. 164–166.

6. *Мороз Т. Н., Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Колмогоров Ю. П., Деркачев А. Н.* Микроэлементы в нонтронитах из донных осадков Охотского моря.// Поверхность. 2011. № 11. С. 54–59.

7. *Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г.* Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М: Наука, 1990. 255 с.

8. *Mikhailik P. E., Derkachev A. N., Tishchenko P. Ya.* et al., Ferromanganese crusts from the Kuril Basin and the Kashevarov Trough seamounts (Sea of Okhotsk) // Marine Minerals: Crossroads of Science, Engineering and Environment (Eds. J Hein, C. Morgan). Monterey (USA), 2005, November 1-6. P. M-1.

9. *Корнилов Ю. Б., Веретенникова Т. Ю.* Марганцевые конкреции оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Минералогия Урала. Материалы III регионального совещания. Т. I. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 150–152.

10. *Корнилов Ю. Б., Вализер П. М., Веретенникова Т. Ю.* Генезис железо-марганцевых конкреций и железо-марганцевых корок в пресноводном оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Материалы 5го Всероссийского литологического совещания. Т. I. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 344 — 347.

11. *Щербакова Е.П., Мороз Т. Н., Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н, Корнилов Ю. Б., Никандров А. С., Никандров С. Н.* Структурно-химические особенности железо-марганцевых образований озера Большое Миассово (Южный Урал)// Международный минералогический семинар «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества (Минералогическая кристаллография 2012)» 4—7 июня 2012 Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 353–354.

Якутиты: новые результаты минералого-геохимических исследований

В. А. Петровский[1], В. И. Силаев[1], А. Е. Сухарев[1], А. Л. Земнухов[2], Б. С. Помазанский[3]

[1] ИГ Коми НЦ РАН, Сыктывкар; *petrovsky @geo.komisc.ru*

[2] ОАО «Алмазы Анабара», *Якутск*

[3] НИГП АК «АЛРОСА» (ОАО), *Мирный*

Якутиты – пока еще эндемичная разновидность лонсдейлитсодержащих алмазов, упорно отождествляющаяся в настоящее время с алмазами из Попигайского метеоритного кратера. Впервые они были обнаружены в конце 1960-х гг. в одной из неоген-четвертичных речных россыпей на севере Якутии [1]. К настоящему времени ареал распространения якутитов охватывает Прианабарский, Нижнеоленекский, Среднеоленекский и Верхнеоленекский районы Сибирской платформы [2, 3]. После своего открытия якутиты определялись как «лонсдейлитсодержащие поликристаллические алмазы», «карбонадоподобные алмазы», «ориентированные карбонадо» и, наконец, как «XI разновидность алмазов – карбонадо с лонсдейлитом» [4]. В последние годы идея о «попигайском» первоисточнике якутитов не считается столь бесспорной как раньше по причине их распространенности в речных россыпях на обширной территории, на весьма значительном удалении (до 600 км) от кратера и в тесном парастерезисе с монокристальными алмазами, включая и очень специфичные алмазы V-VII разновидности. Все это не благоприятствует гипотезе непременно импактного происхождения якутитов и единого их коренного источника – Попигайского кратера.

Для исследований были использованы 30 образцов якутитов, отобранных из современных речных отложений в Прианабарском районе Сибирской платформы. Образцы представляют собой частицы черного, темно-серого, темно-бурого цветов, неправильной угловатой формы, обычно с проявлением кливажности. Их размер варьируется от 5.5 Ч 3.8 до 7.5 Ч 6 мм, составляя в среднем (6.3 ± 0.6) Ч (4.2 ± 0.7) мм, масса изменяется от 0.11 до 3.09 кар (составляя в среднем 0.374 ± 0.58 кар). Изучение якутитов проводились с использованием сканирующей (JEOL JSM-6390LV, оснащенный анализатором INCA; VEGA TESCAN; JSM-6400 в комплекте с ренгеноспектральным микрозондовым анализатором) и просвечивающей (JEM-2010 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром фирмы Oxford Instruments (EDS-анализ) и спектрометром энергетических потерь электронов фирмы Gatan imaging filter (EELS-анализ) электронной микроскопии; рентгенофазового анализа (BRUKER AXS с излучением Cu Kб; XRD-7000 и XRD-6000 Shimadzu); ИК- (VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000), раман- (Renishaw inVia) и фотолюминесцентной спектроскопии (Fluorolog FL-3 Joben Ivon); метода ЛА МС-ИСП (масс-спектрометр ELEMENT фирмы Finnigan Mat, Nd:YAG-установка для лазерной абляции UP-213); масс-спектрометрического определения изотопного состава углерода и азота в алмазе (комплекс из элементного анализатора Flash EA1112, пиролизатора TC/EA, хроматографа Trace GC Ultra, масс-спектрометра Delta V Advantage).

Рентгендифракционная оценка структурного совершенства алмазной фазы. Проведенные исследования показали, что практически на всех дифрактограммах, полученных от якутитов, на малоугловом крыле основного дифрактометрического пика (суперпозиция отражений от (111) в алмазе и от (002) в лонсдейлите) проявляется перегиб, соответствующий отражению с d/n = 2.15–2.16 Е. Последний и рассматривался нами в качестве признака, указывающего на присутствия в алмазной фазе лонсдейлитовой примеси. Для количественной оценки мы использовали отношение интенсивности дополнительного рефлекса с d/n 2.15 Е к интенсивности суммарного отражения от (111) в алмазе и от (002) в лонсдейлите. Величина отношения рассчитывалась по формуле $K_л$, % = 100a/b, где $a = I_{(100)л}$, $b = I_{(111)a+(002)л}$. Именно эта величина и трактуется нами как мера условного содержания лонсдейлита в алмазе или точнее как степень лонсдейлитового искажения его структуры. Согласно результатам расчета, величина $K_л$ для исследуемых образцов варьируется в пределах от 1.9 до 44.3 %, что дает возможность их подразделить на три группы – с *низким* (> 1 ... 10 %), *умеренным* (> 10 ... 25 %) и *высоким* (> 25 %) содержанием примеси лонсдейлита. Распределение проанализированных образцов по группам оценивается как соответственно 46.7, 30.0 и 23.3 %. Следовательно, в рамках рассматриваемой коллекции встречаемость якутитов сокращается по мере увеличения в них примеси лонсдейлита. В образце с наиболее высоким содержанием лонстдейлитовой примеси при высоких разрешениях (HRTEM) обнаружены микроучастки (рис. 1), отвечающие, судя по электронным микродифракционным картинам, не алмазу, а лонсдейлиту (участок «L») и графиту с разориентированными слоями (участок «G»).

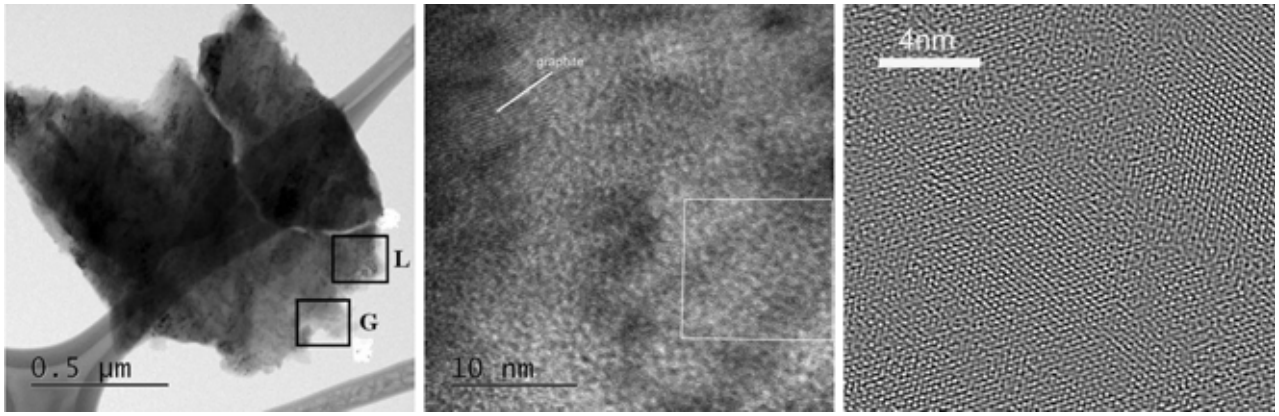


Рис. 1. Слева – светлопольное ПЭМ-изображение частицы якутита с участками лонсдейлитовой (L) и графитовой (G) структуры, удостоверенной данными электронной микродифракции; в средине и справа – изображения микроучастков с графитовой и лонсдейлитовой структурой, полученные в режиме HRTEM

Микроэлементы. Методом ЛА МС-ИСП в составе якутитов выявлены 48 микроэлемента, включая иттрий и все лантаноиды. По общему содержанию микроэлементов исследуемые образцы подразделяются на четыре группы – низкопримесных (десятки г/т, частота встречаемости 43.3 %), умеренно-примесных (сотни г/т, частота 30.0 %), высокопримесных (тысячи г/т, частота 23.3 %) и весьма высокопримесных (десятки тысяч г/т, частота 3.4 %). С ростом валового содержания ассортимент господствующих микроэлементов изменяется от (Cu+Fe+Al+Na+Zn+W) к (Al+Fe+Ti+Ca+Mg), а содержание лонсдейлита увеличивается. Анализ показал, что в исследованных образцах якутитов резко преобладают мантийные и мантийно-коровые микроэлементы, причем с ростом валовой их концентрации содержание мантийных микроэлементов возрастает ($r = 0.97$), а мантийно-коровых снижается ($r = -0.98$). В целом, по своим геохимическим свойствам якутиты резко отличаются от коровых производных, но хорошо согласуются с монокристальными алмазами как из кимберлитовых трубок, так и из алмазоносных туффизитов (рис. 2).

Изотопный состав углерода. Проведенные исследования показали, что углерод в алмазной фазе якутитов варьируется в диапазоне значений коэффициента $\delta^{13}C$ от –17 до –8‰ с модой при 12–13 ‰. Корреляции изотопного состава углерода с содержанием примеси лонсдейлита не обнаружено. В сравнении с кимберлитовыми алмазами якутиты показали себя по углероду статистически значительно более изотопно легкими, а в сравнении с импактными алмазами из Попигайского кратера, напротив, более изотопно тяжелыми. По изотопному составу азота ($\delta^{15}N = -1...0.8$ ‰) исследуемые якутиты отвечают скорее мантийным алмазам, чем углеродистым веществам корового происхождения.

Полиминеральные пленки на поверхности частиц якутитов. Пользуются широким распространением, по толщине составляя несколько микрон. В составе пленок выявлено около 50 минералов, представляющих все минеральные типы и многие из минеральных классов – простые вещества (самородные металлы и карбиды), галиды, халькогениды, оксиды, силикаты и кислородные соли. Наиболее часто встречаются гидрослюды, гётит, титановые оксиды – ильменит и рутил, циркон, карбонаты, пироксены. Обнаружение в пленках шпинелидов, бадделеита, карбидов тантала и вероятно ниобия, а также множества самороднометаллических фаз свидетельствует о том, что микропленочная минерализация выходит за пределы ассоциации обычных коровых минералов, отражая, очевидно, генетическую самобытность якутитов.

Спектроскопия и фотолюминесценция. В спектрах ИК-поглощения в однофононной области наблюдается система полос с максимумами при 1100, 1210 $см^{-1}$, плечом в районе 1340 $см^{-1}$, а так же более широкая полоса с максимумом около 670 $см^{-1}$. Все эти полосы мы приписываем поглощению в минералах-примесях. Полоса при 2330–2660 $см^{-1}$ обусловлена ИК-поглощением в CO_2. Для двухфононной области (поглощение на кристаллической решетке алмазной фазы) примечательны диффузность полос и сглаженность их вершин при 1975, 2030, 2160 $см^{-1}$. Степень уширения полос увеличивается по мере роста в алмазной фазе якутитов примеси лонсдейлита. Кроме отмеченных, наблюдаются полосы в диапазонах 1600–1700 и 3100–3620 $см^{-1}$, обусловленные деформационным и валентным колебаниям водных групп. В спектрах КРС якутитов на фоне сильной люминесценции наблюдается алмазная линия при 1332 $см^{-1}$. С увеличением содержания лонсдейлита эта линия несколько уширяется и смещается в коротковолновую область. В спектрах фотолюминесценции, полученных при возбуждении излучением с $\lambda = 360$ нм, наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 440 нм, которую можно приписать поверхностной пленке органического вещества, и широкая мало интенсивная бесструктурная полоса в диапазоне 500–650 нм. При возбуждении излучением с $\lambda = 430$ нм возникают

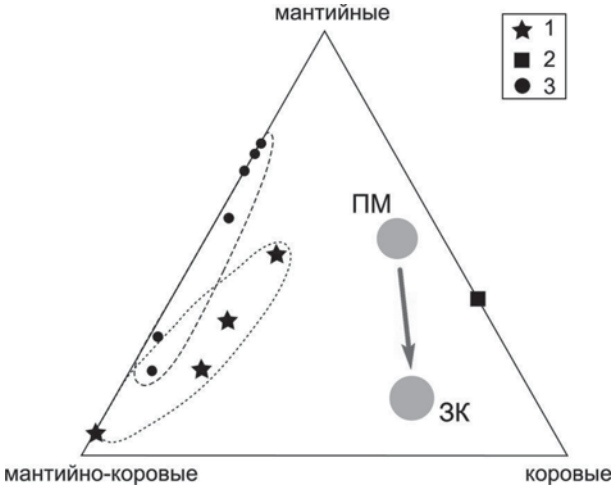


Рис. 2. Сопоставление якутитов (1), карбонадо (2) и монокристальных алмазов из якутских кимберлитов, уральских алмазоносных туффизитов и бразильских речных россыпей (3) по степени геохимической дифференциации микроэлементов. Стрелкой показано генеральное направление глобальной геохимической дифференциации

широкая бесструктурная полоса с максимумом около 550 нм и менее интенсивные полосы с максимумами при 700 и 720 нм. Вся эта картина отличается от спектра фотолюминесценции монокристальных алмазов и карбонадо. Особенно важно отметить, что в случае якутитов мы не выявили системы полос ФЛ, указывающих на присутствие в алмазной фазе структурной примеси азота.

Полученные данные позволяют сделать следующее заключение. Якутиты представляют собой ультрадисперсную, лонсдейлитсодержащую, безазотную разновидность природных алмазов, образовавшуюся в условиях сильного динамического сжатия в результате мартенситного превращения графита в лонсдейлит с последующим переходом лонсдейлита в алмаз при высокотемпературном отжиге в высоокобарической обстановке. Судя по результатам рентгеноструктурных и спектроскопических исследований, лонсдейлит в якутитах не реализуется как фазовогетерогенная примесь, представляя собой лишь проявление структурного несовершенства алмаза с образованием кластеров нанометровой размерности, отличающихся двухслойной вюрцитоподобной упаковкой атомов углерода. В составе якутитов выявлено около 50 микроэлементов, ассоциация которых обнаруживает мантийный уровень геохимической дифференциации. По изотопному составу углерода якутиты характеризуются значительным своеобразием, полно не совпадая ни с одной из генетических популяций природных алмазов, включая и импактные алмазы из Попигйского кратера. В составе полиминеральных пленок на поверхности частиц якутитов по частоте встречаемости резко преобладают простые вещества — самородные металлы, их сплавы и карбиды, а не силикаты и кислородные соли, пользующиеся наибольшим распространением в земной коре. Для таких пленок на частицах якутитов больше характерны минералы, свойственные, скорее, глубинному, нежели коровому минералообразованию. Не исключено, что якутиты в действительности представляют собой особенную фацию мантийных алмазов, коренным источником которых для речных россыпей послужили пока еще невыявленные объекты некимберлитового типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке АК «АЛРОСА» (ОАО) (договор НИР № 10/2011) и проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-10*26.*

Литература

1. *Чумак М. А., Бартошинский З. В.* Якутит – новая разновидность алмаза // Геолог Якутии, 1978. № 7.

2. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, 2003. 603 с.

3. *Афанасьев В. П., Зинчук Н. Н., Похиленко Н. П.* Поисковая минералогия алмаза. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2010. 650 с.

4. *Орлов Ю. Л., Каминский Ф. В.* Карбонадо с лонсдейлитом – новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза // Доклады АН СССР, 1981. Т. 256. № 2. С. 469–461.

Углеродные sp^2-гибридизированные нано-и микроструктурированные образования в глобулярном лейкогаббро Верхнеталнахской интрузии

В. А. Пономарчук[1, 2], В. В. Рябов[1], А. Т. Титов[1, 2], Т. Н. Мороз[1], А. Н. Пыряев[1], Д. В. Семенова[1], А. В. Пономарчук[1]

[1] ИГМ СО РАН, Новосибирск, *ponomar@igm.nsc.ru*
[2] Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

За последние 20–30 лет достигнут значительный прогресс в понимании свойств углерода. Этому способствовало расширение набора известных природных аллотропов углерода 3-D размерности — графита, алмаза, лондсдейлита – новыми, синтетическими аллотропами более низкой размерности: 0-D фуллереном [1] и 1-D нанотрубками и наностержнями [2–3]. Экспериментальные исследования многочисленных последователей перечисленных публикаций, структурированные в рамках нового направления — нанотехнологии, позволили сформулировать основные закономерности и условия образования разнообразных синтетических sp^2-гибридизированных углеродных наноструктур (одностенных и многостенных нанотрубок, фуллерена, графена, луковице-подобных структур, пористого углерода и т. д.).

Особенностью нанотехнологии является экстремальные требования к вещественным компонентам, участвующих в синтезе, и прецизионный контроль физическо-химических параметров в процессе синтеза наноструктур. При удачном сочетании факторов в геологической обстановке также могут образоваться sp^2-гибридизировванные углеродные структуры, причем, как нано-, так и микронной размерности. Об этом свидетельствуют публикации, хотя и редкие, с электронно-сканирующими изображениями углеродных структур [4, 5, 6 и др.]. Подобные образования являются своеобразной природной лабораторией, в рамках которой можно проводить «...широкомасштабное и углубленное изучение самого ультрадисперсного вещества Земли, познание закономерностей и механизмов индивидуализации, агрегации, видообразования, их специфики, отличий от микроуровня, выяснения конституционных особенностей и свойств микро- и наноиндивидов...» [7]. Одним из таких удачных объектов является лейкогабро Верхнеталнахской интрузии, содержащей графитовые частицы глобулярной и пластинчатой формы. Геология интрузии подробно описана в работе [8]. Исследования глобулярной разновидности графитовых частиц [4] показали необычную морфологию графитовой поверхности, на которой обнаружены кольцевые структуры, воронкообразные углубления. Внутренняя часть глобул оказалась заполненной, наряду с силикатным материалом вмещающих глобулу пород, пористым углеродом, многослойными нано- и микротрубками, наностержнями, микроконусами. В настоящем докладе приведены результаты исследования пластинчатых графитовых частиц (рис. 1 и 2). На скан-изображении (рис. 1, А) овальной графитовой пластины выделяется относительно гладкая поверхность, образованная графеновыми слоями, и полоса многослойных микротрубок (1). Рельеф поверхности осложняется островками отслоения, а также контурами дуг и окружности (рис. 1, А (2). Последние при тщательном рассмотрении оказались пустотелыми каналами, проходящими внутри приповерхностных графеновых слоев, и соответственно приподнима-

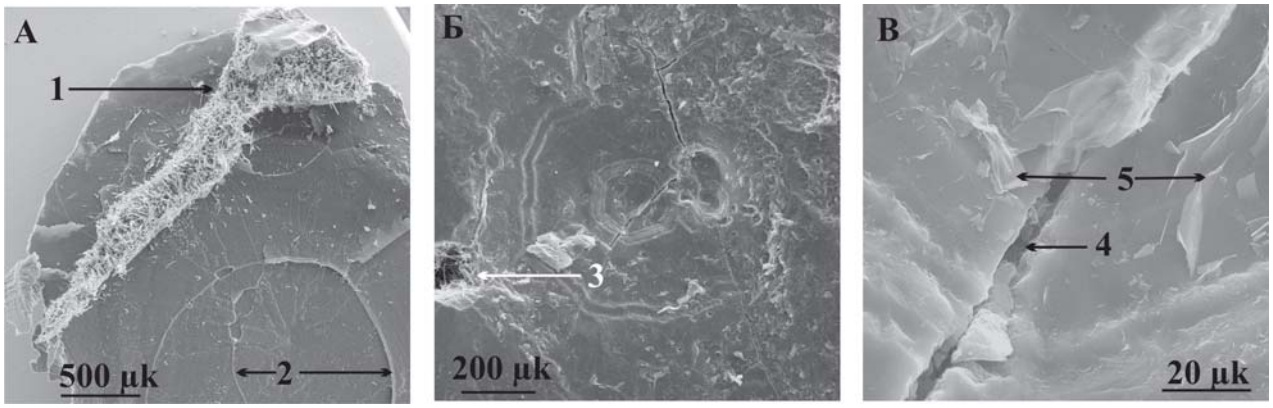


Рис. 1. А — графитовая пластина со сложным рельефом поверхности: 1 — полоса микротрубок; 2 — пустотелые каналы; Б — поверхность пластины со сквозным отверстием (3); В — поверхность пластины с трещиной (4) и отслоившимися графеновыми обрывками (5)

ющими рельеф. На ряде графитовых пластин фиксируются трещины (рис. 1, Б, В), через которые просматривается сечение пластины и содержащиеся внутри образования, аналогичные представленным на рис. 2, А многослойным микротрубкам (1) и нанотрубкам (2). Кроме того, ниже поверхностных графеновых слоев здесь же (рис. 2, Б), просматривается пористый углерод, состоящий их мелких графеновых обрывков. Аналогичная ситуация была подмечена нами и при исследовании графитовых глобул [5]. В настоящее время в нанотехнологии уделяется большое внимание синтезу «Y»- и «T»- сочленений, необходимых для сложных сложных углеродных конструкций. Приведенное на рис. 2 В скан-изображение показывает, что подобные углеродные сочленения образуются и в природных условиях. Представленные выше данные, а также приведенные в работе [5], свидетельствуют о разнообразии природных наноструктурированных углеродных образований, причем, по морфологии они подобны синтетическим наноструктурам. Примечательно, что по параметру совершенства структуры они превосходят синтетические образования. Действительно, по данным Рамановской спектроскопии графитовые образования лейкогабро Верхнеталнахской интрузии характеризуются высокой степенью упорядоченности, причем, нередко достигающие уровня Мадагаскарского графита. В КР-спектрах всех изученных образцов положение основной полосы совпадает с полосой, характерной для монокристаллического графита ~1580 см$^{-1}$ (G) (рис. 3). Вместе с основной полосой в спектрах регистрируются две дополнительные дефектные полосы (*D1*-полоса ~ 1357–1358 см$^{-1}$) и (*D2*-полоса ~1623–1617 см$^{-1}$), для которых экспериментально установлена чувствительность к дефектности структур графита и размер-

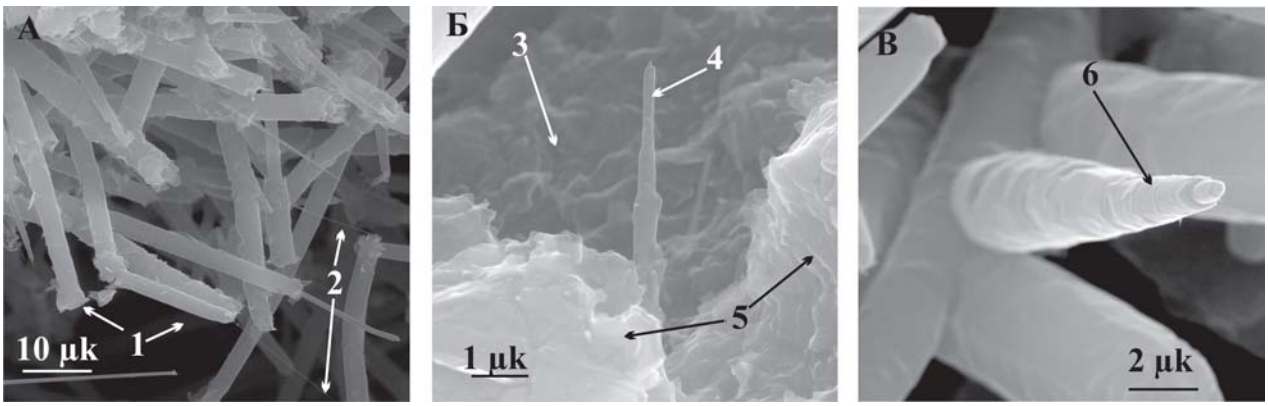


Рис. 2. А — многослойные углеродные микротрубки (2) и нанотрубки (2); Б — сканирующее изображение внутренней части трещины: 3 — пористый углерод; 4 — телескопированная микротрубка, переходящая в нанотрубку; 5 — графеновые слои; В — «Т»-сочленение микротрубок

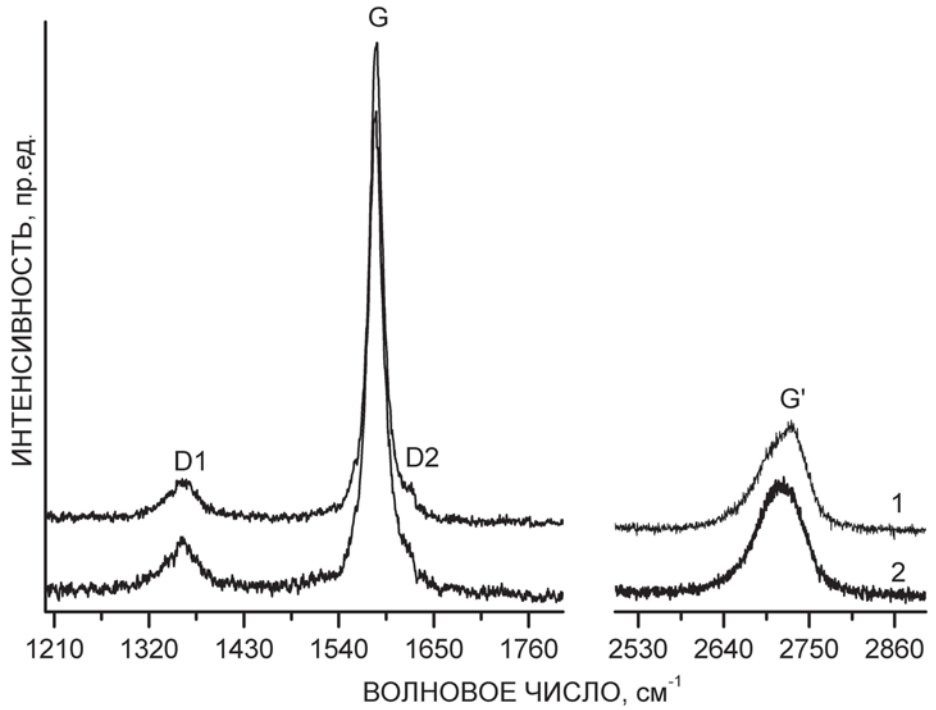


Рис. 3. КР-спектры первого и второго порядков графитовых образований лейкогабро Верхнеталнахской интрузии

ным эффектам, интенсивность дефектных полос была незначительной.

Литература

1. *Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE.* C60: Buckminsterfullerene. Nature. 1985. 318(14). P. 162–163.

2. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon Nature 1991; 354(6348). P. 56-58.

3. *Радушкевич Л. В., Лукьянович В. М.* О структуре углерода, образующимся при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. Журнал Физической Химии. 1952. Т. 26. С. 88–95.

4. *Шумилова Т. Г.* Минералогия самородного золота. 2003.Екатеринбург. Из-вр Уро РАН. 315 с.

5. *Рябов В. В., Пономарчук В. А., Титов А. Т., Семенова Д. В.* Микро- и наноструктуры углерода в Pt-малосульфидных рудах Талнахского месторождения (Сибирская платформа). Докл. РАН. 2012. Т. 446. № 5. С. 556.

6. *Jaszczak J. A., Dimovsky S., Hackney S.,* et al., Micro- and nanoscale graphite cones and tubes from Hickman Vally, Kolla penninsula, Russia/ Can. Mineral. 45, 379 (2007). P. 379–389.

7. *Юшкин Н. П., Асхабов А. М.* Мир наноминералогии, Вестник, 2007, № 12. С. 2–5

8. *Рябов В. В., Шевко А. Я., Гора М. П.* (2001) Магматические образования Норильского района. Т. 2. Атлас магматических пород. Новосибирск: Нонпарель, 2000. 600 с.

Микроминералы тяжелых металлов в гипергенных карбонатных отложениях Белореченского месторождения (Северный Кавказ)

Ю. В. Попов, Н. М. Попова

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; *popov@sfedu.ru*

Способность карбоната кальция осаждать тяжелые металлы, извлекаемые из рудных ассоциаций и активно мигрирующие в природно-техногенных системах горных выработок, определяет актуальность применения карбонатного геохимического барьера для очистки сточных вод горных выработок и горно-обогатительных комбинатов [1]. Построение моделей, адекватно описывающих протекающие при этом процессы и эффективных при совершенствовании технологий очистки, требует привлечения эмпирических данных. Важными в этом плане являются зоны современного гипергенного карбонатообразования в горных выработках. Авторами, в частности, рассмотрены микроминеральные ассоциации, связанные с карбонатами Белореченского барит-полиметаллического месторождения, расположенного на Большом Кавказе в горной части Республики Адыгея. Оруденение связано с баритовыми и кальцит-баритовыми жилами в палеозойских гранито-гнейсах. Поздняя генерация баритовых жил, приобретающих преимущественно галенит-баритовый (на верхних горизонтах с флюоритом) состав, несет непромышленную полиметаллическую минерализацию. Завершают формирование месторождения пирит-кальцитовые и марказит-кальцитовые жилы, локализованные в его верхней части вблизи контакта кристаллических пород с юрскими аргиллитами [2].

Исследование проводилось с применением растрового электронного микроскопа VEGA II LMU (фирмы «Tescan») с системами энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 (фирмы «OXFORD Instruments Analytical»). Синхронный термический анализ карбонатов выполнялся на приборе STA 449 C Jupiter (фирмы «Netzsch») в воздушной и инертной среде.

По результатам термического анализа карбонат представлен кальцитом, обнаруживающим два эндотермических эффекта (связанных со скрыто- и микрокристаллическими разностями), смещенных (относительно «стандартных» для кальцита значений) в низотемпературную область (рисунок 1-Б).

Кальцит образует натечные агрегаты на сводах и стенках горных выработок и цементируют породы отвалов штолен. В первом случае натечные агрегаты состоят из микрокристаллической массы кальцита, принизанной выполненными аморфным карбонатом капиллярами (рис. 1-А). Строение агрегатов зональное (рис. 1-В), обусловленное нарастанием зон различной плотности, местами содержащих глинистые компоненты. Химический состав зон существенно не меняется, типичными примесями являются магний (~0.5 мас.%), стронций (~0.2 %), цинк (~0.1 %). Кальцитовые агрегаты, образующие местами цемент обломочного материала в отвалах штолен, представлены «сливным» кальцитом, лишь поверхностный слой которого обладает микрокристаллической структурой (рисунок 1-Г), на поверхности агрегата обычны выделения гидроксидов железа (рис. 1-Д).

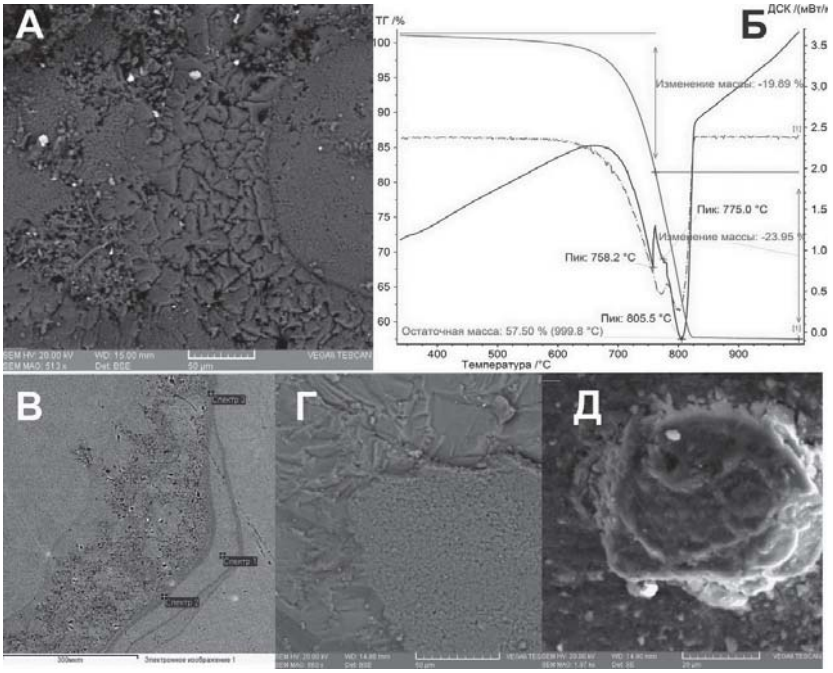


Рис. 1. Строение и состав карбонатных агрегатов: А — микрокристаллический и амфорный карбонат (образец из штольни); Б — результаты ДТА карбоната (гелиевая атмосфера, скорость нагрева 30 К/мин); В — зональность в строении агрегата; Г — строение поверхности и внутренних зон кальцитового агрегата из отвалов штолен; Д — гидроксиды железа на поверхности кальцитового агрегата

На поверхности натечных образований на стенах и сводах выработок обильно представлены минеральные фазы тяжелых металлов размером преимущественно менее $10Ч10^{-3}$ мм, по химическому составу соответствующие бариокальциту, церусситу, недиагностируемым уверенно водным сульфатам цинка и свинца; реже присутствуют рододекаэдрические кристаллики железистого сфалерита (Zn ~ 47.4 вес. %, Fe ~ 13.2 %, Cu < 1 %, S ~ 32.5 %, (O+H) < 6 %). Медь самостоятельных минеральных фаз не образует. На поверхностях кальцитовых агрегатов, образующихся в отвалах (расположенных на склонах долин ручьев близ устьев штолен), минералы тяжелых металлов редки. На участках развития гидоксидов железа в спектрах рентгенофлуоресцентного микроанализа отмечается медь; её минералы типичны для сульфатных ассоциаций с участием лимонита и милантерита, наиболее развитых в зонах окисления пирит-халькопиритовой минерализации. Совместно с медью происходит осаждение никеля (в никельсодержащих девиллинах [3] и пр.).

Примечательным является весьма незначительное присутствие минералов-примесей вне поверхностных зон — внутренние зоны кальцитовых агрегатов содержат лишь минералы, по составу соответствующие бариокальциту и единичные микрозерна минералов свинца.

Эффективный pH-буферизирующий потенциала по отношению к продуктами разложения сульфидов приводит к соосаждению аморфного кальцита в натёчно-капельных агрегатах и катионогенных элементов. Из типичных продуктов разложения сульфидов ограниченная смесимость возможна между тригональными $ZnCO_3$ и $CaCO_3$, что находит отражение в постоянном присутствии в кальците изоморфной примеси цинка (рис. 2-А). Свинец образует в природных растворах прочные карбонатные и гидроксокомплексы, при этом кальцитовый состав ограничивает вхождение ромбического $PbCO_3$ («удобного» для структуры арагонита), что объясняет присутствие микрофаз церуссита (псевдогексагонально-дипирамидальной формы) в составе кальцитовых агрегатов (рис. 2-Б). Опубликованные результаты EXAFS-спектроскопии показали, что катионы меди, цинка и свинца «встраиваются» в кальцит, замещая кальций в октаэдрической координации с образованием на поверхности комплексов разной конфигурации [4]. Ограниченное осаждение на поверхности «цементирующего» кальцита может объясняться как отличными от натёч-

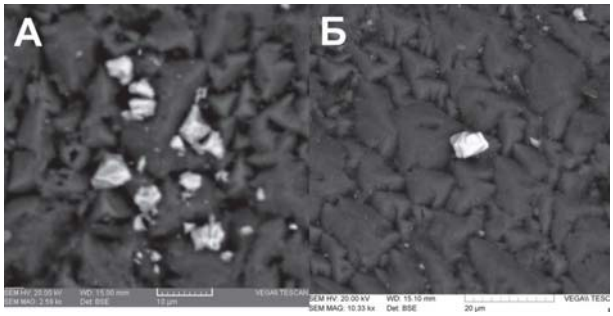


Рис. 2. Микроминеральные фазы на поверхности карбонатов: А — сульфаты цинка, Б — церуссит

но-капельных агрегатов физико-химическими условиями кристаллизации, так и более интенсивным перераспределением металлов в поверхностном слое при воздействии поверхностных вод.

Наблюдаемые данные позволяют предполагать, что наиболее эффективно осаждение катиогенных элементов происходит синхронно с осаждением из раствора бикарбоната кальция; при его распаде кристаллизуются кальцит и микроминеральные фазы металлов (вероятно, преимущественно в форме нестабильных водных сульфатов). Последующее перераспределение катионов определяется кристаллохимическими особенностями, и приводит к изоморфному вхождению цинка в структуру кальцита, обособлению свинца в форме фаз церуссита, преимущественному выносу меди, никеля и железа (с последующим осаждением на сорбционном гидроксидном барьере в нейтральной или щелочной среде).

Литература

1. *Пестриков С. В., Исаева О. Ю.* Экологические технологии: применение карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжёлых металлов из водных сред // Инженерная экология. 2006. № 2. С. 8–19.

2. *Пеков И. В. Левицкий В. В. Кривовичев В. Г.* Минералогия Белореченского месторождения. Минералогический альманах, том 15, вып. 2, 2010.

3. *Попов Ю. В.* Особенности состава девиллина Белореченского месторождения (Большой Кавказ) // Современное состояние минералогии. Сборник трудов I международной Интернет-конференции. Казань, 2013. С. 34–35.

4. *Elzinga E. J., Rouff A. A., Reeder R. J.* The long-term fate of Cu2+, Zn2+, and Pb2+ adsorption complex at the calcite surface: an X-ray absorption spectroscopy study // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, v. 70. P. 2715–2725.

Морфологический анализ явления метасоматоза

В. А. Попов

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

С давних времён в философии обсуждается тезис о единстве формы и содержания. В генетической минералогии полезно принять тезис: **всякому явлению соответствует свой только ему присущий набор морфологических признаков**. Если мы отойдём от этого тезиса, то не сможем отличать явления друг от друга. Сложные явления кристаллизации минералов также можно рассмотреть с точки зрения образности. Откуда берутся минералы? Они кристаллизуются (растут) из среды. Наблюдениями установлено, что кристаллы могут расти в газовых, жидких и твёрдых средах. В газовых и жидких средах кристаллы имеют возможность беспрепятственно наращивать свой объём. Для роста в твёрдой среде необходимо освобождать пространство от твёрдых тел на фронте кристаллизации. На месте одного твёрдого тела возникает другое твёрдое тело с другими качествами. Образно говоря, происходит замещение одного тела другим. В XIX веке это явление получило название «метасоматоз» (от греческих: мета — после, сома — тело).

Исследователи заметили, что метасоматические минеральные тела имеют морфологические отличия от тел «свободной» кристаллизации по общему устройству тел, по расположению минералов, закономерностям геометрического отбора, структурам минеральных агрегатов, анатомическим деталям минеральных тел и другим. Эти отличия полезно использовать на практике при проведении геологических работ (корреляция минеральных тел) и в технологических целях. Следовательно, полезно различать минеральные тела метасоматической и свободной кристаллизации.

При разработке теории минералообразования (роста кристаллов) сначала обратили внимание на свободную кристаллизацию в жидких и газовых средах. Более 200 лет назад Т. Е. Ловиц разработал представление о ненасыщенных, насыщенных и пересыщенных средах. Кристаллы растут только из пересыщенных (переохлаждённых) сред. Растворяться кристалл может только в недосыщенных по отношению к нему средах. Пересыщение — единственный фактор, «заставляющий» (!) кристалл расти. Позднее началась разработка физико-химических теорий роста кристаллов, преимущественно в рамках равновесной термодинамики. Признаком равновесия как будто должна быть равновесная форма кристалла. Сам термин «равновесие» предполагает силовое (энергетическое) взаимодействие между кристаллом и средой. Состояние пересыщения по отношению к минералу можно задать в разных средах. Следовательно, должны быть разные равновесия (множество равновесий). Однако многие теоретики приняли за равновесную только одну форму, которая рассчитывается из структуры минерала. Эта единственная равновесная форма не даёт покоя исследователям уже более ста лет, хотя предположение было не эвристичным.

Физико-химическая теория метасоматоза имеет бурную историю создания и значительные по-

следствия на общие геохимические построения. Так, был создан «принцип дифференциальной подвижности компонентов» [2], превращённый в дальнейшем в «закон», и другие новые разработки. Чтобы образно представить необходимость нововведений для понимания сути метасоматоза, сравним применяемую терминологию с терминологией свободной кристаллизации.

Для явлений свободной кристаллизации в моделях обычно не используют **дифференциальную подвижность компонентов**. Почему? Чем замечательно это свойство, что его надо рассматривать преимущественно при метасоматической кристаллизации? Прочитаем определение: «...при любом геохимическом процессе компоненты, в нём участвующие, ведут себя качественно различным образом: — для одних устанавливается **инертное поведение**, и независимыми для них являются экстенсивные параметры (массы компонентов, содержание или количество их в системе); — для других компонентов устанавливается **вполне подвижное поведение**, и независимыми для них являются интенсивные параметры (химические потенциалы компонентов, их активности, концентрации или другие)» [1, с. 29]. Переходя к образности, представим себе, как «устанавливается инертное поведение» компонента. Поскольку в жидкостях и газах компоненты не видны (а там они все подвижны, судя по Броуновскому движению более крупных частиц), то инертность компонента можно заметить (установить) только через кристаллизацию минералов. Заметим, что **компоненты не могут иметь свойства растворимости**, им обладают газы, жидкости и минералы. Итак, благодаря пересыщению из раствора высадился какой-либо минерал — однокомпонентный или многокомпонентный. У нас появилась возможность «установить инертность» компонентов этого минерала? Вряд ли. В минерал ушла только меньшая пересыщенная часть растворённого вещества, остальная большая часть осталась в растворе. Следовательно, одни и те же компоненты находятся в одной системе и в кристаллах, и в растворе — инертны и подвижны. Если же наглядного пособия (кристаллов) по инертности и подвижности компонентов нет, то понять суть закона дифференциальной подвижности виртуальных компонентов совсем не просто. Однако вспомним, что специалисты наблюдают минеральные зоны в метасоматитах, и по ним ведут рассуждения об инертных и подвижных компонентах. Значит, по этой логике, инертным компонент становится (?) при переходе из среды в кристалл (подмена явления кристаллизации явлением перехода компонента в инертное состояние). Не компонент стал инертным, а пересыщение кристаллизующегося минерала «заставило» его осадиться в кристалле (не забудем, что это только пересыщенная доля растворённого вещества).

Представляется странным употребление словосочетаний «компонент стал инертным» или «перешёл в подвижное состояние». Звучит так, что компонент может стать другим. Виртуальный компонент может обладать только постоянными виртуальными свойствами (берутся по табличным данным). Конкретный виртуальный компонент может входить в состав множества минералов. Минералы обладают свойством растворимости. В природных объектах «подвижность» компонентов определяется свойством растворимости минералов, а не компонентов! Например, возьмём Zn и два его минерала — сфалерит ZnS и ганит $ZnAl_2O_4$. В коре выветривания (зоне окисления) растворимость этих минералов различается на много порядков. Это приводит к тому, что «сфалеритовый» цинк «становится подвижным» и образует широкий ореол рассеяния, а «ганитовый» цинк «остаётся инертным». Ясно, что в системе кристалл-среда не свойство компонента определяет его инертность-подвижность, а свойство растворимости минерала в этой среде. На этом свойстве был основан химический анализ. На самом деле химики высаждают не компоненты, а малорастворимые минералы. Только пересчёты ведут на компоненты.

Как выглядят метасоматиты в природе? Весьма многолико. Само явление замечено, прежде всего, на отдельных псевдоморфозах: лимонита по пириту, мусковита по полевому шпату, пирита по пелициподе и т. д. Наблюдались «струи» метакристаллов пирита вдоль тончайших трещин в кварцитах, известняках, гранитах. Даже в этих простейших примерах сразу видно, что нет никаких ограничений по составу исходных и вторичных минералов, нет обязательного унаследования новообразованными минералами каких-либо «инертных» компонентов от исходных минералов. Псевдоморфозы по одному минералу могут быть мономинеральными и полиминеральными. Например, на Хинганском оловорудном месторождении встречаются кварц-флюорит-хлорит-мусковитовые псевдоморфозы по санидину, в Ильменских горах есть магнетит-амфибол-плагиоклазовые псевдоморфозы по гранату. Наоборот, когда видим крупные метакристаллы пирита в граните, то оказывается, что один минерал замещал сразу четыре минерала — кварц, ортоклаз, олигоклаз и биотит. Однако физико-химическая теория метасоматоза разрабатывалась не для отдельных псевдоморфоз и метакристаллов, а для зональных сплошных тел метасоматитов. Она так и называется — теория метасоматической зональности.

Зональные метасоматические тела сначала геологами рассматривались как «телескопированные», т. е. минеральные зоны около трещины развивались последовательно при разных актах активации трещин. Для создания теории метасоматоза в рамках равновесной термодинамики было предположено,

что зоны могут образоваться одновременно при условии дифференциальной подвижности компонентов. Моделирование процессов метасоматоза в рамках созданной теории позволяет по ходу действия вводить множество допущений — добавлять или уменьшать компоненты и фазы, объединять компоненты или объявлять их вполне подвижными, не считать H_2O и CO_2 обычными компонентами (в то время как они в процессе реакций оказываются составными частями минералов и занимают пространство). Считается, что при таком моделировании мы получаем точные и надёжные знания об условиях минералообразования, о режиме компонентов. Так ли это? Обратимся к морфологическим признакам в строении зональных тел.

Одновременность возникновения зон в зональных метасоматитах только постулирована. Никаких морфологических обоснований к этому не приведено. Наоборот, онтогенические исследования диффузионных метасоматитов на благоприятных объектах показали, что зоны в них возникают последовательно. Нередко физико-химическое моделирование проведено на зональных телах, но не метасоматических, а на телах заполнения полостей или комплексных телах. Зональность в природных минеральных телах обусловлена не дифференциальной подвижностью компонентов как имманентном свойстве физико-химических систем, а явлениями кристаллизации минералов с их различной растворимостью.

Таким образом, **представления о дифференциальной подвижности компонентов не соответствуют природе**. Фактически, по этим представлениям, из системы «минералы-среда» исключены минералы с их свойством растворимости и рассматриваются лишь компоненты, которые в зависимости от условий «становятся инертными или подвижными». Этот вывод касается не только метасоматических образований, но и общих геохимических представлений. В них также наблюдается неоправданное предпочтение чисто химическому моделированию при рассмотрении геологических (минеральных) тел. А минералы своим анатомическим строением, можно сказать, «кричат» нам, что именно они в процессе кристаллизации разделяют (выделяют) атомы элементов и их изотопы из окружающей среды.

Литература

1. *Жариков В. А.* Теоретические основы метасоматизма // Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир, 1998. 492 с.

2. *Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 334–456.

Микровключения в минералах платиновой группы Гарьского узла Приамурской платиноносной провинции

В. И. Рождествина

ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *veronika@ascnet.ru*

Гарьский узел образован ареалом массивов ультраосновных пород в междуречье рек Зея, Деп и Гарь-2. Ареал включает массивы Усть-Депский, Дуте и группу мелких дайкообразных тел в бассейне р. Гарь-2. Из МПГ в россыпях золота наиболее распространены иридосмины и осмириды, реже встречаются сперрилит и самородная платина. Область распространения осмиридов (бассейны рек Гарь-2 и Гарь-1) совпадает с областью развития многочисленных ультрамафитовых интрузий [1].

Характерной особенностью Гарьского узла является широкое распространение зерен, представляющих собой сложные полифазные сростки Os-Ir-Ru минералов с самородной платиной и Pt-Fe минералами. Морфологически среди них выделяются пластины, геометрия которых зависит от состава (взаимных соотношений основных компонентов Os, Ir и Ru), с наростами различной конфигурации и более сложные агрегаты пластин, сцементированных более рыхлой фазой. Изучение фазовой микронеоднородности зерен по полированным срезам показало уникальность каждого такого сростка, характеризующегося сложными взаимными отношениями сосуществующих фаз. Химический состав Os-Ir-Ru минералов в сростках имеет существенные отличия от монофазных индивидов. Существенную роль здесь играют минералы с преобладанием Ru и Ir, иногда с полным отсутствием Os, с повышенным содержанием Pt, Rh. В пределах одной пластины наблюдается выраженная зональность, формируя картину типа структур распада твердых растворов. В платиносодержащей матрице локализуются значительное количество включений самого разнообразного состава (рис. 1).

На основе микрозондовых исследований обнаружены включения самородных минералов, металлических твердых растворов, интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов, антимо-

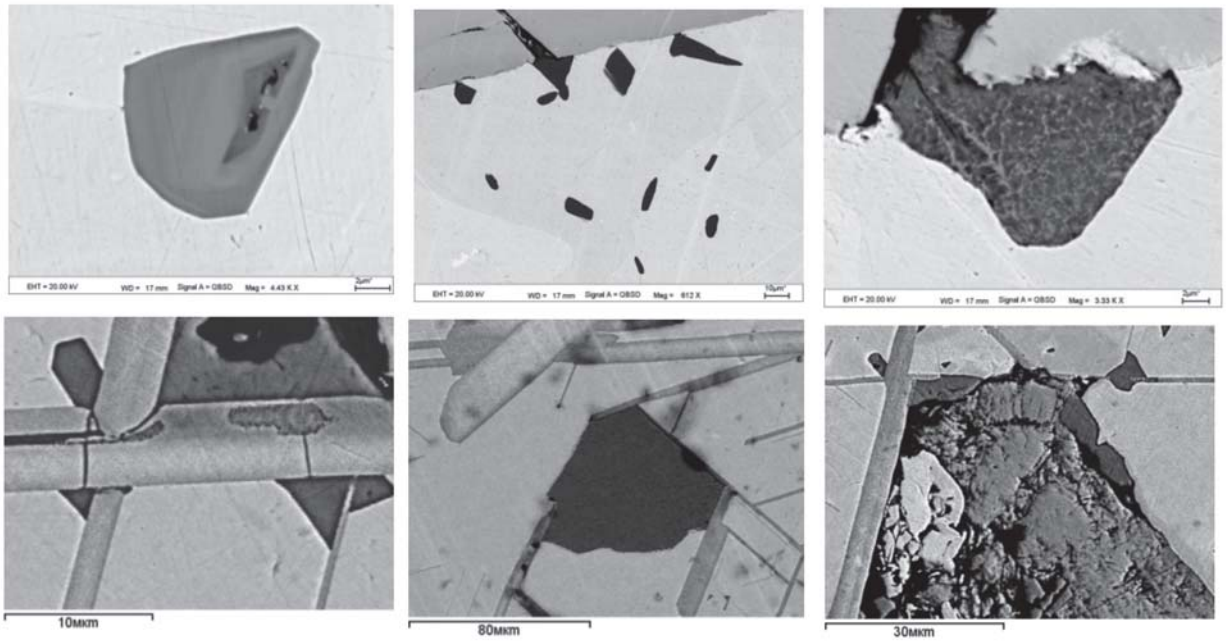


Рис 1. Включения сульфидов, арсенидов, теллуридов, оксидов Pd, Rh, Ru в Pt-Fe минералах

нидов, теллуридов, арсеноантимонидов, сульфоандимонидов, сульфоарсенотеллуридов, оксидов ЭПГ, включения самородного Au, Ti, Sn, породообразующих и рудных минералов следующих составов:

— **самородные элементы и интерметаллиды:** Au, Os, Ir, Pt в Pt_3Fe, Sn, Ti (примеси Ca, Cr, Zn) в PtS и Pt_3Fe, Pt_3Fe в PtS, Pt_2Fe, Pt_4Fe_3, $Pt(Fe_{0.47}Cu_{0.32}Ni_{0.21})$, Ir_4Ru, $(Ir_{0.36}Os_{0.33}Ru_{0.31})$, $(Os_{0.45}Ir_{0.37}Ru_{0.18})$, $(Os_{0.38}Ir_{0.33}Ru_{0.28}Fe_{0.01})$, $Ir_{10}Ru_5Os_2(Rh_{0.53}Pt_{0.27}Fe_{0.2})_3$, $Ru_{0.66}Ir_{0.26}Os_{0.06}(Fe,Ni)_{0.02}$, Ru_4Ir, $(Ru_{0.68}Ir_{0.32})$, $Ru(Rh_{0.80}Pt_{0.08}Fe_{0.12})$, $(Rh_{0.98}Fe_{0.02})$, $(Rh_{0.91}Pt_{0.05}Ir_{0.04})$, $(Rh_{0.37}Pt_{0.31}Ir_{0.23}Fe_{0.09})$, Au_4Cu_2Pd, Au_2Cu_2Pd, $(Pt_{0.82}Au_{0.09}Ru_{0.06}Fe_{0.03})$, $(Au_{0.60}Pd_{0.25}Pt_{0.15})_2(Cu_{0.84}Fe_{0.14}Ni_{0.02})$, $Au_3(It_{0.32}Pd_{0.30}Pt_{0.28}Ru_{0.10})_5(Cu_{0.76}Fe_{0.20}Ni_{0.04})_3$;

— **сульфиды**: RuS_2, $(\mathbf{Os},Ru)S_2$, $(\mathbf{Os},Ru,Ir)S_2$, $(\mathbf{Pt},Pd)_{(1-x)}S_{(1+x)}$ x=0.06, $(\mathbf{Pt},Fe)_{(1-x)}S_{(1+x)}$ x=0.06, $(Ir_{0.4-0.44}Cu_{0.23-0.32}Pt_{0.25-0.27}Rh_{0.02-0.06}Fe_{0.01-0.02}Ni_{0-0.09})_2S_3$, $(Rh_{0.93}Pt_{0.07})_3S$, $(Rh_{0.54}Ir_{0.46})_2S_3$;

— **арсениды**: $(Pd_{0.34}Rh_{0.27}Pt_{0.26}Fe_{0.10}Cu_{0.01})_7As_2$, $(Pd_{0.56}Rh_{0.36}Pt_{0.05}Fe_{0.03})_7As_3$, $(Pd_{0.53}Rh_{0.42}Pt_{0.04}Fe_{0.01})_{19}As_9$, $(Pd_{0.67}Rh_{0.30}Cu_{0.03})_8As_3$, $(Pd_{0.57}Rh_{0.23}Pt_{0.09}Ir_{0.03}Fe_{0.04}Cu_{0.03}Ni_{0.01})_3As$, $Pd_3Rh_2As_2$, $RuRhAs_2$, $(Rh_{0.56}Ru_{0.41}Fe_{0.02}Pt_{0.01})_6As_5$, $Ru_4Rh_5As_8$, $(Ru_{0.64}Rh_{0.30}Os_{0.04}Ni_{0.02})_5As_4$, $(Ir_{0.38-0.6}Rh_{0.25-0.5}Ru_{0.10-0.24}Pt_{\sim 0.01})(S_{0.6}As_{0.04})_2$, $(\mathbf{Ir},Rh,Pt)AsS$, $(\mathbf{Ir},Pt,Rh,Ru)AsS$, $(Ir,Ru,Rh,Pt)_3S_3As_2$, $(Rh_{0.63}Pt_{0.19}Ir_{0.18})(S_{0.55}As_{0.42}Sb_{0.03})_2$, $(Os,Ru,Ir)_4(S,As)$, $(Rh_{0.34-0.63}Ir_{0.35-0.4}Ru_{0.04-0.2}Pt_{0.02-0.05})(S_{0.55}As_{0.45})_2$;

— **теллуриды**: $(Pd_{0.83}Pt_{0.17})_4(Cu_{0.96}Fe_{0.04})_5(Au_{0.97}Te_{0.03})_6$, $(Ru_{0.6\pm x}Rh_{0.4\pm x})Te_2$, x=0.1 (микропримеси Ir,Pt, Se), $RhRuTe_4$ (микропримеси Ir, Pt, Se), $RhPtTe_4$, Pd_5Te_2 (микропримеси Pt, Cu и Pt, Cu, S), $(Pd_{0.7}Ru_{0.2}Rh_{0.1})Te$ (микропримеси Se), $(Pd_{0.6}Rh_{0.4})_3Te_2$ (микропримеси Pt, Ru, Cu), $Pd_3(Hg_{0.62}Te_{0.38})$, Pd_2Te;

— **антимониды:** RhSb (микропримеси Pt), $(Rh_{0.56}Pt_{0.44})Sb$, $(Rh_{0.9}Pt_{0.1})_5Sb_4$, $Rh(Ir_{0.4}Pt_{0.4}Fe_{0.2})Sb$, $(\mathbf{Pd},Pt,Os,Ru)_3Sb$, $(\mathbf{Pt},Os,Ru)_2Sb$, $(Pt,Pd,Os,Ru)_3Sb_2$, $(Pt,Pd,Os,Ru)_4Sb_3$;

— **станиды**: Pd_2Sn;

— **арсеноантимониды, сульфоандимониды, сульфоарсенотеллуриды:** $Pd_3Pt_{0.4}Te_{0.53}As_{0.43}$, $Pd_3(As_{0.46}Te_{0.34}Sb_{0.12})$, $Pd_3(Te_{0.55-0.99}As_{0.01-0.45})$, $(Pd_{0.95}Pt_{0.03}Fe_{0.02})_7TeAs$, $Rh(Sb,As)$, $(Rh,Pt,Fe)(Sb,As)$, $(Rh_{0.63}Pt_{0.19}Ir_{0.18})(S_{0.55}As_{0.42}Sb_{0.03})_2$, $(Pt,Ir,Os,Ru)_6Sb_3AsS$, $(Ru,Pt,Ir)_3(As,Te,Sb,S)_5$, $(Ru,Pt,Ir)_8(As,Sb)_7(Te,S)_6$, $(Rh_{0.89}Pt_{0.11})SbS$;

— **оксиды:** $Ru_5(\mathbf{Rh},Pt,Fe)_4O_{11}$, $Ru_3(\mathbf{Rh},Pt,Fe,As)_2O_5$, $(\mathbf{Ru},Rh,Ir,Fe)O_2$;

— **прочие минералы**: хромшпинель ($(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$), апатит, клинопироксен, обогащенный Ni, со структурами распада (авгит – пижонит), ассоциация плагиоклаз – пироксен авгит – олигоклаз, авгит — серецит, с включениями самородной меди.

Зерна нередко имеют структуры вторичной переработки в виде каймы высокопробной платины с включениями антимонидов, сульфидов и арсенидов. Микровключения имеют зональное строение, элементы расслоения состава. Это свидетельствует об особых условиях их образования.

Самородная платина и Pt-Fe минералы образуют как сростки с Os-Ir-Ru минералами, так и самостоятельные минеральные зерна. И в сростках, и в индивидуальных зернах платиновые минералы поликристалличны с преимущественными размерами кристаллитов 10 – 100 нм. Самородная платина, Pt-Fe твердые растворы и изоферроплатина содержат примеси Pd, Rh, Cu, Ni. Выделяются индивиды Pt-Fe, (Pt,Rh)-Fe, (Pt,Pd)-Fe. Содержание Pd и Rh иногда достигает 10 мас. %. Поверхность Pt-Fe минералов нередко характеризуется корродированными участниками. В высокопалладистых зернах ус-

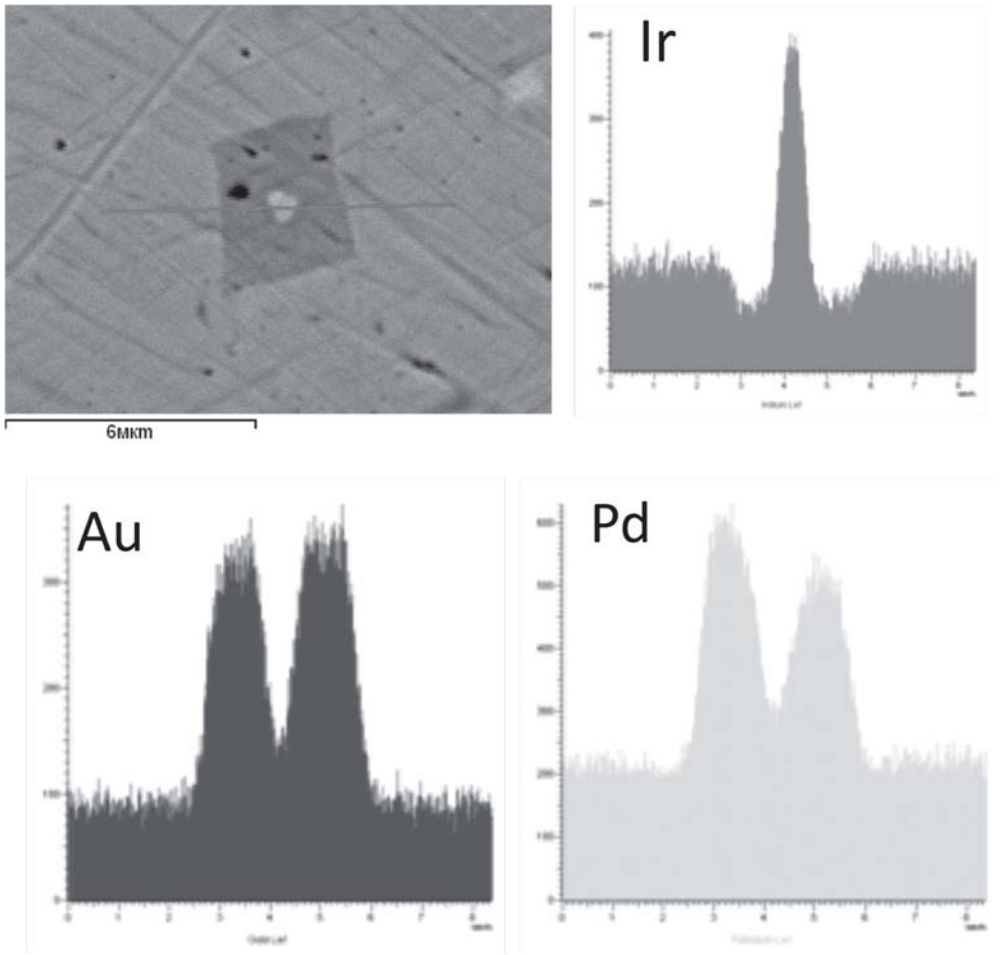


Рис. 2. Au-Cu-Pd-включения в Pt-Fe, центрированное субмикронным включением иридия

тавлены углубления, заполненные железосодержащей платиной ажурно-рыхлого строения (наблюдается вынос как Pd, так и Fe). Значительную роль в преобразовании поверхности играют Sb, As, S . Pt-Fe минералы также характеризуются фазовой микронеоднородностью с выделение зон с различными отношениями концентраций Pt/Fe. Процессы расслоения состава отражаются как на основных компонентах твердого раствора Pt и Fe, так и на элементах примесях. В высокожелезистах фазах выделяются тонкопластинчатые микровключения осмия, а в фазах с пониженным содержанием железа субмикронные включения иридия округлой формы или Ir-Os включения в виде призматических кристаллов.

Расслоения составов наблюдается и на других минеральных фазах, ассоциирующих с платиной и ее железистыми разновидностями. Арсениды, сульфиды, сульфоарсениды, антимониды платиновых минералов и даже Os-Ir-Ru минералы, образующие включения и сростки с Pt-Fe минералами Гарьского узла, имеют неоднородное зональное строение. Зональность проявляется и на породообразующих минералах амфибол-пироксенового состава, образующих включения и сростки с платиноидами. Изменение содержания элементов наиболее часто проявляется в виде полосчатой зональности.

В минералах платиновой группы установлены золотосодержащие включения. Золото образует фазы включения интерметаллидов Au-Cu-Pd состава в платиновожелезистых минералах. Они иногда образуют сложные полифазные сростки с другими минералами платиноидов, а также отдельные рассеянные в железистой платине идиомрфные коротко- и длиннопризматические микровключения. Большенство Au-Cu-Pd микрокристаллов содержит наноразмерные округлые включения иридия (рис. 2). Нановключения могут центровать кристалл, образуя ансамбль с внутренними нанопорами, могут образовывать скопления или перераспределяться в различных частях кристаллов-включений. Кроме того, самородное золото нередко отлагается на поверхности минералов платиновой группы.

Несмотря на значительные масштабы вторичной переработки вмещающих пород фазы сульфидов, арсенидов, антимонидов и теллуридов платиновых металлов в основном образуют субмикроскопические включения в Pt-Fe минералах, высокопробных каймах, поверхностиных пленочных фазах на Os-Ir-Ru минералах. И лишь спорадически появляются минеральные зерна куперита (PtS) и сперрилита ($PtAs_2$). Куперит Гарьского узла представлен поликристаллическиеми агрегатами микрокристал-

лов (5–50 мкм), образующих неплотные срастания. Внутренние полости могут быть частично заполнены. Среди фаз, заполняющих пустоты, установлена железистая платина, алюмосиликатные минералы, окислы титана, аппатит. Кроме того, микрокристаллы куперита иногда образуют поликристаллические наросты на изоферроплатине. Толщина сульфидной рубашки не равномерна по периметру зерна, срастания микрокристаллов также не плотное. Микрокристаллы имеют выраженную огранку и границы срастания.

Сперрилит установлен в виде сглаженных и обломочных монокристаллических зерен. Кроме того, установлены единичные зерна арсенида платины с незначительными примесями серы и теллура, характеризующиеся не постоянным соотношением Pt/As, представлеющего собой агрегаты тонкодисперсных фаз арсенида Pt, окислов Fe-Ti и алюмосиликатов. Среди тонкодисперсной аморфизированной массы выделяются сферические обособления различной плотности и величины. Обособленные и уплотнение сфероидов сопровождается понижением содержания As. При изучении особенностей микроструктуры данных образцов обнаружены уплотненные участки приемущественно платинового состава, внешние края которых заканчиваются пластинчатыми агрегатами наростами хромферрита, в структуре которых выделяются зоны с повышенным содержанием хрома. Подобную ассоциацию мы уже наблюдали на Os-Ir-Ru минералах, альмандине, а также при исследовании феррохромита. В связи с этим можно сделать вывод об единстве механизмов их образовании.

Особенности химического состава, форм выделения и мест локализации фаз содержащих Sb (Hg), As, W, Fe, Cu свидетельствующие о цикличности и масштабном преобразовании горных пород данной территории и соответственно о полихронности и полигенности платиновых минералов Гарьского узла. Появление Sb связанно с процессами постгенетической переработки вмещающих МПГ пород. Это подтверждается тем, что наиболее часто Sb образует поверхностные фазы в виде пленок, придавая бурый медный оттенок зернам, перераспределяется по межслоевым пространствам или образует микровключения в высокопробных платиновых каймах.

Литература

1. *Сафронов П. П., Моисеенко В. Г.* Минеральные ассоциации платиноидов из золотоносных россыпей Зейско-Селемджинского региона Приамурья //Геодинамика и металлогения. Владивосток: Дальнаука. 1999. С. 156—172.

Минералогия карбонатно-силикатных метасоматитов и карбонатитоподобных пород Западного Прибайкалья

В. Б. Савельева, Е .П. Базарова

ИЗК СО РАН, Иркутск; *vsavel@crust.irk.ru, bazarova@crust.irk.ru*

В 60-е годы XX в. геологами Иркутской геологосъемочной экспедиции в Западном Прибайкалье среди гнейсов PR_1, слагающих краевой выступ фундамента Сибирской платформы, были обнаружены породы с повышенной радиоактивностью, слагающие маломощные пластообразные тела, состоящие из карбоната с примесями биотита и апатита, с высокими содержаниями РЗЭ, Sr, P, Zr, Nb, пространственно ассоциирующие со щелочными метасоматитами. Минералого-геохимическое изучение этих пород позволяет полагать, что они представляют собой жильные карбонатиты и карбонатно-силикатные метасоматиты.

Выступ фундамента сложен биотитовыми, амфибол-биотитовыми, амфиболовыми гнейсами и амфиболитами с маломощными прослоями мраморов. Метаморфические породы мигматизированы и прорываются гранитами кочериковского комплекса PR_1 и дайками диабазов с возрастом 700-800 млн лет [1]. Карбонатитоподобные породы встречаются в виде обломков толщиной до 8 см, расстояние между крайними выходами около 10 км. По составу и облику выделяется два типа пород. Первый представляют породы плотного сложения, темно-серые, бурые, от равномернозернистых, мелкозернистых до порфировидных. Основная масса сложена кальцитом, в который включены мелкие зерна слюды, апатита, монацита, рудных минералов. Вкрапленники (до 5 мм) представлены Fe-Mg слюдой, магнетитом, апатитом и овальными обособлениями доломита. В шлифах среди кальцита отмечаются также кварц-слюдисто-альбитовые обособления, по-видимому, ксеногенные. Второй тип представлен мелкозернистыми породами существенно карбонатного состава, серого цвета. Облик пород неотчетливо сланцеватый, местами неотчетливо полосчатый. Породы сложены главным образом доломитом, но содержат также в значительном количестве реликты кварца и полевых шпатов, замещаемые доломитом, т.е. являются карбонатными апогней-

совыми метасоматитами. Выделяются апатит-доломитовые, биотит-доломитовые, амфибол-биотит-доломитовые и пироксен-(± биотит, амфибол)-доломитовые метасоматиты. Непосредственно на контакте с ними в катаклазированных гнейсах и гранитогнейсах отмечается замещение кальцитом, чаще доломитом; вдоль отдельных зонок отлагается апатит. Кроме того, карбонатитоподобные породы располагаются в пределах зоны щелочного метасоматоза, выражающегося в альбитизации и рибекитизации гнейсов и гранитов.

В работе рассмотрены особенности состава минералов карбонатитоподобных пород и карбонатно-силикатных метасоматитов. Анализы выполнены в лаборатории физических методов анализа Геологического института СО РАН на электронном сканирующем микроскопе «LEO-1430VP» (Carl Zeiss International) с энергодисперсионным анализатором «INCAEnergy 350» (Oxford Instruments Analytical Ltd.) С.В.Канакиным и Е.В.Ходыревой.

Карбонаты. В породе первого типа основная масса сложена кальцитом. Он содержит примеси (мас. %) FeO до 3–4, MnO до 0.7, MgO до 2.6, SrO 0.5–1.5. Доломит встречается редко в виде вростков в кальците, интерпретируемых как результат распада твердого раствора $MgCO_3 - CaCO_3$, а также в виде овальных обособлений в кальците. Он содержит примеси (мас.%) FeO (0.9–1.7), MnO (0.3–1.3) и SrO (менее 0.5). Сидерит отмечается как вторичный минерал по кальциту. В породах второго типа карбонаты принадлежат к ряду $CaMg(CO_3)_2 - CaFe(CO_3)_2$, причем наблюдается замещение доломита железистым доломитом (до 40 мол. % $CaFe(CO_3)_2$) с образованием сетчатой или петельчатой структуры. Содержание MnO менее 1 мас. %; в единичных анализах отмечается примесь SrO до 0.56 мас. %.

Слюды. В породе первого типа вкрапленники слюды зональны. Центральная часть представлена флогопитом с магнезиальностью mg=Mg/(Mg+$Fe_{общ}$) 0.77–0.85, низким содержанием Al^{IV} – 1.01–1.18 на ф.е. и Al^{VI} менее 0.02 на ф.е. Содержание TiO_2 до 3–4 мас. %, Na_2O, MnO и CaO ниже пределов обнаружения. Присутствует F в количестве до 1.5 мас. %. Узкая краевая часть зональных зерен представлена биотитом: здесь выше содержание Fe; mg снижается до 0.63–0.51; проявлена тенденция к росту содержания TiO_2 и слабому росту Al_2O_3. BaO отмечен в единичных анализах в количестве 0.68–0.82 мас. %. Мелкие зерна слюды из основной массы породы представлены биотитом и имеют состав, близкий к составу краевых зон крупных вкрапленников. По сравнению с вкрапленниками, слюда из основной массы содержит больше BaO (до 1.3 мас. %) и CaO (до 0.6 мас. %), но меньше F. На диагностической диаграмме $FeO_т$–MgO–Al_2O_3 [2] точки составов центральных частей вкрапленников попадают в поле составов слюд, наиболее часто встречающихся в карбонатитах и равновесных с карбонатитовой магмой. Точки составов краевых зон вкрапленников и мелких зерен из основной массы лежат за пределами этих полей.

Слюда из доломит-анкеритовых метасоматитов представлена аннит-флогопитом с магнезиальностью mg=0.64–0.79. По сравнению с флогопитом из кальцитовой породы, она содержит меньше TiO_2 (0.9–1.3 мас. %), в ней не обнаружен BaO, но выше содержания F (1.6–4.1 мас. %). Fe-Mg слюда из рибекитизированных гнейсов и гранитогнейсов представлена биотитом с магнезиальностью mg=0.45–0.55 и содержанием Al_2O_3 12.4–18.3 мас. % (Al^{IV}=1.1–1.3 на ф.е. и Al^{VI} до 0.3 на ф.е.), TiO_2 около 2 мас. %. В слюде отмечается зональность, выражающаяся в снижении от центра к краю содержаний Ti, Al, Fe и росте Si и Mg; mg возрастает от 0.45–0.55 до 0.64–0.66. В катаклазированных доломитизированных гнейсах биотит замещается флогопитом (mg=0.71–0.78) в парагенезисе с магнетитом и рутилом. На диаграмме $FeO_т$–MgO–Al_2O_3 [2] точки составов флогопита из доломит-анкеритовых метасоматитов и доломитизированных гнейсов ложатся в поле слюд из карбонатитов, а направленность изменения состава слюд в гнейсах, претерпевших щелочной метасоматоз и карбонатизацию, совпадает с трендом изменения состава слюд при фенитизации по [2].

Амфибол в доломит-анкеритовых метасоматитах представлен магнезиорибекитом (mg=0.38–0.44; $Mg/(Mg+Fe^{2+})$=0.61–0.70; $(Na+K)_B$=1.915–1.938; $(Na+K)_A$=0.000–0.023; Si=7.931–8.005 на ф.е.; Al^{VI}=0.009–0.069 на ф.е.). На диаграмме Ca–Fe–Mg [2] точки составов амфибола располагаются за пределами поля составов амфиболов, обычных для карбонатитов. В апогнейсовых щелочных метасоматитах амфибол также представлен магнезиорибекитом, и лишь в поздних зонках катаклаза он становится более кальциевым (Ca_B=0.88–1.44 на ф.е.), более магнезиальным (mg=0.51–0.62) и представлен винчитом.

Пироксен. Пироксен и в доломит-анкеритовых метасоматитах, и в гнейсах, претерпевших щелочной метасоматоз, представлен эгирином (78–90 мол. % $NaFe^{3+}Si_2O_6$). Магнезиальность mg=0.02–0.05, $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ преимущественно 0.84-0.87. Содержание CaO ниже 1 мас. %. Пироксен из доломит-анкеритовых метасоматитов содержит до 2.8 мас. % TiO_2, тогда как в пироксене из фенитов содержание TiO_2 в основном ниже порога обнаружения. В большинстве анализов присутствует V_2O_3 в количестве 0.13–1.08 мас. %.

Anamum. В кальцитовой карбонатитоподобной породе апатит присутствует в виде вкрапленников и мелких зерен в основной массе. Центральная часть крупных зерен не содержит включений, тогда как в краевой части обычны включения монацита, ксенотима, кальцита. В центре зерен содержание SrO

0.66–1.28 мас. %; F 2.14–2.78 мас. %. В краевой части зерен содержания примесей возрастают: здесь отмечены Si, Na, Ce, Nd (TR_2O_3 в сумме до 0.97 мас. %); в отдельных анализах возрастает количество F. Мелкие зерна из основной массы породы имеют повышенные содержания элементов-примесей (мас. %): SiO_2 до 1.7, FeO до 1.2, Na_2O до 0.58, Ce_2O_3 0.7–1.5; сумма цериевых TR_2O_3 до 1.6 мас. %. Из летучих компонентов преобладает F: 2.9–4.2 мас. %. В доломит-анкеритовых метасоматитах апатит также характеризуется высоким содержанием F: 2.3–4.9 мас. %; по сравнению с апатитом из кальцитовой породы, в нем выше содержания (мас. %) SrO (до 5), Na_2O (до 1.3), иттриевых РЗЭ (Sm_2O_3 до 0.8; Gd_2O_3=1.4), ThO_2 (до 1) и SO_3 (0.37–0.57). Содержание $TR(Ce)_2O_3$ до 0.7 мас. %. Зональность выражается в увеличении от центра к краю зерен содержаний TR, Na, F.

Магнетит, ильменит. Особенностью магнетита из кальцитовой породы является его обогащенность Ti, что выражается в присутствии в зернах срастаний магнетита и ульвёшпинели, магнетита и ильменита, высоком содержании TiO_2 в самом магнетите (3–19 мас. %). Отмечается также обогащенность центральных частей зерен хромом (до 29 мас. % Cr_2O_3). В целом от центра к краю зерен происходит снижение содержания Cr_2O_3 и рост содержания TiO_2. Содержания MgO низкие - преимущественно ниже пределов обнаружения, Al_2O_3 до 2.5 мас. %, но повышены содержания V_2O_3 (0.38–0.76 мас. %) и ZnO (до 4.6 мас. %). Ильменит помимо закономерных вростков в магнетите встречается в виде мелких зерен в основной массе породы. Он содержит примеси (мас. %) MnO до 0.9, V_2O_3 до 0.8, Nb_2O_5 до 2.7, иногда Cr_2O_3 до 0.85. Магнетит из доломит-анкеритовых метасоматитов имеет более низкие содержания TiO_2 – 0.5–5.9 мас. %. Главным концентратором титана в этих метасоматитах является рутил. Содержания MgO в магнетите ниже пределов обнаружения, Al_2O_3<1 мас. %, присутствует примесь V_2O_3 (0.4–1.6 мас. %), реже Cr_2O_3 (до 1.5 мас. %).

Барит. В кальцитовой карбонатитоподобной породе редок, тогда как в доломит-анкеритовых метасоматитах и доломитизированных гнейсах барит и баритоцелестин (до 19 мол. % $SrSO_4$) встречаются часто в виде включений в эгирине, железистом доломите, альбите и др., а также в поздних кварц-кальцитовых прожилках.

Рутил обычен для доломит-анкеритовых метасоматитов. Особенностями состава рутила являются присутствие примесей (мас. %) FeO (1.5–4.2), V_2O_3 (до 2) и Nb_2O_5 (2.2–5).

Монацит. Является широко распространенным акцессорным минералом; ксенотим встречается значительно реже. В пересчете на 100 % средний состав лантаноидов в монаците из кальцитовой породы: $Ce_{53.4}La_{23.8}Nd_{17.6}Pr_{4.6}Sm_{0.6}$; в монаците из доломит-анкеритовых метасоматитов: $Ce_{45.2}Nd_{21.5}La_{20.8}Sm_{5.8}Pr_{3.9}Gd_{2.3}Eu_{0.8}$. Последний содержит также ThO_2 до 3 мас. %. В ксенотиме состав лантаноидов (на 100 %): $Dy_{51.1}Gd_{25.1}Er_{15.8}Yb_{3.6}Ho_{2.1}Tb_{1.7}Sm_{0.6}$.

Полученные данные указывают на определенное сходство изученных пород с классическими карбонатитами [3]. Формирование карбонатитоподобных пород происходило в условиях от альбит-кальцитовой до хлорит-серицит-анкеритовой фации по [3]. Зональность слюды в кальцитовой породе отражает, по-видимому, снижение температуры, а в доломитизированных гнейсах — рост щелочности и P_{O2}. Изменение состава карбонатов (кальцит→доломит→анкерит) указывает на рост кислотности среды минералообразования, с этим согласуются особенности состава РЗЭ в апатите и монаците. Смена парагенезисов рудных и темноцветных минералов отражает рост окислительного потенциала системы.

Литература

1. *Гладкочуб Д. П., Донская Т. В., Мазукабзов А. М., Станевич А. М., Скляров Е. В., Пономарчук В. А.* Комплексы-индикаторы процессов растяжения на юге Сибирского кратона в докембрии // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 1. С. 22–41.

2. *Le Bas M. J., Srivastava R. K.* The mineralogy and geochemistry of the Mundwara carbonatite dykes, Sirohi District, Rajasthan, India // Neues Jahrbuch Mineral. Abh. 1989. V. 160. № 2. P. 207–227.

3. *Самойлов В. С.* Карбонатиты (фации и условия образования). М.: Наука, 1977. 292 с.

О природе ксеногенных зерен циркона в щелочных вулканитах линейных структур океанического дна Южной Атлантики

С. Г. Сколотнев
Геологический институт РАН, Москва, *sg_skol@mail.ru*

С помощью масс-спектрометра SHRIMP произведено локальное U-Pb датирование ксеногенных зерен циркона, выделенных из щелочных базальтов, слагающих линейные внутриплитные вулканические структуры в Южной Атлантике. Наибольшие популяции древних ксеногенных цирконов получены из базальтов двух мезоструктур. Первая из них это цепь подводных гор 10–11 градуса, расположенная на границе САХ и Бразильской котловины и сформировавшая как горячая линия при растяжении океанической литосферы [1]. Измеренные зерна цирконов располагаются в большом диапазоне возрастов. Единичные зерна имеют возраст около 180, 221, 356, 384, 510, 583, 693, 967, 1009, 1524, 1950, 2460, 2507, млн лет. Но на возрастной шкале (цирконограмме) имеются два наиболее значимых возрастных кластера. Один из них имеет два пика с возрастом 135.5 и 142 млн лет. Этот возраст зерен близок ко времени растекания двух крупных плюмов Южной Атлантики: Тристан да Кунья и Св. Елены, предшествующего расколу южной части Гондваны в этом районе [2]. По мнению, высказанному в работе [3], диспергированное вещество головы этих плюмов до сих пор участвует в процессах магмогенерации, происходящих под осевой частью САХ, на что указывают данные по изотопии свинца, стронция и неодима осевых базальтов. Можно предположить, что цирконы рассматриваемого кластера представляют именно это диспергированное вещество плюмов. Геохимические и изотопные данные по базальтам, из которых получены эти цирконы, не противоречат этой точке зрения [1].

Второй кластер имеет пик 1842.5 млн лет. Этот возраст близок к возрасту древних ксеногенных зерен: 1811 и 1864 млн лет, наиболее широко распространенных в плутонических и реститовых породах Центральной Атлантики [4]. Это время окончания раннего протерозоя, знаменовавшегося крупными геологическими событиями, завершившимися глобальным сфекофенским тектоногенезом. В предыдущей работе делается заключение, что источником этих цирконов является деплетированная мантия. И наличие двух основных пиков на цирконограмме пород из Центральной Атлантики является циркониевой меткой деплетированной мантии Центральной Атлантики. В базальтах цепи 10–11 наряду с пиком 1842.5 млн лет также имеется менее интенсивный пик 1970 млн лет. Цирконы обоих пиков, судя по их облику и низким Th/U отношениям (0.08–0.18), имеют метаморфическое происхождение. Еще одним маркером деплетированной мантии Центральной Атлантики является наличие кластера с пиком 2715 млн лет. Следовательно, можно констатировать, что цирконограмма деплетированной мантии под Южной Атлантикой близка к таковой под Центральной Атлантикой. Из полученных данных можно сделать вывод, что ксеногенные цирконы в базальтах цепи 10–11 имеют два основных источника: это деплетированная мантия и мантийные неоднородности, обогащенные литофильными элементами, произошедшие в результате внедрения в деплетированную мантию вещества плюмов Св. Елены и Тристан да Кунья на стадии, предшествующей расколу Гондваны.

Вторая структура, где была обнаружена большая совокупность ксеногенных зерен, это вулканический хребет Витория-Триндади, протягивающийся от восточной окраины Бразилии в океан до островов Мартин Вас и Триндади и сформировавшийся в результате функционирования горячей точки, возникшей в позднем мелу и локализованной в настоящее время под выше названными островами [5]. Измеренные зерна цирконов также располагаются в большом диапазоне возрастов. Единичные зерна имеют возраст около 506, 546, 1215, 1589, 1965, 2288, 2817 млн лет. Образовано несколько кластеров с небольшим количеством зерен с пиками на: 1038, 1155, 1465 млн лет. Интерес представляют наиболее значимые кластеры. Наиболее крупный из них кластер с пиком 1723 млн лет. Он образован зернами магматического облика с низкими концентрациями Th и U, и магматическими отношениями Th/U (0.33–0.58) [6]. Логично связать эти цирконы с веществом плюма Триндади, поставляющим вещество к горячей точке. Время 1723 млн лет назад близко ко времени начала формирования так называемого молодого мантийного компонента HIMU, представляющего рециклинговую океаническую кору и образующего вещество глубинных плюмов [7].

Второй по объему кластер имеет пиковое значение 462 млн лет. Источник этих цирконов мы связываем с континентальной литосферной мантией, фрагменты, которой, с точки зрения авторов работы [8], находятся под хребтом Витория-Триндади,

оказавшись там при расколе Гондваны в результате процессов тектонической деламинации континентальной литосферы. В работе [8] на основании анализа изотопов неодима в базальтах острова Тринда-ди показано, что в процессах магмогенерации участвовало мантийное вещество, подвергшееся метасоматозу в интервале 570–300 млн лет назад, т. е. во время близкое к образованию цирконов. Формирование близкого возрастного кластера с пиковым значением 305 млн лет, вероятно, также связано с этими процессами метасоматоза континентальной мантии южной Гондваны. Цирконы этих кластеров имеют магматические облик и геохимию, при этом отношения Th/U неоднородны и могут возрастать до величин более 1 [6].

Третий по объему кластер имеет пиковое значение, являющееся маркером деплетированной мантии, — 2724 млн лет. Хотя следует отметить, что в другой характерной области циркограммы деплетированной мантии 1810–1920 млн лет встречены только единичные зерна.

Меньшие по объему кластеры в области 1038, 1155 и 1465 млн лет могут быть связаны как с деплетированной мантией, так и с деламинированной континентальной мантией.

Таким образом, для щелочных базальтов хребта Витория-Триндади можно предположить три основных источника ксеногенных цирконов: плюм глубинной мантии Триндади, фрагменты деламинированной континентальной мантии и деплетированная мантия.

Подводя итог рассмотрению древних цирконов в линейных структурах Южной Атлантики, следует подчеркнуть, что их возрастные вариации отражают разнообразие состава мантийных источников, участвующих в процессах плавления щелочно-базальтовых расплавов.

Работа выполнена при поддержке Программы №23 Президиума РАН.

Литература

1. *Сколотнев С. Г., Пейве А. А, Иванова Е. В.* и др. Первые данные о составе и строении цепи подводных гор между трансформными разломами Вознесения и Боде Верде (Бразильская котловина, Южная Атлантика) // Докл. РАН. 2012. Т.442. № 3. С. 376–382.

2. Nьrnberg D., Mьller R.D. The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present // Tectonophysics. 1991. № 191. P. 27–53.

3. *Fontignie D., Schilling J. G.* Mantle heterogeneities beneath the South Atlantic: A Nd-Sr-Pb isotope study along the Mid-Atlantic Ridge (3°S-46°S) // Earth Planet. Sci. Lett. 1996. V. 142. P. 109–121.

4. *Сколотнев С. Г., Бельтенев В. Е., Лепехина Е. Н., Ипатьева И. С.* Молодые и древние цирконы из пород океанической литосферы в Центральной Атлантике, геотектонические следствия // Геотектоника. 2010. № 6. С. 24-59.

5. *Duncan R. A., Richards M. A.* Hotspots, mantle plumes, flood basalts and true polar wander Journ. Geoph. Res. 1991. V. 29. NO. B1. P. 31-50.

6. *Hoskin P. W. O. and Schaltegger U.* The Composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // In «Zirkon». Reviews in mineralogy & geochemistry. 2003. V. 53. P. 27-62.

7. *Hart S. R.* Heterogeneous mantle domains: Signatures, genesis and mixing chronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 90. P. 273–296.

8. *Marques L. S., Mabel N.C., Ulbrich E. R., Colombo G. T.* Petrology, geochemistry and Sr–Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanic rocks Southern Atlantic Ocean // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1999. V. 93. P. 191–216.

Форма проявления и состав кварцевых агрегатов в ультракислых вулканитах из эруптивных брекчий Печенгского рудного поля

П. К. Скуфьин

Геологический институт КолНЦ РАН, Апатиты; *skuf@geoksc.apatity.ru*

В рудном поле Ждановского Cu-Ni месторождения на восточном фланге продуктивной свиты печенгского комплекса установлены тела эруптивных брекчий бимодального кагусит-пикробазальтового состава, которые наблюдаются в виде расщепленно-прямолинейных аккордантных даек, приуроченных к контакту пород продуктивной и перекрывающей ее матертской свиты [2]. Дайки этой группы прослеживаются на сотни метров по простиранию и падению вмещающих пород и достигают мощности 25–30 м. Дайки секут пластовые тела феррородолеритов, распространенные в разрезе продуктивной свиты, и в свою очередь секутся интрузиями рудоносной габбро-верлитовой ассоциации (рис. I, 1). Макроскопически – плотные массивные лавокласты с брекчиевой текстурой, в которых хаотически распределенный обломочный материал погружен в матрикс, представленный витрокластической микролавобрекчией, имеющей состав субщелочного пикробазальта, обогащенного Ti, Mg и Fe (см. таблицу) и составляющей 20–50 % объема породы (рис. I, 2). Размер обломков варьирует от псаммитовых частиц до глыб, имеющих более 400 мм в поперечнике; форма угловатая, округлая, пластинчатая. Более 90 % обломков представлены железистыми ультракремнистыми лавами (кагуситами) – плотными стекловатыми породами черного или светло-серого цвета, с характерным для кремнистых пород раковистым изломом. Крупные обломки кагусита, «плавающие» в витрокластическом матрик-

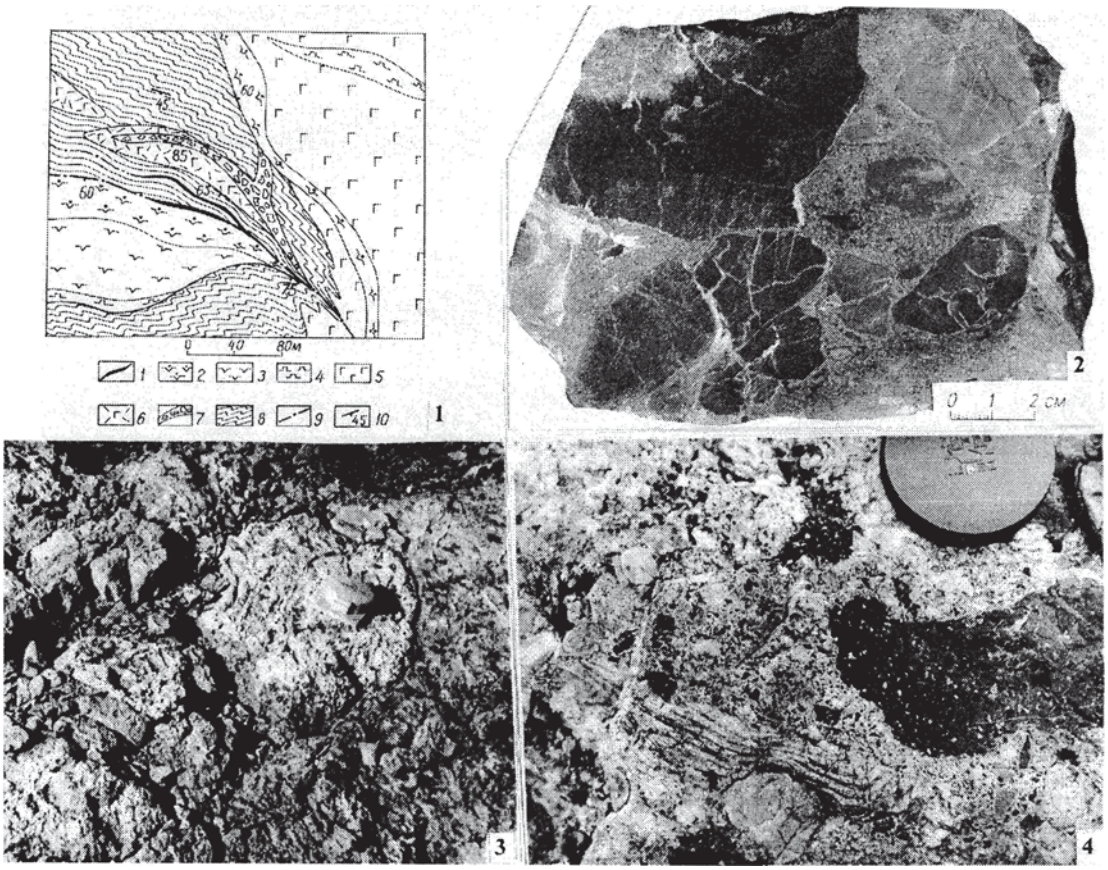


Рис. I. Схематическая геологическая карта участка рудного поля к западу от Ждановского месторождения (1); условные обозначения: 1 — Cu-Ni руда; 2, 3 — метаперидотиты; 4 — пироксениты, 5 — габбро; 6 — феррородолериты; 7 — породы эруптивной брекчии кагусит-базальтового состава; 8 — метаосадки; 9 — разломы; 10 — залегание пород. 2 — эруптивная брекчия кагусит-базальтового состава (фото образца). Обломки кагусита погружены в базальтовый витрокластит. 3 — округлые обособления кагусита в эруптивной лавобрекчии базальтового состава (фотоснимок обнажения). 4 — грубообломочный спекшийся туф (фотоснимок обнажения). Черные обломки с порфировой структурой — эвкрит, округлые и лентовидные обломки с флюидальной текстурой — кагусит

Химический состав бимодальных кагуситсодержащих ассоциаций эруптивных брекчий районов Ждановского месторождения и оз. Сари-Ярви (вес. %, ppm).

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO_2	49.59	41.63	83.62	94.73	42.49	86.10
TiO_2	1.65	1.56	0.27	0.00	1.78	0.51
Al_2O_3	12.75	11.83	2.73	0.34	12.30	3.22
Fe_2O_3	7.98	4.03	1.01	0.53	5.45	1.18
FeO	4.06	6.71	1.29	1.78	12.82	3.75
MnO	0.17	0.19	0.04	0.01	0.20	0.06
MgO	10.23	7.20	1.36	0.18	5.96	1.77
CaO	4.07	10.85	3.41	0.80	11.77	0.98
Na_2O	4.20	3.54	1.50	0.10	0.38	0.09
K_2O	0.24	1.35	0.14	0.03	0.16	0.01
H_2O-	0.12	0.10	0.00	0.06	0.33	0.25
H_2O+	3.20	3.69	1.66	0.35	5.05	2.05
P_2O_5	0.13	0.12	0.19	0.00	0.12	0.00
CO_2	0.12	6.38	2.13	0.59	0.65	0.26
$S_{общ}$	1.26	1.19	0.02	0.40	0.55	0.00
Сумма	99.77	100.37	99.37	99.90	100.01	100.23
Rb	10	н. оп.	5	н. оп.	4	0
Sr	118	н. оп.	71	н. оп.	90	н.оп.
Ba	140	н. оп.	40	н. оп.	80	н.оп.
Ni	н. оп.	200	н. оп.	100	200	100
Co	н. оп.	50	н. оп.	0.00	90	0
Cr	н. оп.	460	н. оп.	190	500	400
Cu	н. оп.	160	н. оп.	40	н. оп.	25
Zr	115	н. оп.	25	н. оп.	н. оп.	н. оп.

Примечание. 1–4 — породы района Ждановского месторождения: 1, 2 — субщелочные магнезиальные базальты из матрикса эруптивной брекчии (туффизит); 3, 4 — кагуситы из обломков эруптивной брекчии, соответственно, малощелочной (3) и бесщелочной (4); 5, 6 — породы района оз. Сари-Ярви: 5 — малощелочной ферробазальт из обломков эруптивной базальтовой лавобрекчии; 6 — бесщелочной кагусит из обломков эруптивной базальтовой лавобрекчии.

се эруптивной брекчии, иногда имеют каплевидную и веретеновидную, часто закрученную форму – признак синвулканических пластических деформаций лавовых фрагментов; часто в обломках фиксируется корочка закалки мощностью 0.5–1 см, сложенная стекловатой породой, замутненной тонкодисперсным магнетитом. Структура кагуситов микропорфировая или криптопорфировая; количество порфировых вростков – от 3 до 8 % объема породы, состав – кварц, иногда дипирамидальный кварц, образующий псевдоморфозы по кристаллам высокотемпературного кристобалита; реже альбит и анортит; основная ткань – изотропный агрегат мельчайших кварцевых зерен, иногда сотовидной формы. Среди порфировых вкрапленников часто наблюдаются типичные для современных эруптивных брекчий объемно-разуплотненные кристаллокласты полевого шпата и кварца. Среди кагуситов можно выделить две сосуществующие разновидности черного и светло-серого цвета (рис. II, 2). Лейкократовые кагуситы светло-серого цвета имеют почти мономинеральный кварцевый состав и часто наблюдаются в черных, меланократовых разновидностях в виде клубневидных и линзовидных обособлений с резкими, отчетливыми контактами; при этом и в обособлениях, и во вмещающих черных кагуситах сохраняется характерная криптопорфировая структура (рис. II, 4). Лейкократовые кагуситы вместе с пикробазальтом иногда формируют своеобразные бимодальные вариолитовые микролавобрекчии, в которых почковидные и гроздьевидные агрегаты стекловатого кагусита, замутненные тонкодисперсной сыпью магнетита, погружены в вариолитовый пикробазальтовый цемент (рис. II, 1–3). В шлифах наблюдается своеобразная двухфазная система сосуществующих вариолитовых обособлений лейкократового (кагусит) и меланократового (пикробазальт) составов. Подобные взаимоотношения контрастных фаз можно объяснить лишь с позиции ликватной жидкостной несмесимости в высокожелезистых расплавах при образовании ликватных пар наподобие классических примеров типа эвкрит-липарит или ферробазальт-липарит [1]. Из таблицы видно, что кагуситы описываемых бимодальных эруптивных брекчий представлены двумя типами пород – малощелочными кагуситами (черные разновидности) и бесщелочными кагуситами (лейкократовые разновидности светло-серого цвета). Содержание SiO_2 в малощелочном кагусите составляет 83.62 %, а суммарного Fe – 2.5 %; $Na_2O + K_2O = 1.64$ %, с преобладанием Na_2O. Содержание SiO_2 в бесщелочном кагусите составляет 94.73 %, а суммарного Fe – 2.31

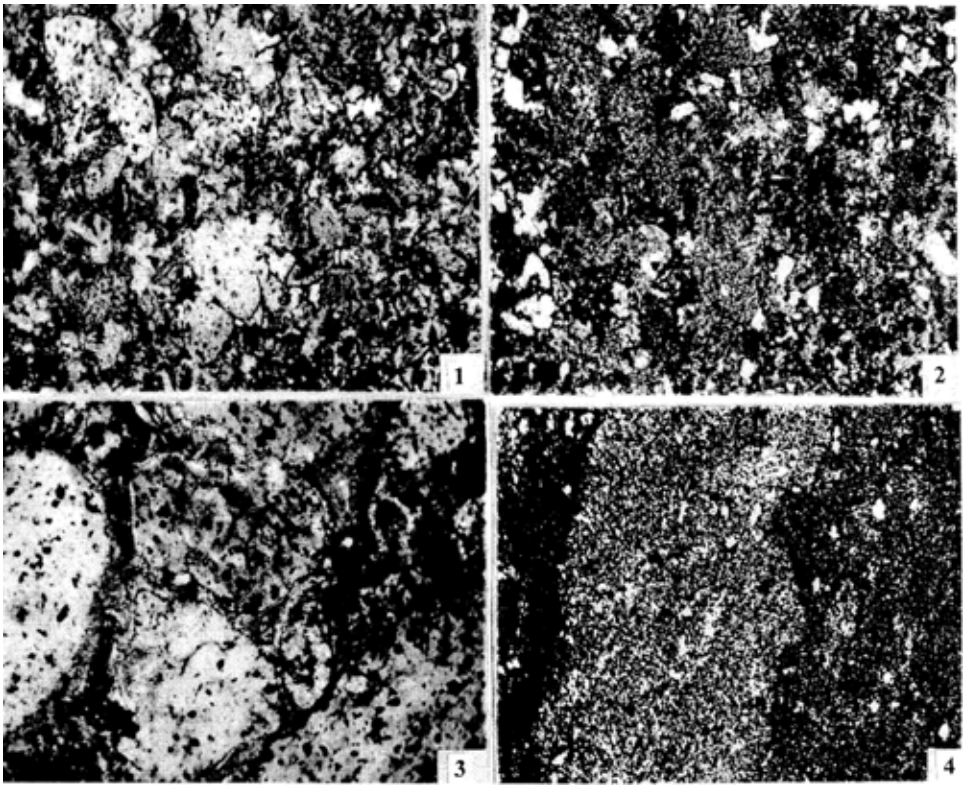


Рис. II. Породы эруптивной брекчии кагусит-базальтового состава из разреза ждановской (продуктивной) свиты (фотоснимки шлифов). 1,2 — форма ликватных почковидных кагуситовых обособлений (светло-серое) в базальтовом витрокластите; х 15; 1 — без анализатора; 2 — с анализатором. 3 — форма ликватных кагуситовых обособлений, фрагмент предыдущего шлифа; Ч60, без анализатора. 4 — полосовидное обособление бесщелочного кагусита (серое) в малощелочном кагусите (темно-серое); Ч35, с анализатором

%; $Na_2O + K_2O = 0.13$ %, с преобладанием Na_2O. Матрикс эруптивной брекчии во всех случаях – субщелочные железистые пикробазальты. Своеобразное тело ферробазальтовых лавобрекчий с обломками бесщелочных кагуситов было установлено в районе озера Сари-ярви, к северу от Кольской сверхглубокой скважины. Имея размер до 450 м в поперечнике и сложную штокообразную форму, это тело прорывает мощный силл габбро-долеритов на контакте пород ждановской и матертской свит. Помимо остроугольных обломков базальтовых ферродолеритов, это тело переполнено округлыми субизометричными обломками кагусита размером 0.2–0.5 м в поперечнике (рис. I, 3).

Кагуситы имеют криптофельзитовую структуру, обогащены тонкодисперсным магнетитом и пронизаны сетью кварцевых жилок. Матрикс лавобрекчий представлен субщелочным пикробазальтом. Химический состав кагусита, а также малощелочного ферробазальта приведен в таблице. Содержание SiO_2 в кагусите составляет 86.1 %, а суммарного Fe – 4.9 %; $Na_2O + K_2O = 0.1$ %. Отличительным признаком кагуситов бимодальной ассоциации районов оз. Сари-ярви и Ждановского месторождения является обогащенность некоторыми сидерофильными и халькофильными элементами, в частности хромом, медью и никелем.

Литература

1. *Маракушев А. А., Безмен Н. И.* Вариолиты и их петрогенетическое значение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол., 1987, N 5. С. 62–77.

2. *Скуфьин П. К.* Кагусит-базальтовое расщепление в магматических породах Печенгской структуры и влияние этого процесса на формирование сульфидно-благороднометального оруденения // Бюлл. Моск. Об-ва исп. природы, отд. геол., 2010, т. 85, № 3. С. 52—68.

Флюидные включения в жильном кварце проявления Кажимъю

Н. В. Сокерина
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *sokerina@geo.komisc.ru*

На территории золоторудного проявления Кажимъю наблюдаются кварцевые жилы, имеющие сложный минеральный состав. Для определения условий минералообразования нами изучены флюидные включения в кварце и кальците. Установлено, что в составе жил встречается кварц двух генераций. Наиболее ранней генерацией является крупнозернистый кварц. Большая часть кварцевых жил сложена именно этой разновидностью кварца. Вторая генерация представлена мелкозернистым кварцем. Она наблюдается значительно реже. Чаще всего мелкозернистым кварцем выполнены трещины в крупнозернистом кварце. Реже встречаются отдельные жильные тела, полностью сложенные мелкозернистым кварцем и сопутствующими минералами. По наблюдению взаимоотношений кварцевой и сульфидной минерализации в шлифах можно предположить, что образование сульфидной и связанной с ней золоторудной минерализации происходило одновременно с образованием мелкозернистого кварца.

Для крупнозернистого кварца характерны первичные и вторичные включения. В процессе нагревания образцов этой разновидности кварца вскрытие газово-жидких включений нередко происходит до полной гомогенизации, что может свидетельствовать о высоком давлении внутри вакуоли. Кроме того, для этой генерации кварца характерно нали-

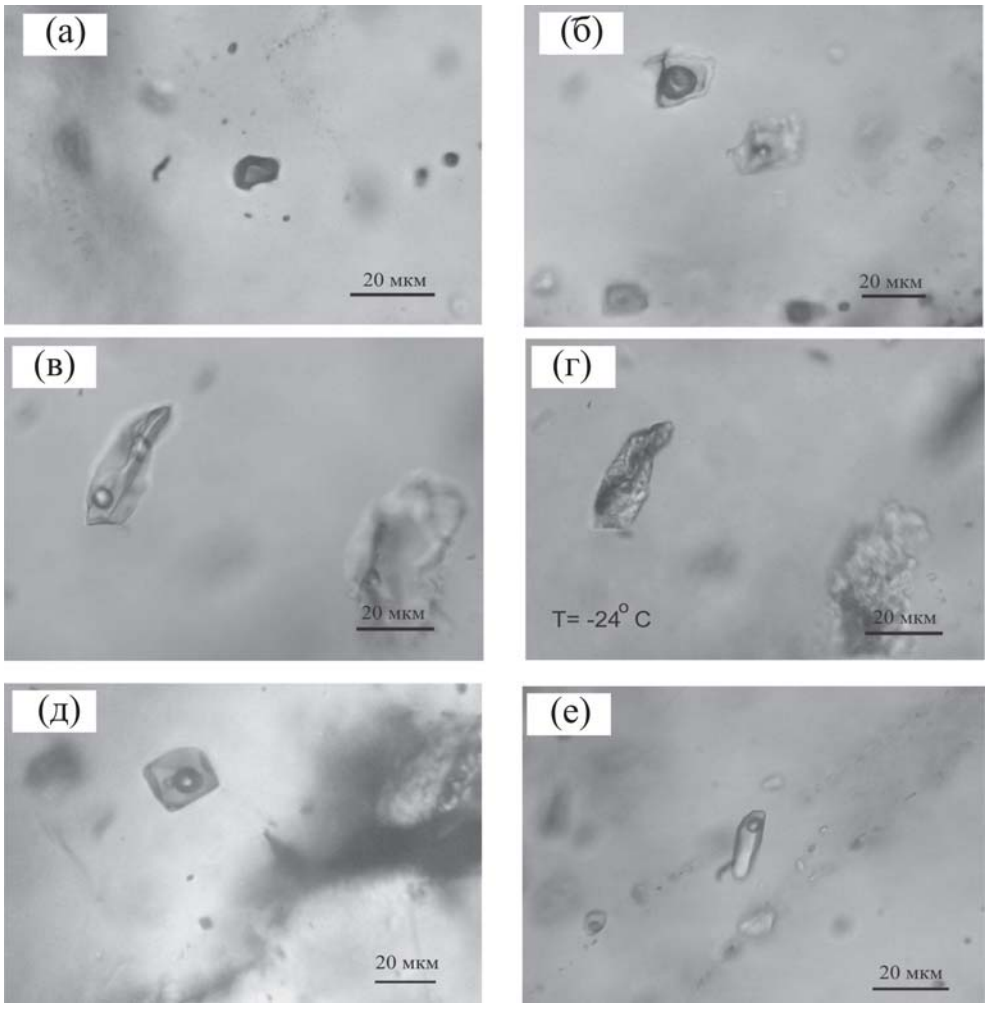


Рис. 1. Основные типы ГЖВ: однофазовое первичное включение, содержащие 100 об. % газовой фазы (а); двухфазовое первичное включение с объемом газовой фазы 70 об. % (б); двух-трехфазовые вторичные включения с объемом газовой фазы 5—10 об. % (в); то же самое включение при температуре –24 °С (г); трехфазовое первичное включение в форме отрицательного кристалла с объемом газовой фазы 20 об . % (д); двухфазовые первичные включения с объемом газовой фазы 5—10 об. % (е)

чие большого количества однофазовых газовых включений, что свидетельствует о довольно длительной пневматолитовой стадии минералообразования. Все изученные включения можно разделить на несколько разновидностей:

— Однофазовые первичные включения, содержащие 100 об.% газовой фазы (рис. 1, а). Они имеют разнообразную форму, иногда форму отрицательных кристаллов и встречаются поодиночке или группами. Размер включений обычно не превышает 15 мкм, в среднем 1—8 мкм.

— Включения, образовавшиеся в результате вскипания растворов. Они имеют разнообразную форму. Их размер обычно не превышает 10 мкм. Располагаются вдоль трещин. Гомогенизация идет как в жидкую, так и в газовую фазы при температурах 253—315 °С.

— Двухфазовые первичные включения с объемом газовой фазы 30–70 об. % (рис. 1, б). Они часто имеют форму отрицательных кристаллов либо элементы огранки. Размер включений — до 30, в среднем 15 мкм. Гомогенизация включений идет в жидкую фазу при температуре 307—440 °С. Соленость растворов во включениях изменяется в пределах 11—20.5 мас. % (NaCl экв.). Температура плавления эвтектики близка –24 — –25 °С, в трех случаях около –33 — –34 °С. Первая может соответствовать водно-солевой системе с преобладанием хлоридов натрия и калия, вторая — с преобладанием хлоридов магния и натрия.

— Двух-трехфазовые первичные включения с объемом газовой фазы 5—20 об. % (рис. 1 д). Они имеют разнообразную форму, иногда форму отрицательного кристалла. Размер включений до 30 мкм, в среднем 10 мкм. Третья фаза, по данным рамановской спектроскопии, представлена кальцитом, который является ксеногенной твердой фазой, захваченной во время минералообразования. Гомогенизация включений происходит в жидкую фазу при температуре 233—413 °С. Соленость растворов во включениях изменяется в пределах 10—18 мас. % (NaCl экв.). Температура плавления эвтектики в основном близка –33 — –35 °С, что, вероятно, свидетельствует о преобладании хлоридов магния и натрия в составе минералообразующего флюида. В единичных случаях встречаются включения с температурой эвтектики около –24 °С, что может соответствовать водно-солевой системе с преобладанием хлорида натрия и калия.

— Двух-трехфазовые вторичные включения с объемом газовой фазы обычно не более 5—20 об. % (рис. 1 в, г). Они имеют часто неправильную форму. Размер включений до 30 мкм, в среднем 10 мкм. Третья фаза представлена минералом узником, чаще всего кальцитом, который, как уже было описано выше, является ксеногенной твердой фазой, захваченной во время минералообразования. Гомогенизация включений проходит в жидкую фазу при температуре 200—329 °С. Соленость растворов во включениях изменяется в пределах 9—11 мас. % (NaCl экв.).Температура плавления эвтектики близка –24 °С, что может соответствовать водно-солевой системе с преобладанием хлорида натрия и калия.

При изучении мелкозернистого кварца было установлено, что для него характерно незначительно количество включений, они обычно имеют небольшой размер, что значительно усложняет исследования. Флюидные включения условно можно разделить на несколько разновидностей.

— Двухфазовые первичные включения с объемом газовой фазы 15—40 %. Они имеют неправильную форму. Размер включений до 10 мкм, в среднем 6—7 мкм. Гомогенизация включений проходит в жидкую фазу при температуре 300—360 °С. Соленость растворов во включениях близка 16.2—18 мас. % (NaCl экв.). Температура плавления эвтектики близка –35, –24 °С, что может соответствовать водно-солевой системе с преобладанием хлоридов магния натрия и калия.

— Двух-трехфазовые первичные включения с объемом газовой фазы 5—10 об.% (рис. 1, е). Они имеют неправильную форму. Размер включений — до 15 мкм, в среднем 7—8 мкм. Третья фаза представлена минералом узником, чаще всего кальци-

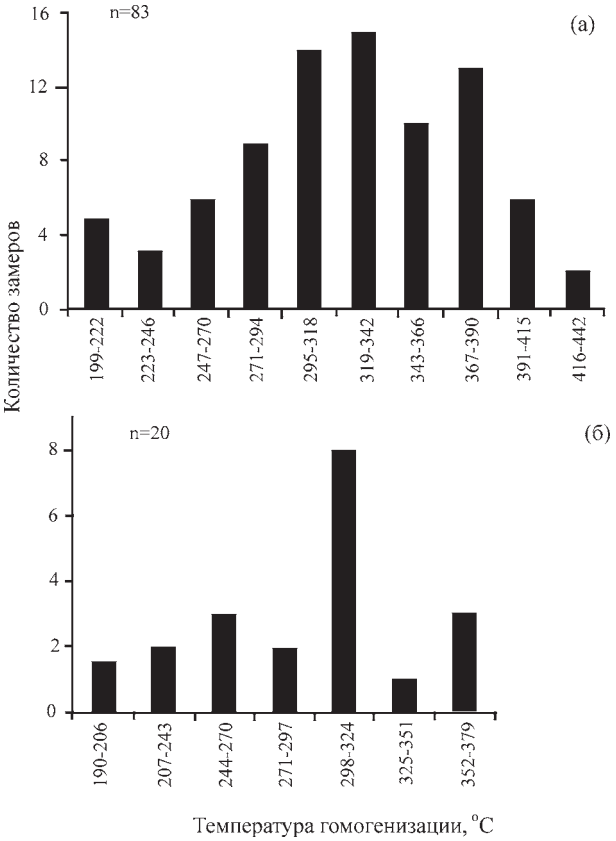


Рис. 2. Гистограмма зависимости температуры гомогенизации от частоты встречаемости: для крупнозернистого кварца (а); для мелкозернистого кварца (б); n — общее число замеров.

том. Гомогенизация включений проходит в жидкую фазу при температуре 200—310 °С. Температура плавления эвтектики близка –23 °С (1 замер), что может соответствовать водно-солевой системе с преобладанием хлорида натрия и калия. Соленость раствора определить не удалось.

— Часто в кварце наблюдаются твердые включения кубической формы. Их размер обычно не превышает 20 мкм.

В связи с тем, что пластины кальцита оказались малопрозрачными, нам удалось изучить только одно двухфазовое включение, с объемом газовой фазы 5—10 об.% и температурой гомогенизации равной 243 °С. Включение имеет неправильную форму, его размер равен 8 мкм.

Анализ данных по температуре гомогенизации и частоте встречаемости позволил установить, что для крупнозернистого кварца характерно полимодальное распределение температур гомогенизации (рис. 2), что, вероятнее всего, свидетельствует о многоэтапном характере гидротермального цикла с появлением наложенных процессов. Основное минералообразование происходило при температуре 270—390 °С. Для мелкозернистого кварца также характерно полимодальное распределение температур гомогенизации, с ярко выраженным одним пиком. По диаграмме распределения можно сказать, что мелкозернистый кварц и связанная с ним рудная минерализация образовались в основном при температуре 298—324 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ 1310.2012.5, Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОФИ УрО РАН 12-5-031-УПП.

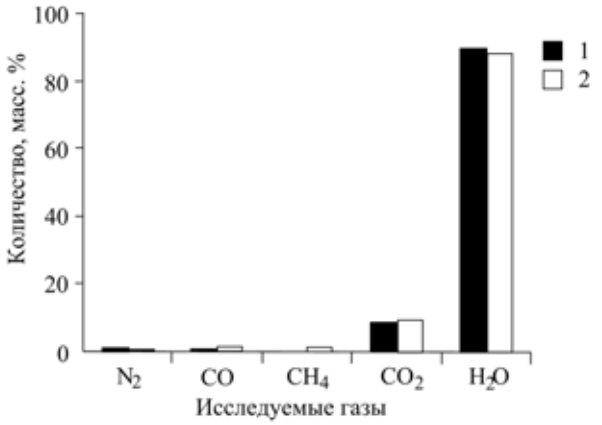
Газовый состав рудообразующего флюида рудопроявления Караванное

Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *sokerina@geo.komisc.ru*

Для определения газового состава минералообразующих растворов на проявлении Караванное изучен состав газов в флюидных включениях с жильном кварце. Газовый состав был проанализирован методом газовой хроматографии, который основан на неодинаковой способности отдельных компонентов газовой смеси удерживаться на поверхности адсорбентов при их поглощении из потока-носителя газов. Газы извлекались из включений методом декрепитации, при нагревании пробы.

Состав газов включений был проанализирован в ИГ КНЦ УрО РАН на газовом хроматографе «Хром-5» с приставкой для термического вскрытия включений, для анализа использовались навески кварца массой 0.5 г, фракции 0.25–0.5 мм. Проба предварительно 30 минут продувалась гелием при температуре 100 °С. Декрепитация включений производилась при температуре 500 °С. Для количественного определения использовался метод абсолютной калибровки, расчеты велись по высоте (N_2, CH_4, CO_2) или площади пика (H_2O). Чувствительность метода по основным компонентам составила (мкл): 10^{-2} для CO, CH_4, N_2; $2*10^{-2}$ для CO_2; 1.0 для H_2 и 10^{-3} для H_2O.

Газонасыщенность жильного кварца рудопроявления Караванное невелика. Для кварца незолоторудных зон она в среднем равна 29.77 мкг/г, для золоторудных зон — 34 мкг/г (см. таблицу). В целом по составу газов и по их относительным концентрациям кварцы золоторудных и незолоторудных зон почти не отличаются друг от друга (см. рисунок). В обоих случаях основным компонентом является вода. Среднее относительное содержание H_2O для нерудных зон равно 89.65 %, для рудных — 88.2 %. Вторым по значимости компонентом является CO_2. Его относительное содержание в кварце разных зон почти не отличается и равно соответственно 8,59 % и 9,1 %. Величина отношения CO_2/H_2O для кварца нерудных зон в среднем равна 0,09, для рудных – 0,08. Низкое содержание CO_2 в составе включений обычно не характерно для золоторудных кварцевых жил. Среднее значение соотношения CO_2/CH_4 для жил разных зон составляет соответственно 39.35 и 93.6. На золоторудных месторождениях также обычно наблюдается увеличение значения этого отношения,



Изменение средних содержаний основных газов в кварце незолоторудных зон (1), золоторудных зон (2)

Состав газов в газово-жидких включениях рудопроявления Караванное, мкг/г

Номер	N_2	CO	CH_4	CO_2	H_2O	Σ
жильный кварц из рудной зоны (мелкозернистый)						
Г-114-2	0.51	0.38	0.75	4.76	13.68	20.08
Г-115-4	0.19	0.32	0.2	3.15	18.7	22.56
Г-115-3/2	0.26	0.29	0.29	3.49	27.44	31.77
Г-113-4	0.03	0.17	0.17	1.11	20.75	22.23
x	0.25	0.29	0.35	3.13	20.14	24.16
Vx	1.02	1.20	1.46	12.94	83.37	
Жильный кварц из рудной зоны (крупнозернистый)						
Г-115-3/1	0.13	0.38	0.15	2.3	29.18	32.14
Vx	0.40	1.18	0.47	7.16	90.79	
Безрудный жильный кварц (крупнозернистый)						
Г-118-1	0.19	0.15	0.06	2.04	41.04	43.48
Г-118-2	0.32	0.15	0.06	1.7	45.22	47.45
Г-118-3	0.26	0.12	0.09	2.13	17.29	19.89
Г-118-4	0.29	0.17	0.12	1.62	65.02	67.22
Г-118-5	0.54	0.41	0.09	5.36	0.32	6.72
Г-118-6	0.19	0.29	0.1	3.15	17.02	20.75
Г-118-7	0.22	0.12	0.09	1.45	21.24	23.12
Г-118-8	0.19	0.15	0.09	1.7	26.79	28.92
Г-113-5	0.26	0.12	0.06	1.19	57	58.63
x	0.27	0.19	0.08	2.26	32.33	35.13
Vx	0.78	0.53	0.24	6.43	92.02	
Безрудный жильный кварц (мелкозернистый)						
Г-118-9	0.13	0.23	0.06	1.02	21.81	23.25
Г-118-10	0.13	0.23	0.06	1.36	0	1.78
Г-118-11	0.22	0.44	0.15	10.8	30.78	42.39
Г-118-12	0.26	0.29	0.09	1.28	16.07	17.99
Г-118-13	0.06	0.41	0.12	2.55	33.93	37.07
Г-118-14	0.1	0.23	0.03	1.02	41.04	42.42
Г-118-15	0	0.12	0.03	1.19	22.8	24.14
Г-113-6	0.03	0.06	0	0.51	50.27	50.87
x	0.12	0.25	0.07	2.47	27.09	29.99
Vx	0.39	0.84	0.23	8.22	90.33	

но оно, как правило, связано с резким увеличением количества CO_2 в газово-жидких включениях продуктивного кварца. В случае с рудопроявлением Караванное значение этого соотношения связано с увеличением содержания CH_4 в кварце рудных зон.

Таким образом, можно предположить, что кварцевые жилы рудных и безрудных зон на территории рудопроявления Караванное были сформированы одними и теми же флюидными растворами, на незначительных глубинах, на что указывает большое количество окисленных газов. Рудная минерализация лишь пространственно связана с кварцевыми жилами, как с тектонически ослабленными зонами.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ 1310.2012.5, Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОФИ УрО РАН 12-5-031-УПП.

Петрохимические особенности образования диагенетических минерализаций в аргиллитах верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

Т. М. Сокур

Институт геологических наук НАН Украины, Киев; *sokurt@ua.fm, sokur.1966@mail.ru*

Диагенетические минералы встречаются по всему разрезу верхневендских и нижнекембрийских отложений на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы. Однако наблюдается определенная закономерность в приуроченности диагенетических минерализации к определенным стратиграфическим горизонтам.

В данной статье сделана попытка определить особенности физико-химических условий их формирования, восстановить этапность их образования, выяснить закономерности и особенности осадконакопления, а также установить степени литификации осадка. Для этих целей были применены петрографические, геохимические методы исследования пород.

Аргиллиты достаточно широко представлены в породах верхневендских и нижнекембрийских отложений на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы и изучались многими исследователями [1]. Каолинитовая минерализация характерна для аргиллитов ломозовских, ямпольских, лядовских, бернашевских, джуржевских, калюсских, пилиповских и шебутинецких слоев. Карбонатная минерализация проявляется в лядовских, зиньковских, калюсских, кулешовских, староушецких, кривчанских и дурняковских слоях. Линзовидная фосфатная минерализация обособлена в ломозовских, зиньковских, калюсских и кулешовских слоях. Литиевая минерализация характерна для аргиллитов ямпольских, ольчедаевских, ломозовских слоев.

Для определения закономерностей распространения диагенетических минерализаций были рассмотрены особенности накопления самих аргиллитов могилев-подольской, каниловской серий и аргиллитов хмельницкой свиты балтийской серии

Таблица 1

Модульные значения для верхневендских и нижнекембрийских аргиллитов юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

	МОДУЛИ						
	ГМ	АМ	ТМ	ЖМ	НКМ	ЩМ	ФМ
Кембрий							
свита							
Хмельницкая	0.34–0.56	0.23–0.40	0.018–0.062	0.29–0.43	0.15–0.32	0.05–0.30	0.11–0.18
Венд							
Каниловская серия							
слои							
Комаровские	0.37–0.45	0.26–0.32	0.035–0.055	0.30–0.43	0.15–0.27	0.11–0.28	0.11–0.17
Поливановские	0.30–0.36	0.21–0.26	0.043–0.05	0.28–0.36	0.25–0.31	0.53–1.14	0.10–0.13
Дурняковские	0.34–0.44	0.24–0.32	0.026–0.053	0.32–0.56	0.24–0.36	0.43–0.59	0.13–0.21
Кривчанске	0.37–0.47	0.26–0.30	0.036–0.057	0.32–0.49	0.25–0.30	0.32–0.50	0.13–0.210
Староушицкие	0.40–0.47	0.25–0.32	0.05–0.056	0.22–0.49	0.16–0.27	0.33–0.47	0.15–0.18
Кулешовские	0.36–0.47	0.25–0.33	0.044–0.051	0.26–0.48	0.22–0.28	0.37–0.57	0.13–0.21
Шебутинецкие	0.23–0.45	0.21–0.29	0.039–0.045	0.27–0.47	0.23–0.32	0.34–1.25	0.07–0.19
Пилиповские	0.36–0.53	0.27–0.30	0.043–0.05	0.24–0.68	0.16–0.32	0.29–0.50	0.10–0.26
Могилев-Подольская серия							
Калюсские	0.34–0.66	0.27–0.44	0.016–0.055	0.20–0.67	0.14–0.28	0.011–0.11	0.09–0.27
Джуржевские	0.38–0.53	0.28–0.36	0.047–0.093	0.25–0.37	0.10–0.20	0.11–0.54	0.089–0.17
Зиньковские	0.42–0.71	0.26–0.41	0.039–0.10	0.32–0.75	0.15–0.36	0.088–0.72	0.15–0.35
Бронницкие	0.40–0.68	0.24–0.53	0.017–0.067	0.14–0.68	0.23–0.32	0.05–0.42	0.11–0.21
Бернашевские	0.45–0.70	0.34–0.52	0.014–0.097	0.094–0.44	0.16–0.33	0.064–0.54	0.093–0.25
Лядовские	0.52–0.72	0.38–0.46	0.044–0.077	0.20–0.48	0.25–0.54	0.01–0.52	0.13–0.28
Ямпольские	0.52–1.06	0.36–0.51	0.049–0.115	0.35–0.53	0.085–0.18	0.15–0.60	0.17–0.42
Ломозовские	0.36–0.82	0.29–0.55	0.008–0.091	0.14–0.57	0.14–0.32	0.11–1.75	0.069–0.33
Ольчедаевские	не анализировались, в связи с отсутствием аргиллитов						

кембрия [1]. Для этих целей данные 236 химических анализов были пересчитаны в различные коэффициенты [2] (табл. 1) и индексы (табл. 2). Индекс интенсивности химического выветривания (CIA = $[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+NaO+K_2O)]$ Ч 100) [7], химический индекс выветривания (CIW = $[Al_2O_3/(Al_2O_3+$ $+CaO+NaO)]$ Ч 100,) [6], индекс зрелости осадков (ICV = $[(Fe_2O_3+CaO+NaO+K_2O+MgO+TiO_2)/Al_2O_3]$) [4]. Незрелые аргиллиты с высоким процентом неглинистых силикатных минералов имеют значения IVC > 1, и более зрелые глинистые породы с большим количеством собственно глинистых минералов имеют более низкие значения IVC. Индекс степени преобразования плагиоклазов (PIA = $[(Al_2O3-K_2O)$ / $(Al_2O_3 + CaO + Na_2O-K_2O)]$ Ч 100) [5], и отношение K_2O/Al_2O_3 [3].

Анализ данных (табл. 2) показывает, что для аргиллитов могилев-подольской серии индекс CIA варьирует пределах — от 63.0 до 91.3. Это свидетельствует о том, что поступавший терригенный материал имел различную степень химического выветривания — от умеренного (с формированием минералов группы монтмориллонита, мусковита, иллита, смектита) до высокого (с образованием большого количества алюминиевых глинистых минералов (таких как каолинит)) в источнике сноса, а также о нескольких источниках сноса и дальности их нахождения. Анализ поведения индекса CIA аргиллитов в слоях по скважинам показывает закономерный рост значений CIA снизу вверх по разрезу, кроме показателей ямпольских, лядовских и бронницких слоев, где отмечается обратная тенденция, что свидетельствует об ослаблении поверхностного выветривания пород в областях сноса и о выведении в зону денудации свежего материала.

Для аргиллитов каниловской серии распределение индекса CIA более ровное по отношению к индексу могилев-подольской серии и варьирует в пределах 72.4–82.6. Какой либо закономерности в распределении индекса CIA снизу вверх по разрезу в скважинах не отмечается, за исключением кривчанских и поливановских слоев, где зафиксировано закономерное понижение CIA вверх по разрезу.

Подобные значения индекса CIA в пределах 73.0–83.2 отвечают аргиллитам хмельницкой свиты кембрия, где также отмечается понижение CIA вверх по разрезу.

Индекс ICV демонстрирует широкий диапазон значений для аргиллитов могилев-подольской серии. В целом, значение ICV более 1 говорит о незрелости осадков, что характерно для тектонически активных обстановок. Индекс ICV со значением более 1 отвечает аргиллитам лядовским, бернашевским, бронницким, зиньковским слоям могилев-подольской серии, содержащим в своем составе вулканогенный материал, а также для аргиллитов хмельницкой свиты. Для каниловской серии индекс ICV осадков установлен в пределах от 0.46 до 0.92.

Высокие значения индекса PIA указывают на то, что большая часть плагиоклазов трансформировалась в глинистые минералы.

Повышенные значения отношения K_2O/Al_2O_3 фиксируются для аргиллитов лядовских, бернашевских, бронницких и зиньковских слоев, превыша-

Таблица 2

Пороговые значения индексов CIA, CIW, ICV, PIA, K_2O/Al_2O_3 для верхневендских и нижнекембрийских аргиллитов юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

	CIA	CIW	ICV	PIA	K_2O/Al_2O_3
Кембрий					
свита					
Хмельницкая	73.0–83.2	88.4–97.7	0.48–1.25	50.0–97.1	0.14–0.27
Венд					
Каниловская серия					
слои					
Комаровские	76.3–79.8	91.4–93.7	0.46–0.61	89,9–92.3	0.16–0.22
Поливановские	74.0–75.3	86.6–86.9	0.62–0.79	84.0–84.5	0.17–0.18
Дурняковские	72.2–77.5	87.4–89.4	0.63–0.75	84.0–87.4	0.17–0.24
Кривчанске	74.0–77.8	87.0–89.9	0.57–0.86	84.3–88.3	0.17–0.21
Староушицкие	74.8–82.0	87.6–91.0	0.61–0.92	85.0–89.9	0.12–0.19
Кулешовские	73.4–78.5	85.1–89.3	0.65–0.87	82.2–87.6	0.14–0.18
Шебутинецкие	74.6–77.5	81.6–88.5	0.66–0.90	80.0–86.4	0.10–0.20
Пилиповские	72.4–82.6	87.2–91.5	0.51–0.85	85.7–90.3	0.11–0.23
Могилев-Подольская серия					
Калюсские	70.1–88.5	84.9–98.8	0.31–0.87	89.0–98.6	0.10–0.27
Джуржевские	79.0–91.3	88.8–96.5	0.22–0.75	87.3–95.8	0.01–0.17
Зиньковские	65.3–84.6	75.5–98.1	0.39–1.00	70.9–97.3	0.11–0.32
Бронницкие	65.7–80.8	77.4–96.5	0.35–1.45	72.5–95.6	0.19–0.31
Бернашевские	63.0–81.6	77.9–97.1	0.31–1.08	71.2–95.7	0.12–0.30
Лядовские	67.3–84.3	86.2–98.4	0.34–1.1	82.0–97.8	0.11–0.33
Ямпольские	63.3–89.4	68.5–96.0	0.32–0.76	65.5–95.4	0.05–0.14
Ломозовские	76.0–85.3	83.9–96.0	0.30–0.78	82.7–95.3	0.08–0.23

ющие 0,3 ед., что свидетельствует о привносе в зону денудации свежего материала (в т. ч. вулканогенного).

Литература

1. *Сокур Т. М.* Литологические и геохимические особенности аргиллитов верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Наук. праці ДНТУ, серія «Гірничо-геологічна», вип. № 16 (202), 2012. С. 133–140.

2. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб., Наука, 2000, 479 с.

3. *Condie K. C., Lee D., Farmer G. L.* Tectonic setting and provenance of the Neoproterozoic Uinta Mountain and Big Cottowood groups, northern Utah: constraints from geochemistry, Nd isotopes,and detrital modes // Sed. Geol. 2001. V. 141–142. P. 443–464.

4. *Cox R., Lowe D.* A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover // J. Sed. Res. 1995. V. A65. P. 1–12.

5. *Fedo C. M., Nesbitt H. W., Young G. M.* Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921—924.

6. *Harnois L.* The CIW index: A new chemical index of weathering // Sedimentary Geology. 1988. V. 55. P. 319–322.

7. *Nesbitt H. W., Young G. M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // Nature. 1982. V. 299. P. 715–717.

Петрографические особенности кислых пород горы Двугорбой Мутновско-Гореловской группы вулканов, Камчатка

О. М. Топчиева[1] , А. Е. Шмыров[2]

[1] ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; *topchieva2011@mail.ru*

[2] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Одной из проблем в понимании этапов развития Мутновско-Гореловской группы вулканов является происхождение ряда мелких вулканических построек (г. Скалистая, Двугорбая и Каменная) [2].

Район расположен в юго-восточной части полуострова Камчатка (рис. 1) к югу в 136 км (по дороге) от областного центра — города Петропавловска-Камчатского.

Геологическое строение вулканических построек приводятся в работах [1, 2, 4].

Летом 2012 года нами были исследованы покровы игнимбритов и лав предположительно кислого состава г. Двугорбой (рис. 2, 3).

В результате исследований породы разделены на три вида: двупироксеновые гиалодациты — риодациты (игнимбриты); кварцевые риодациты; гибридные горные породы (андезиты?) [6] .

Двупироксеновые гиалодациты — риодациты

Породы на 80–85 % сложены кислым флюидальным стеклом бурого цвета. Текстура пород — микротакситовая, такситовая, структура в некоторых образцах — порфировая. Доля вкрапленников до ~30 %. Вкрапленники представлены кристаллами, обломками кристаллов и гломепорфировыми сростками плагиоклаза, клинопироксена, ромбического пироксена и рудного минерала (рис. 4). Размеры выделений достигают 1 мм. Преобладает плагиоклаз, по составу андезин-олигоклаз. Структура основной массы — витрофировая, гиалиновая, гиалопилитовая либо мелкозернистая.

Ксенолиты представлены габбро-диорит-порфиритами, на что указывает наличие плагиоклаза, пироксена.

Кварцевые риодациты

Структура пород — порфировая, флюидальная. Доля вкрапленников около 25 %. Вкрапленники представлены плагиоклазом кислого состава, клинопироксеном, большим количеством кварца, разрушенными кристаллами амфибола и биотита, также присутствует магнетит (рис. 5). Вкрапленники опалитизированы. Микроструктура основной массы — микролитовая, гиалопилитовая. Стекло в породе отсутствует.

В данных породах присутствует большое количество ксенолитов. Их структура каркасная [4], мелкозернистая. Микропоры заполнены стеклом кислого состава. Вкрапленники в ксенолитах — гломеропорфировые сростки плагиоклаза основного и средне-основного состава, также встречается плагиоклаз средне-кислого состава, захваченный из

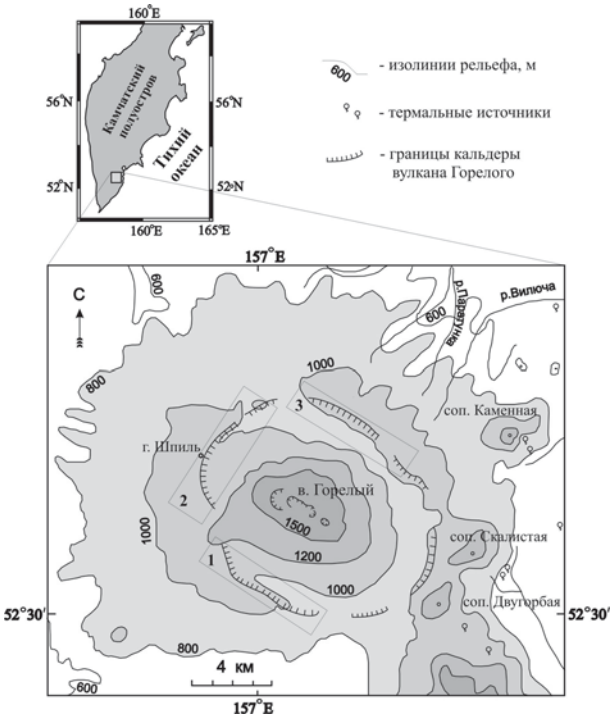


Рис. 1. Обзорная схема расположения вулкана Горелого и гор Скалистой, Двугорбой и Каменной [1]

Рис. 2. Восточная часть г. Двугорбой, сложенной кислыми породами

Рис. 3. Коренные выходы игнимбритов

родственной породы. Пироксены также представлены гломепорфировыми сростками зерен — продукты ранней кристаллизации. В породе присутствует кварц. Вкрапленники опалитизированы. Присутствуют гомеогенные включения, в которых присутствуют плагиоклаз, ортопироксен, амфибол (?).

Гибридные горные породы (андезиты?)

Структура пород — гиалопилитовая, встречаются порфировые разности. Вкрапленники представлены плагиоклазом среднего состава, клинопироксеном.

Присутствуют небольшие обломки чуждых пород. Структура ксенолитов — каркасная. Вкрапленники в породах ксенолитов сложены очень кислым плагиоклазом, клинопироксеном, биотитом размером до 2 мм, обломками кварца. Доля вкрапленников около 30 %. Встречаются миндалины, сложенные кварцом или плагиоклазом, с ярко выраженной каймой из клинопироксена (рис. 6) [5]. Темноцветные минералы полностью опалитизированы.

Шлиф D-41 заслуживает особого внимания, поскольку его нельзя отнести ни к одному вышеперечисленному типу пород.

Структура породы — порфировая, вкрапленники представлены оливином, замещенный энстатитом, плагиоклазом основного состава, клинопироксеном и магнетитом. Доля вкрапленников до ~60 %. Микроструктура основной массы — микродолеритовая (рис. 7).

Порода сильно изменена, предположительно, под влиянием гидротермальных процессов, микроминдалины выполнены слюдистым либо железистым минералом. Возможно, этот долерит — обломок ксенолита.

Выводы

1. Таким образом, изученные нами горные породы разделены по внешнему виду на два типа: игнимбриты и лавы. При исследовании шлифов породы разделены на три типа — двупироксеновые гиалодациты — риодациты (игнимбриты), кварцевые риодациты и гибридные андезиты. Исключение составляет долерит.

2. Выявлено многообразие микровключений, которые можно подразделить на три вида: ксеногенные; гомеогенные; родственные включения — имеют микроструктуру основной массы во всех вышеперечисленных породах.

3. Нами установлено, что все породы изменены — скорее всего, под воздействием гидротермальных процессов, поскольку вкрапленники опалитизированы [3].

4. Сделаны предположения о генезисе этих пород. Игнимбриты — пирокластического генезиса, так как в них много обломков чуждых пород; кварцевые риодациты — скорее всего, представля-

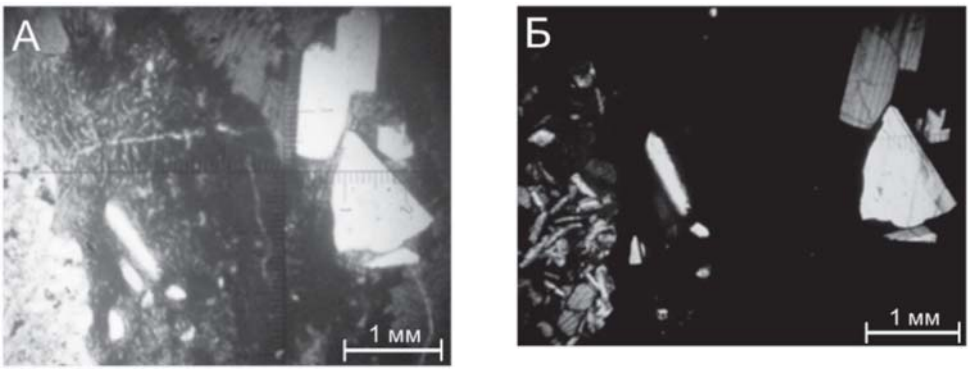


Рис. 4. Флюидальное стекло с вкрапленниками плагиоклаза и пироксена (А — в параллельных николях, Б — в скрещенных)

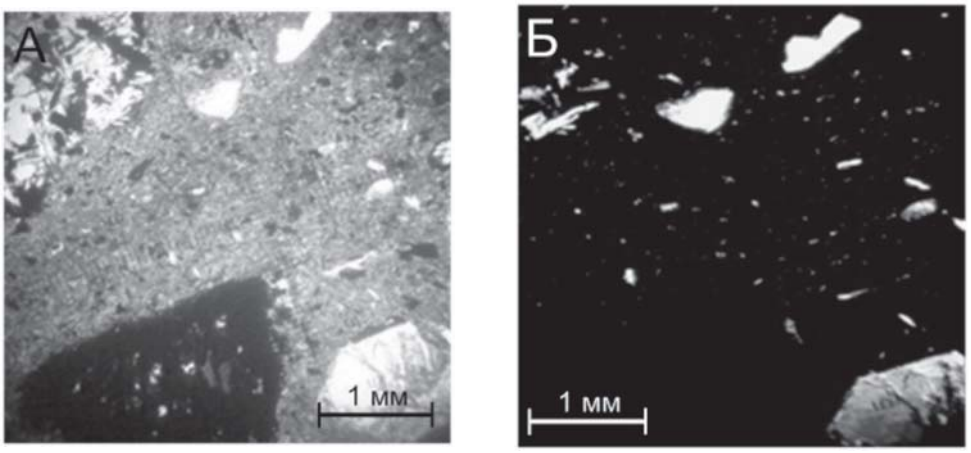


Рис. 5. Вкрапленники — пироксены, плагиоклазы. В левом верхнем углу виден обломок ксенолита (А — в параллельных николях, Б — в скрещенных)

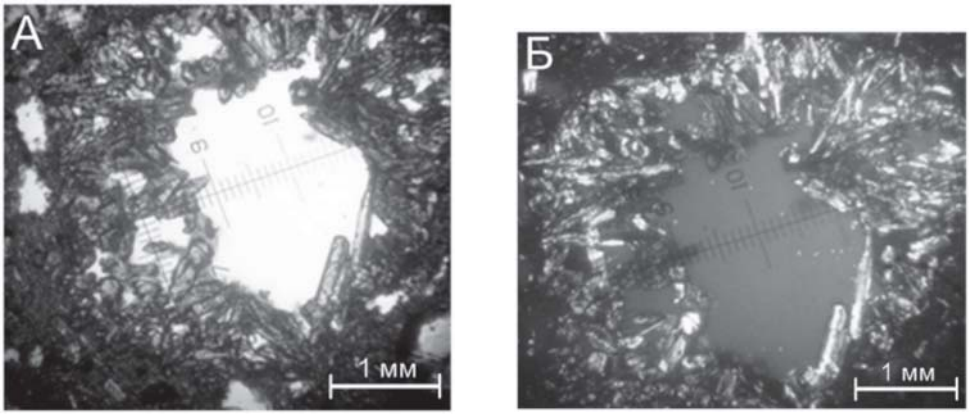


Рис. 6. Миндалины, окруженные клинопироксеновой оторочкой (А — в параллельных николях, Б — в скрещенных)

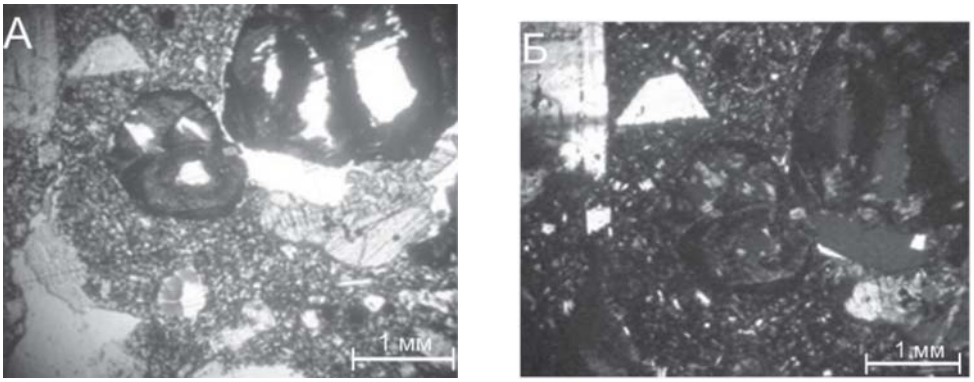


Рис. 7. Микроминдалины заполнены слюдистым или железистым минералом (А — в параллельных николях, Б — в скрещенных)

ют собой субвулканическую или жерловую фацию, поскольку следы течения в породах присутствуют (флюидальная структура), а стекла в них не наблюдается; гибридные андезиты — лавового происхождения с включениями ксенолитов (крошка горных пород); долерит — вероятнее всего, это большой кусок ксенолита в кварцевых риодацитах. Предположения требуют дополнительного изучения.

Исследования проведены при поддержке и под руководством сотрудников Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (Пузанкова М. Ю., Леонова В. Л., Дунин-Барковского Р. Л.), а также Института геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар (Петровского В. А., Соболевой А. А.). Всем им авторы выражают благодарность за поддержку и помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке и по программе научно-исследовательских работ, выполняемых в Камчатском государственном университете в рамках государственного заказа за 2012 год (регистрационный номер НИР: 5.3799.2011).

Литература

1. *Леонов В. Л.* Влияние глубинной проницаемой зоны на структуру вулкана (на примере вулкана Горелого, Камчатка) // Вулканизм и геодинамика. Труды III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии, 5–8 сентября 2006 г., Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН. 2006. С. 461–467.

2. *Леонов В. Л.* Структурные условия локализации высокотемпературных гидротерм. Москва: Наука, 1989. 104 с.

3. *Мостовая Т. В., Топчиева О. М.* Опалы и халцедоны Мутновского вулкана. Природная среда Камчатки // Материалы X региональной молодежной конференции «Природная среда Камчатки». 12-13 апреля 2011 г. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. 2011. С. 107—118 с.

4. *Селянгин О. Б.* Петрогенезис базальт — дацитовой серии в связи эволюцией вулкано-структур. Москва: Наука, 1987. 152 с.

5. *Чащин А. А., Мартынов Ю. А.* Петрология пород вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка). Владивосток: Дальнаука, 2011. 270 с.

6. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.

Монацит гидротермально-метасоматических пород (Новобобровское рудное поле, Средний Тиман)

О. В. Удоратина[1], А. Вирюс[2], И. В. Козырева[1], И. В. Швецова[1], В. А. Капитанова[1]

[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoratina@geo.komisc.ru*

[2] ИЭМ РАН, Черноголовка; *mukhanova@iem.ac.ru*

В бассейнах рек Косью и Бобровая на Среднем Тимане вскрываются щелочно-ультраосновные породы и связанные с ними метасоматиты, маркирующие широтные разломы. Распространены пикриты, карбонатиты, разнопроявленные фениты, как меланократовые, так и лейкократовые, а также жильные образования.

Четласский комплекс дайковых ультраосновных пород близок ранним и средним стадиям автономных пикрит-лампрофировых серий, ассоциирующихся с ультраосновными щелочными комплексами, и имеет свою специфику, связанную с отсутствием фельдшпатолитов и присутствием кимпикритов и айликитов [2].

Комплексная редкометалльно-торий-редкоземельная минерализация в основном связана с породами жильной серии и рассматривается в ранге рудных полей (и участков). С юга на север это Щугорское → Мезенское (Мезенское и Нижнее Мезенское) → Косьюское (Косью) → Бобровское (Бобровское и Нижнее (Новое) Бобровское) → Октябрьское (Верхнее (Старое) Бобровское и Октябрьское). В таком же направлении убывает глубина вскрытия пород.

Изучены редкоземельные минералы гидротермально-метасоматических пород жильной серии карбонатитов развитых в пределах Новобобровского участка.

Гидротермально-метасоматические породы (гетит-полевошпатовые и кварц-гетит-гематитовые), как и магматиты, приурочены к разломам северо-восточного заложения. Участки их локализации представляют собой метасоматически преобразованные зоны вмещающих пород — фениты. В жилах редкометалльно-редкоземельные минералы образуют достаточно крупные выделения. Редкоземельные минералы представлены монацитом, ксенотимом, редкоземельными карбонатами.

Коллекция монофракций минералов (монацитов) из пород жильной серии (авторские коллекции В. И. Степаненко, И. В. Швецовой, Б. А. Яцкевича) изучена на сканирующем электронном мик-

роскопе (JSM-6400) с энергодисперсионным спектрометром (ISIS Link) и волновым спектрометром (Microspec) в ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Монацит образует кристаллы и наблюдается в виде мелких включений в различных минералах (см. рисунок). Кристаллы моноклинной сингонии имеют пинакоидальный облик, уплощены по {100}, спайность совершенная по {001}. Окраска желто-коричневая. Для монацитов характерен гетеровалентный изоморфизм с Th, ($2Ce^{3+}P^{5+}$«$Th^{4+}Si^{4+}(Th[SiO_4])$.

Монацит, встречающийся в жилах и ассоциирующийся с Mn-колумбитом, содержит масс. %: La_2O_3 на уровне 8, Ce_2O_3 — 26–28, Nd_2O_3 —16–18, ThO_2 на уровне 5.

электроннозондового рентгеноспектрального определения Th, U, Pb. Анализ выполняли в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным (INCAx-sight) и волновым (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток зонда 200 нА, угол отбора рентгеновского излучения 35^0. Th, U, Pb в монацитах определяли с помощью волнового спектрометра.

Согласно известным K-Ar данным В. Л. Андреичева и В. И. Степаненко [1], магматические породы (пикриты и карбонатиты) характеризуются широким разбросом цифр абсолютного возраста от 660 до 555 млн лет. Принятый возраст формирова-

Формулы монацитов

$(Ce_{0.37}Nd_{0.23}Th_{0.11}La_{0.10}Pr_{0.05}Sm_{0.04}Ca_{0.03}Gd_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Eu_{0.01}Lu_{0.01}Pb_{0.01}U_{0.01})_{1.00}г(P_{0.97}Si_{0.03})_{1.00}O_4$

$(Ce_{0.38}Nd_{0.24}Th_{0.11}La_{0.11}Pr_{0.05}Sm_{0.05}Ca_{0.03}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Pb_{0.01}U_{0.01})_{1.03}г(P_{0.96}Si_{0.02})_{0.98}O_4$

$(Ce_{0.38}Nd_{0.25}La_{0.10}Th_{0.08}Pr_{0.06}Sm_{0.06}Ca_{0.03}Gd_{0.02}Dy_{0.02}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Yb_{0.01}Pb_{0.01}U_{0.01})_{1.05}г(P_{0.98}Si_{0.001})_{0.98}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.25}La_{0.11}Th_{0.07}Pr_{0.06}Sm_{0.05}Ca_{0.04}Gd_{0.01}Dy_{0.01}\ Eu_{0.01}Tb_{0.002}Lu_{0.002}Pb_{0.002}\ Yb_{0.001}U_{0.001})_{1.02}P_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.23}La_{0.12}Th_{0.07}Pr_{0.06}Sm_{0.05}Ca_{0.03}\ Dy_{0.02}Gd_{0.01}\ Eu_{0.007}Tb_{0.003}Pb_{0.002}U_{0.001})_{1.01}г(P_{0.98}Si_{0.004})_{0.98}O_4$

$(Ce_{0.41}Nd_{0.24}La_{0.12}\ Pr_{0.06}Th_{0.06}Sm_{0.04}Ca_{0.02}\ Dy_{0.01}Gd_{0.01}\ Eu_{0.01}Tb_{0.01}Lu_{0.001}Pb_{0.001}U_{0.001})_{0.99}г(P_{0.98}Si_{0.01})_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.23}La_{0.12}Th_{0.06}\ Sm_{0.05}Pr_{0.05}Ca_{0.03}Gd_{0.02}Eu_{0.02}Dy_{0.01}Tb_{0.01}\ Pb_{0.002}Lu_{0.001}U_{0.0002})_{1.00}г(P_{0.98}Si_{0.01})_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.24}La_{0.11}Th_{0.08}Pr_{0.05}Sm_{0.05}Ca_{0.03}\ Dy_{0.02}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.002}U_{0.001})_{1.01}г(P_{0.98}Si_{0.01})_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.39}Nd_{0.22}La_{0.11}Th_{0.09}Pr_{0.05}Sm_{0.04}Ca_{0.04}\ Dy_{0.03}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.002}U_{0.001})_{1.00}P_{1.00}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.22}La_{0.10}Th_{0.08}Pr_{0.06}Sm_{0.04}Ca_{0.04}\ Gd_{0.02}Dy_{0.02}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.002}U_{0.001})_{1.00}P_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.23}La_{0.11}Th_{0.08}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.02}\ Eu_{0.02}Gd_{0.01}\ Lu_{0.004}Pb_{0.002}U_{0.001})_{0.97}г(P_{1.02}Si_{0.01})_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.22}La_{0.12}Ca_{0.07}Th_{0.07}Pr_{0.05}Sm_{0.03}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.002}\ Lu_{0.001}U_{0.001})_{0.99}P_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.24}La_{0.11}Th_{0.06}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.04}Gd_{0.02}Eu_{0.01}Dy_{0.01}Tb_{0.005}Lu_{0.004}Pb_{0.002}U_{0.001}Yb_{0.0005})_{0.99}P_{1.00}O_4$

$(Ce_{0.37}Nd_{0.26}La_{0.10}Sm_{0.07}Th_{0.06}Pr_{0.06}Ca_{0.02}Dy_{0.02}Gd_{0.02}Eu_{0.02}Tb_{0.003}Pb_{0.001}U_{0.001})_{1.01}г(P_{0.97}Si_{0.01})_{0.98}O_4$

$(Ce_{0.38}Nd_{0.23}La_{0.10}Th_{0.09}Pr_{0.06}Ca_{0.05}Sm_{0.04}Gd_{0.02}Eu_{0.01}Pb_{0.002}Dy_{0.001}U_{0.001})_{0.98}г(P_{0.99}Si_{0.02})_{1.01}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.25}La_{0.10}Th_{0.06}Pr_{0.06}Sm_{0.05}Ca_{0.04}Gd_{0.02}Eu_{0.02}Yb_{0.002}Pb_{0.002}U_{0.001})_{0.95}г(P_{0.98}Si_{0.01})_{0.99}O_4$

$(Ce_{0.43}Nd_{0.22}La_{0.13}Th_{0.06}Pr_{0.05}Ca_{0.03}Sm_{0.03}Eu_{0.01}Gd_{0.01}Dy_{0.01}Tb_{0.004}Pb_{0.002}U_{0.001})_{0.99}P_{1.02}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.21}La_{0.13}Th_{0.08}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.005}Tb_{0.004}Pb_{0.002}U_{0.001})_{0.97}г(P_{1.00}Si_{0.03})_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.41}Nd_{0.22}La_{0.12}Th_{0.08}Pr_{0.05}Ca_{0.05}Sm_{0.02}Dy_{0.01}Eu_{0.004}Yb_{0.004}Gd_{0.001}Pb_{0.002}U_{0.001})_{0.97}P_{1.02}O_4$

$(Ce_{0.40}Nd_{0.20}La_{0.13}Th_{0.09}Ca_{0.05}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.005}Lu_{0.004}Eu_{0.003}Pb_{0.002}U_{0.002})_{0.96}г(P_{1.02}Si_{0.02})_{1.04}O_4$

$(Ce_{0.28}Nd_{0.20}Th_{0.16}Ca_{0.14}La_{0.07}Pr_{0.05}Sm_{0.04}Gd_{0.01}Dy_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.005}U_{0.002})_{0.98}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.29}Nd_{0.20}Th_{0.15}Ca_{0.13}La_{0.07}Pr_{0.04}Sm_{0.04}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.004}U_{0.002})_{0.97}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.27}Nd_{0.20}Ca_{0.15}Th_{0.15}La_{0.07}Sm_{0.05}Pr_{0.04}Dy_{0.01}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.003}Yb_{0.003}Pb_{0.004}Lu_{0.002}U_{0.002})_{0.97}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.30}Nd_{0.20}Th_{0.15}Ca_{0.12}La_{0.07}Sm_{0.05}Pr_{0.04}Dy_{0.01}Eu_{0.01}Gd_{0.001}Tb_{0.001}Yb_{0.004}Pb_{0.004}Lu_{0.001}U_{0.002})_{0.96}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.38}Nd_{0.20}La_{0.12}Th_{0.10}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.01}Dy_{0.01}Eu_{0.01}Lu_{0.01}Tb_{0.01}Yb_{0.005}Pb_{0.003}U_{0.001})_{0.98}г(P_{1.00}Si_{0.01})_{1.01}O_4$

$(Ce_{0.37}Nd_{0.20}La_{0.11}Th_{0.10}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.04}Dy_{0.02}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Lu_{0.003}Pb_{0.003}Yb_{0.001}U_{0.001})_{0.97}г(P_{1.00}Si_{0.02})_{1.02}O_4$

$(Ce_{0.37}Nd_{0.18}La_{0.13}Th_{0.11}Ca_{0.05}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Dy_{0.01}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Tb_{0.01}Pb_{0.003}U_{0.001})_{0.96}P_{1.04}O_4$

$(Ce_{0.38}Nd_{0.20}La_{0.12}Th_{0.10}Ca_{0.06}Pr_{0.05}Sm_{0.03}Eu_{0.03}Gd_{0.01}Pb_{0.003}Dy_{0.001}U_{0.001})_{0.98}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.42}Nd_{0.17}La_{0.14}Th_{0.09}Ca_{0.05}Pr_{0.05}Sm_{0.02}Gd_{0.01}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Pb_{0.003}Dy_{0.001}U_{0.001})_{0.98}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.29}Nd_{0.20}Th_{0.14}Ca_{0.14}La_{0.07}Sm_{0.05}Pr_{0.04}Dy_{0.01}Eu_{0.01}Gd_{0.01}Tb_{0.002}Yb_{0.004}Pb_{0.004}Lu_{0.003}U_{0.002})_{0.97}P_{1.02}O_4$

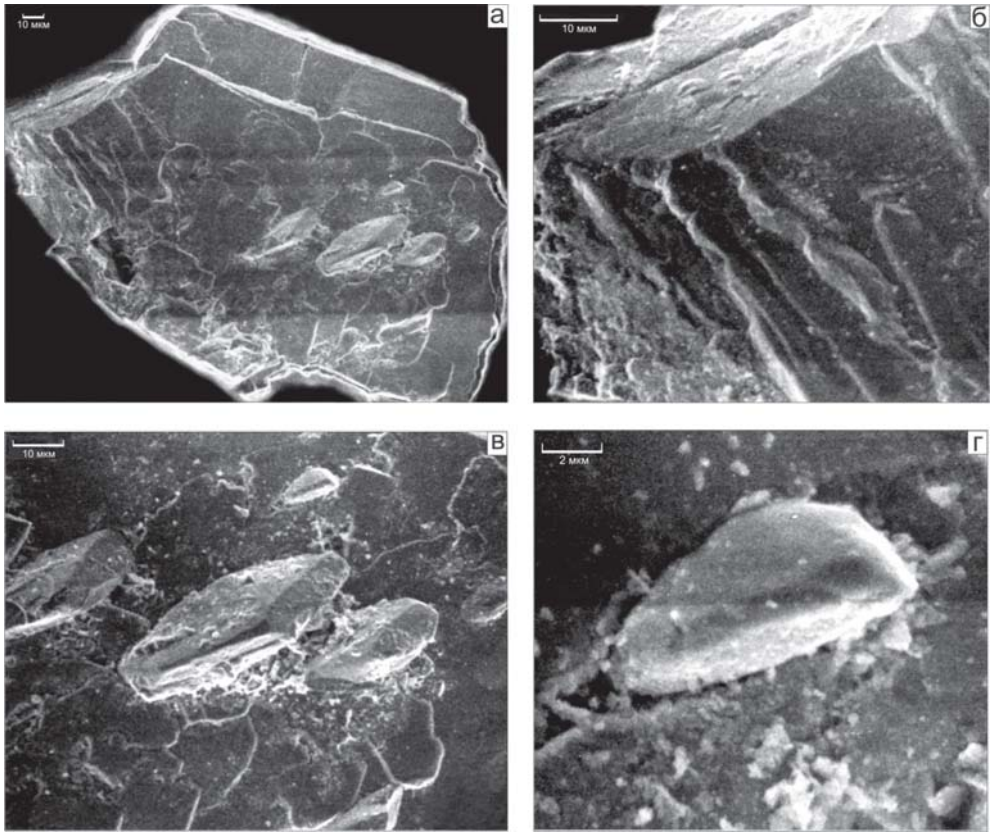
$(Ce_{0.41}Nd_{0.19}La_{0.12}Th_{0.09}Pr_{0.05}Ca_{0.05}Sm_{0.02}Dy_{0.01}Gd_{0.01}Tb_{0.005}Pb_{0.003}U_{0.001}Lu_{0.001})_{0.96}P_{1.03}O_4$

$(Ce_{0.41}Nd_{0.16}La_{0.14}Th_{0.09}Ca_{0.06}Pr_{0.05}Sm_{0.02}Gd_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.005}Tb_{0.004}Pb_{0.003}Yb_{0.001}U_{0.001}Lu_{0.001})_{0.97}P_{1.03}O_4$

Таким образом, в монаците резко преобладает церий, наблюдается высокое содержание неодима и характерно постоянное присутствие тория.

Полученный возраст по монацитам из пород жильной серии Новобобровского рудного поля составил 566–543–520 млн лет. Возраст по монацитам рассчитывали по методу CHIME (chemical Th-U-total Pb isochron method), предложенному Сузуки [3].Определение возраста получено по результатам

ния пород комплекса, установленный статистическим и изохронным методом, – 600±15(30) млн лет. Полученный нами возраст подтверждает, что породы жильной серии, несущие минерализацию, близки по времени образования магматическим породам, поскольку в пределах большой погрешности выбранного метода цифры возраста монацитов из поздних жил близки к цифрам K-Ar возраста магматических пород.



Монацит: а — пластинчатый кристалл, б — деталь, строение ромбоэдрической головки кристалла, видны пластины нарастания, в — деталь, ромбоэдрические субиндивиды второй генерации на пинакоиде пластинчатого кристалла, г — деталь, субиндивид.

Редкоземельная (рудная) минерализация широко проявлена в породах жильной серии карбонатитов, развитых в пределах Четласского камня на Среднем Тимане. Формирование минерализации связано с воздействием эволюционирующего мантийного флюида на осадочно-метаморфические породы. Особенности химического состава изученных монацитов дополняют наши знания и позволяют разделить источники сноса для комплексных россыпей, известных на Среднем Тимане. Установленный возраст по монацитам близок установленному ранее для магматических пород.

Исследования проводятся в рамках программ РАН 12-П-5-1015 (Блок. 4) и УрО РАН № 12-С-5-1020.

Литература

1. *Андреичев В. Л., Степаненко В. И.* Возраст карбонатитового комплекса Среднего Тимана // Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 41. Сыктывкар: 1983. Рудообразование и магматизм севера Урала и Тимана. С. 83–87.

2. *Недосекова И. Л., Удоратина О. В., Владыкин Н. В., Прибавкин С. В, Гуляева Т. Я.* Петрохимия и геохимия дайковых ультрабазитов и карбонатитов Четласского комплекса (Средний Тиман) /ЕЖЕГОДНИК-2010, Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 158. 2011. С. 122–130.

3. *Suzuki, K., Adachi, M.* The chemical Th–U–total Pb isochron ages of zircon and monazite from the gray granite of the Hida Terrane, Japan. The Journal of Earth and Planetary Sciences, 1991. vol. 38.NagoyaUniversity, pp. 11–38.

Особенности цирконов и редкоземельных минералов кварцитопесчаников, перекрывающих гранитный массив Маньхамбо (Северный Урал)

О. В. Удоратина[1], Д. А. Варламов [2], Н. Ю. Никулова [1]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoraina@geo.komisc.ru*
[2] ИЭМ РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Комплексная редкоземельно-уран-торий-редкометалльная минерализация локализована в осадочных отложениях, перекрывающих гранитный массив Маньхамбо на Северном Урале. В последние годы в ходе проведения геолого-разведочных работ в результате проведения буровых работ на восточном фланге гранитоидного массива был получен новый материал для исследований.

Разрез палеонтологически «немой» терригенной толщи, непосредственно контактирующей с гранитоидами, начинается с конгломератов, наращивается гравелитами и песчаниками. Вопрос о характере контакта гранитоидов с перекрывающими осадочными породами остается дискуссионным.

На основании полученных за последнее время данных мы полагаем, что перекрывающие осадочные толщи трансгрессивно залегают на гранитоидах и относятся к нижнеордовикской тельпосской свите [2].

Результаты наложенных процессов — как динамометаморфических катаклаза и милонитизации, так и гидротермально-метасоматических в форме развития комплекса наложенных рудных минералов, проявлены в осадочных отложениях, изначально являющихся основанием нормального трансгрессивного цикла.

Таким образом, насыщенная редкоземельно-уран-торий-редкометалльная минерализация приурочена к интенсивно катаклазированной и милонитизированной части разреза грубообломочной терригенной толщи, выделенной в ранге рудного тольинского комплекса [1].

Поскольку в отношении возраста перекрывающих отложений имеются различные точки зрения, время формирования толщи, содержащей оруденение является принципиальным вопросом.

При исследованиях монофракций цирконов, отобранных для датирования, большое внимание уделено изучению распределения цирконов в породе и исследованию наложенной рудной минерализации (в аншлифах и шлифах на эпоксидной основе).

Наиболее продуктивное оруденение локализовано в гравелитах [1, 3]. В кварцитопесчаниках рудных минералов на порядок меньше — зоны минерализации как бы «затухают» в более мелкозернистых по сравнению с гравелитами породах.

Были исследованы образцы (аншлифы) кварцитопесчаников из кернового материала разной глубины отбора скважин участков Турман Центральный и Турман Южный Верхнетольинской площади, расположенных в верховьях ручьёв Парья и Горелый.

Исследования, включающие съемку изображений исследуемого объекта в отраженных электронах с вещественным контрастом (BSE — backscattered electrons) и рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялись в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450.

Изученные породы представлены тремя литологическими типами — тонкозернистыми, разнозернистыми полевошпат-кварцевыми метапесчаниками и слюдистыми катаклазированными метапесчаниками с карбонатом. Тонкозернистые (преобладает фракция 0.1 мм) серые до темно-серых косослоистые кварцитопесчаники в шлифах характеризуются бластопсаммитовой структурой и массивной текстурой полевошпат-кварцевой основной массой. Акцессорные минералы представлены микрозернистым новообразованным титанитом, апатитом (окатанные и идиоморфные шестигранные зерна), цирконом различной степени окатанности (окатанные зерна, обломки окатанных зерен, зерна «растворенными» контурами и окатанные мельчайшие зерна внутри чешуек мусковита).

Разнозернистые полевошпат-кварцевые песчаники содержат неравномерно распределенный в породе мелкий (около 2.0 мм) гравий, количество которого на отдельных участках достигает 50 об. %. Обломки представлены микропегматитом, полевошпат-кварцевой мелкокритсаллической породой, кварцем, кварцитом. Рудные минералы, располагающиеся в цементе составляют до 10 об. %. В знаковых количествах присутствуют циркон, апатит, микрозернистый титанит.

Катакалазированные разнозернистые слюдистые метапесчаники с карбонатом, участками играющим роль базального цемента, сложены обломками размером 0.2–0.5 мм. Редкие гравийные зерна представлены калиевым полевым шпатом.

Микрозондовые и оптические исследования показывают, что основную массу породы слагают

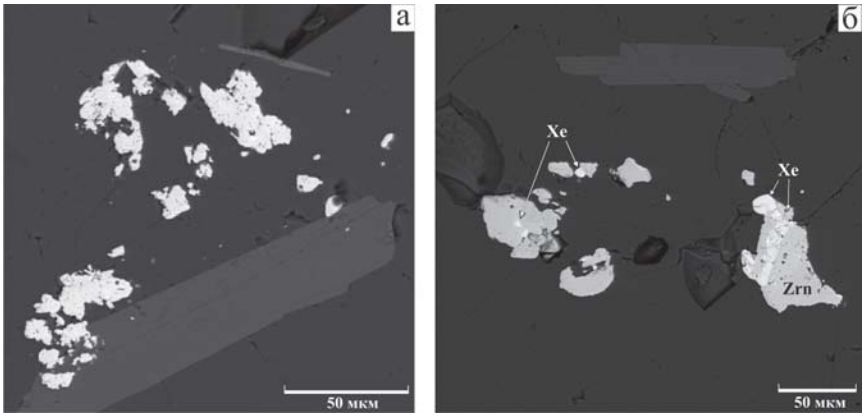


Рис. 1. Пример распределения в породе детритных неизмененных цирконов. Xe — ксенотим, Zrn — циркон

кварц, альбит, мусковит и небольшое количество биотита. Постоянно отмечается присутствие минерала из группы хрупких слюд (лепидокрокит?), имеющего, вероятно, метасоматический генезис. Разнообразные акцессорные минералы расположены в цементе. Они, как и породообразующие минералы, по морфологическим признакам, химическому составу и парагенетическим ассоциациям разделяются на три группы: 1) обломочные осадочного генезиса, 2) обломочные осадочного генезиса, но преобразованные в зоне минерализации, 3) новообразованные минералы.

Первую группу составляют минералы, слагающие породу (кварц, альбит, КПШ, мусковит, биотит) и часть цирконов, наблюдающихся в виде окатанных зерен, обломков кристаллов и кристаллов (рис. 1, а, б).

Вторую группу составляют цирконы, наблюдающиеся в сростках с ксенотимом (рис. 2, а–д) или с обильными включениями ксенотима, что может слу-

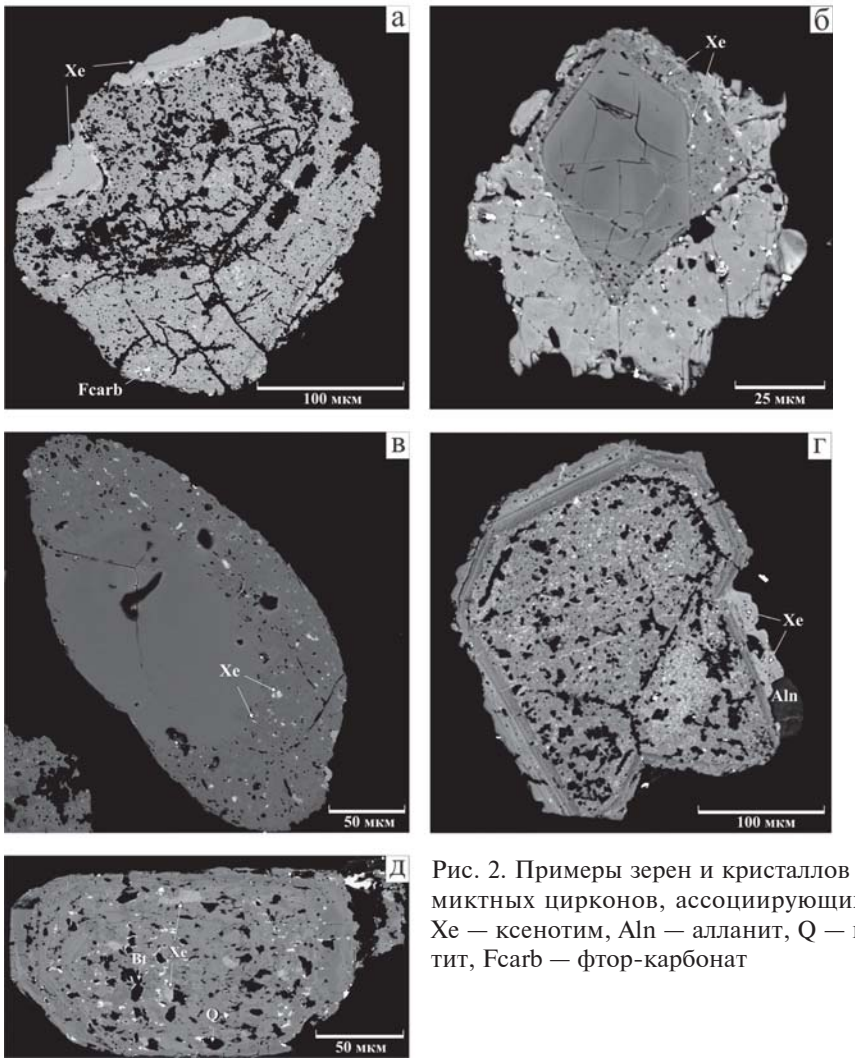


Рис. 2. Примеры зерен и кристаллов детритных метамиктных цирконов, ассоциирующих с ксенотимом. Xe — ксенотим, Aln — алланит, Q — кварц, Bt — биотит, Fcarb — фтор-карбонат

жить надежным типоморфным признаком обнаружения преобразованных цирконов в зоне минерализации. Наблюдается, как в цирконе развивается замещение или совместное развитие ксенотима — каймы зерен или весь кристалл напоминающие пористую, скелетную выщелоченную матрицу.

К третьей группе — новообразованных минералов относятся редкоземельные минералы: агрегаты алланита с монацитом, высокоториевым монацитом и торитом (рис. 3, а–в), редкоземельные (фтор)карбонаты (возможно — паризит, бастнезит, синхизит, а также неустановленные фазы) развивающихся, как правило, по границам чешуй слюд (рис. 3, г), а также новообразованные цирконы. Новообразованные цирконы приурочены к границам зерен и имеют весьма разнообразную форму (рис. 3, д).

Зональность в цирконах имеет различный генезис: сохраненная реликтовая первичная зональность обломочных цирконов (рис. 4, а); новообразованная при развитии преобразований, характер-

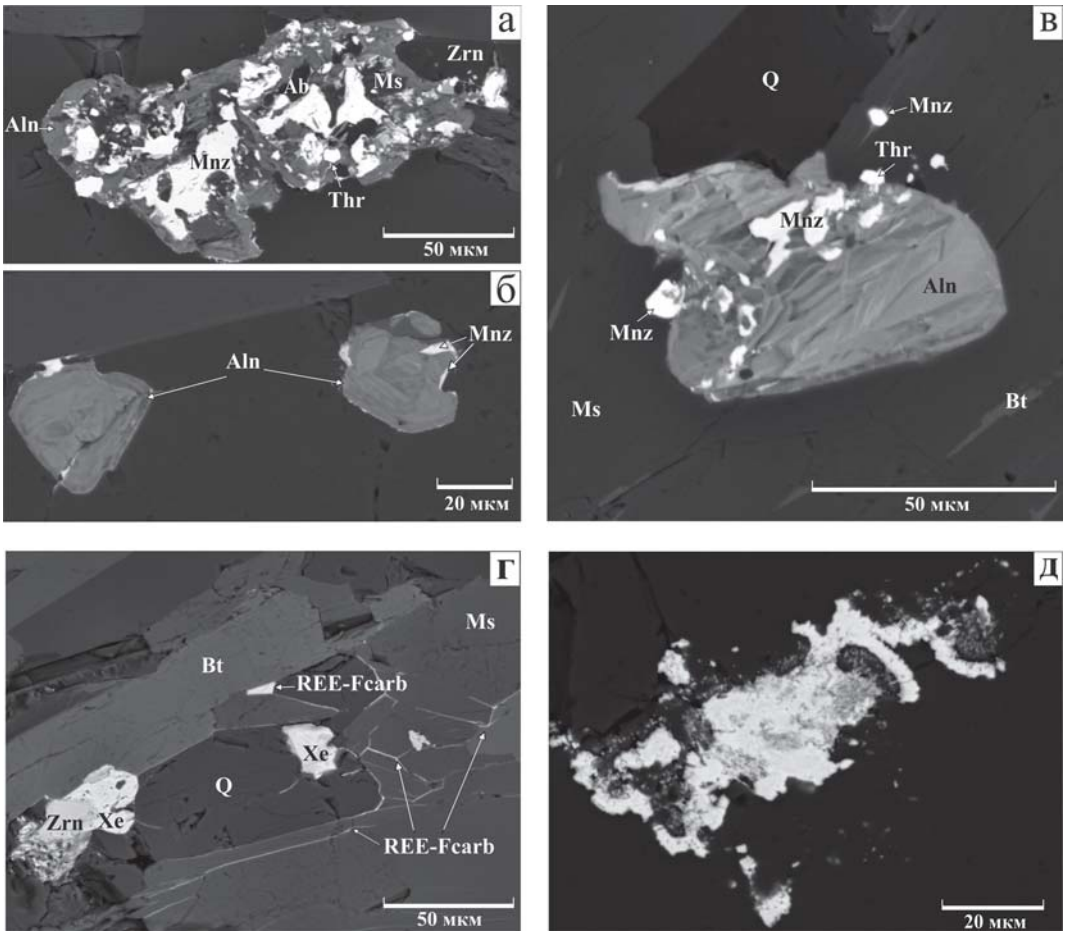


Рис. 3. Примеры распределения в породе агрегатов редкоземельных минералов: а–в — агрегат высокоториевого монацита и торита в рубашке алланита, г — примеры распределения редкоземельных фторкарбонатов по плоскостям спайности в мусковите, д — новообразованный циркон. Zrn — циркон, Mnz — монацит, Aln — алланит, Thr — торит, REE Fcarb — редкоземельный фтор-карбонат, Q — кварц, Ms — мусковит, Bt — биотит.

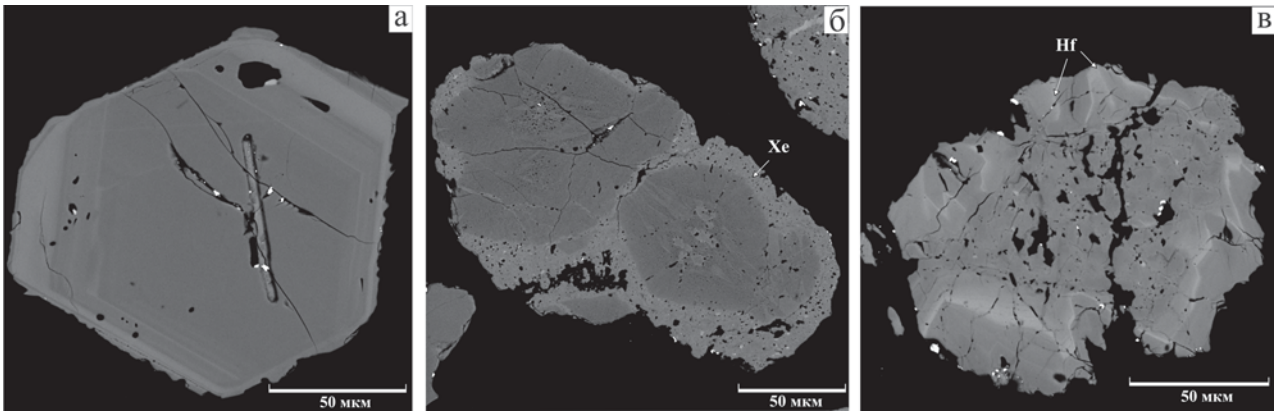


Рис. 4. Примеры зональности в зернах и кристаллах детритных цирконов: Xe — ксенотим, Hf — светлые зоны, обогащенные гафнием (содержание Hf до 10 мас. %)

ных для минералов второй группы (рис. 4, б); сформированная при интенсивном метасоматическом воздействии и выраженная в значительном увеличении содержания гафния (рис. 4, в).

Наложенная убогая рудная минерализация в кварцитопесчаниках имеет гидротермальную природу. Часть терригенных минералов в составе песчаников и гравелитов, попавших в осадки в диагенезе, имеет общий источник, притом обломки в песчаниках характеризуются лучшей окатанностью. Более широкий спектр акцессорных минералов, в том числе большее разнообразие разновидностей цирконов в песчаниках указывают на незначительное изменение (увеличение или смещение) области питания.

Полученные новые данные о составе и характере распределения цирконов позволяют проследить литостратиграфические закономерности распределения, оценить характер изменений, вклад гидротермальных постседиментационнах преобразований в современный облик пород, вмещающих комплексное редкоземельно-уран-торий-редкометальное оруденение и локализованное в верхней части разреза продуктивной осадочной толщи.

Работа проводится при финансовой поддержке проектов № 12-П-5-1027 и № 12-У-5-1008.

Литература

1. *Павлова А. А, Нечелютов Г. Н., Рябцев В. В.* Ториевая и урановая минерализация в породах восточного контакта гранитного массива Мань-Хамбо и условия ее формирования // Разведка и Охрана Недр. № 4, 2011 г. С. 57–63.

2. *Удоратина О. В., Никулова Н. Ю., Павлова А. А., Варламов Д. А., Швецова И. В.* Цирконы из осадочных отложений восточного контакта гранитного массива Маньхамбо (Северный Урал) / Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012 № 6. С. 2–8.

3. *Удоратина О. В., Павлова А. А., Варламов Д. А.* Редкоземельно-уран-торий редкометаллная минерализация экзоконтакта массива Маньхамбо (Северный Урал) / Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества. Минералогическая кристаллография. Сыктывкар. 2012. С. 334–336.

Типоморфные особенности самородного золота Андреевского месторождения (Южный Урал)

А. А. Храмов

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *hramov@igg.uran.ru*

Андреевское месторождение золота расположено на восточной окраине Кочкарского гранитогнейсового метаморфического комплекса, залегает в мраморах, и эксплуатировалось до 1921 года. Месторождение отрабатывалось неглубокими шахтами и двумя небольшими карьерами на свинцово-цинковые руды и золотоносные кварцевые жилы. Геология месторождения изучена очень слабо. В литературе можно найти лишь краткое минералогическое описание С. С. Смирнова [3] и структурное описание А. П. Смолина [4]. А. П. Смолин, по результатам изучения обнажения в борту одного из карьеров, фиксировал пологую антиклиналь. Это, в купе отсутствием в мраморах фаунистических остатков, дает основания многим ученым относить период образования вмещающих мраморов к рифею, а месторождение к стратиформному типу [2]. С. С. Смирновым на месторождении описаны галенит, сфалерит, пирит, арсенопирит, халькопирит, иорданит, тремолит, слюды биотит-флогопитового ряда, самородное золото и выделено два типа свинцово-цинковых руд (для нашего исследования важно, что один тип содержит золото, всегда в связи с некоторым их окислением; другой — нет). Отмечено, что золото встречается в кварцевых жилах, их зальбандах и в известняке, вмещающем эти жилы [3]. В настоящее время месторождение представлено двумя небольшими карьерами, разделенными трехметровой перемычкой, затопленными водой. Стволы шахт засыпаны, а для изучения доступны борта карьера и обнажения в плотиках полигонов близлежащих отработанных россыпей.

Исследование проведено с целью выделения морфологических типов золота и особенностей его типоморфизма. На первом этапе исследования были пробованы минерализованные сульфидами участки в мраморе из обнажений в бортах карьеров. Структура мрамора полигональнозернистая, вследствие чего мрамор легко дезинтегрируется без применения процесса дробления, что обеспечивает сохранность морфологии зерен золота. Затем пробы дресвы мрамора промывалась на лотке до серого шлиха. После этого шлихи изучались оптическими методами с целью установления особенностей минералогии месторождения. Монофракции золота выделялись в соответствии с минеральными ассоциациями. Золото изучалось как оптическими методами, так и под электронным микроскопом JSM-6390LV в

Институте геологии и геохимии УрО РАН. Специальной подготовки поверхности зерен золота не проводилось, а анализы состава металла и включений являются достаточно грубыми.

Всего было изучено 11 шлиховых проб, золото встречено в 5 из них. Выделено 21 зерно золота. Изучено 2 кристалла золота в мраморе и 2 зерна в окисленной свинцово-цинковой руде. По результатам оптических исследований выделено два типа золота, разделяемых по различным минеральным ассоциациям, с которыми связано золото. Первый тип золота выполняет интерстиционные пустоты между зернами кальцита в мраморе (рис. 1). Второй тип золота связан с окисленными свинцово-цинковыми рудами (рис. 2, 3), в шлихах ему сопутствуют — псеводоморфозы лимонита по пириту, окисленный галенит, карбонаты и сульфаты свинца и цинка.

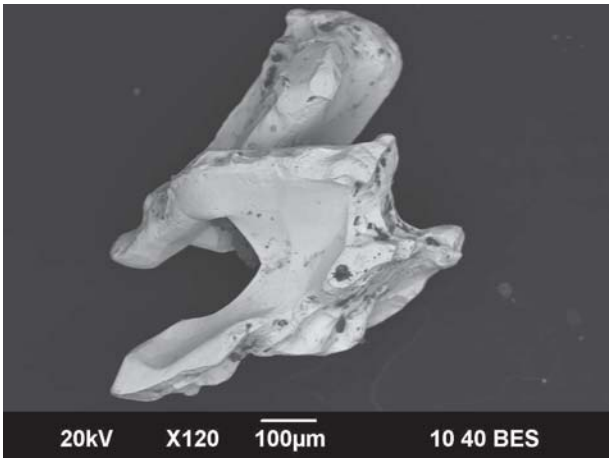


Рис. 1. Ксеноморфное зерно золота

Форма зерен интерстенционального золота из мрамора неправильная, обусловленная формой пустот в мраморе, размер зерен в наибольшем измерении в отдельном случае достигают 4 мм, в среднем же составляют 0.5–1 мм. Цвет золота ярко-желтый. Поверхность золотин в местах контакта с карбонатом ровная, а поверхность свободного роста — мелкобугорчатая. Форма зерен золота второго типа идиоморфная. При этом можно выделить кристаллы изометричной и неизометричной формы.

Размер зерен достигает 1 мм по максимальному измерению. Цвет золота ярко-желтый, поверхность граней блестящая. На фотографиях, сделанных при помощи электронного микроскопа можно выделить грани октаэдра и куба. Поверхность кристаллов характеризуется как мелкобугорчатая. Предполагается, что при очищении золота пластинчатого вида от наружной корки окажется, что выделения золота ограничены кристаллогрфаческими плоскостями, что обусловлено общностью механизма формирования данных кристаллов.

В продуктах окисления свинцово-цинковых руд, представленных карбонатами и сульфатами

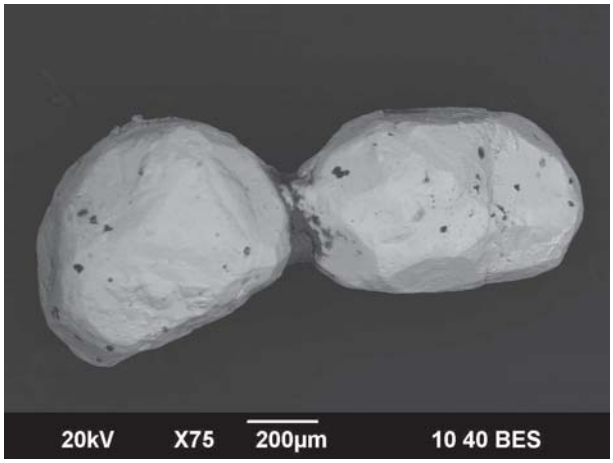


Рис. 2. Идиоморфные зерна золота изометричной формы

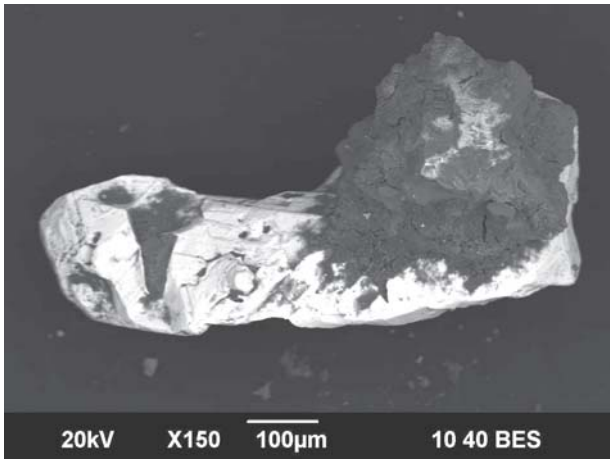


Рис. 3. Идиоморфное золото неизометричной формы

свинца и цинка, также наблюдаются идиоморфные кристаллы золота изометричной формы со сглаженными ребрами и гранями. Размер зерен до 1 мм. Цвет золота ярко-желтый, поверхность блестящая. На зернах различаются грани куба, октаэдра и ромбододекаэдра. Поверхность таких зерен мелкобугорчатая. Также на гранях куба фиксируются формы роста в виде углублений тетрагональной формы.

В полученных анализах иных примесей кроме серебра в золоте не обнаружено. Анализы трех зерен золота попали в диапазон от 69.38 до 78.94 вес % Au, остальных же — от 86.6 до 100 вес. %. Зерна с относительно высоким содержанием серебра представлены включениями в галените и одним частично идиоморфным кристаллом с признаками дендридного роста.

При изучении корочек на поверхности золота обнаружено, что они большей частью состоят из глинистых минералов и карбонатов. На что указывает наличие Al, Si, O, C. Обычным является присутствие Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe.

Особо обращает на себя внимание наличие теллура в анализах охристых корочек семи зерен, причем совместно с теллуром в этих анализах также обнаруживается наличие мышьяка, цинка, свинца и фосфора. Отметим, что наличие теллуридов ранее

фиксировалось на Светлинском золоторудном месторождении [1], находящемся на западной окраине Кочкарского мегантиклинория.

Таким образом, в результате проведенной работы наметилось выделение двух типов самородного золота Андреевского месторождения – ксеноморфного золота, выполняющего интерстиции в мраморе и идиоморфного, связанного с окисленными свинцово-цинковыми рудами. По результатам качественного анализа выявилось наличие минералов теллура в охристых рубашках на поверхности зерен золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Проект 12-И-5-2068).

Литература

1. *Сазонов В. Н., Попов Б. А., Григорьев Н. А.* и др. Корово-мантийное оруденение в салических блоках эвгеосинклинали. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 113 с.

2. *Серавки И. Б., Сначев В. И.* Стратиформные полиметаллические месторождения Восточной провинции Южного Урала, Россия // Геология рудных месторождений, 2012. Т. 54. № 3. С. 253–264.

3. *Смирнов С. С.* Андреевский свинцово-цинковый рудник в Кочкарском золотоносном районе // Изв. Геол. Комитета. 1926. Т. 45. № 8. С. 923–944.

4. *Смолин А. П.* Структурная документация золоторудных месторождений. М.: Недра, 1975. 240 с.

О возможном импактном происхождении Южно-Синегорской вулкано-тектонической депрессии (Юго-Западное Приморье)

В. А. Цельмович[1], Ю. С. Бретштейн[2]

[1] Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, Борок Ярославской обл.
[2] Институт Тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск

Исследован и диагностирован состав акцессорных минералов среднепалеозойских вулканитов Южно-Синегорской вулкано-тектонической депрессии (ЮСВТД), что позволяет рассматривать её образование с новых позиций. В эффузивах обнаружены микросферулы магнетита, микрочастицы самородного Fe, Ni и других металлов. На основе анализа особенностей минералогического состава и вещественно-структурных соотношений изученных породных комплексов высказано предположение о том, что ЮСВТД диаметром около 100 км может являться реликтом древней астроблемы — результатом поздне-, постпалеозойского импактного события. Эта морфологически сложная по своему строению кольцеобразная в плане депрессия (рис. 1) в современном эрозионном срезе представляет собой коллаж пространственно разобщённых и различно ориентированных («развёрнутых») геоблоков и пластин, состоящих из чередующихся грабенов и вулканических палеокуполов.

На особенности тектонического строения ЮСВТД ранее обращали внимание многие исследователи, в частности, многое для изучения её геологического строения сделал Л. А. Изосов [1]. Среднепалеозойская ЮСВТД может быть отнесена к типу тектоносферных воронок (спиралевидных вихревых структур) [2]. Подобные образования различных иерархических уровней были ранее выделены Ли Сы Гуаном под названием «дива-структур» [3]. Однако окончательные выводы о происхождении ЮСВТД пока делать рано.

Было проведено комплексное магнито-минералогическое исследование ЮСВТД, некоторые из полученных результатов позволяют по - новому взглянуть на эту депрессию.

На графиках температурного размагничивания Ms(T) и Mrs(T) в отдельных случаях фиксируются блокирующие температуры, которые отвечают T_c самородного Fe. Это обстоятельство представляется необычным, поскольку, в отличие от пород основного и ультраосновного состава, где самородное Fe встречается достаточно часто, в эффузивных и экструзивных породах, формирующихся при излиянии на поверхность в окислительной, а не восстановительной среде, более характерно присутствие Fe в окисной форме. Наиболее интересные образцы были изучены микроскопическими методами.

При помощи микроскопа «Olymrus BX51» и микроанализатора «Tescan-Vega II» исследовались выделенные Nd магнитом фракции, в результате чего был выявлен пёстрый минеральный состав, в т. ч. ферри- и парамагнитной составляющих изученных вулканитов, а их также минералов-акцессориев [4]. Основные магнитные минералы на большинстве объектов представлены, преимущественно, низко-титанистым магнетитом. Выявлено присутствие микровключений таких рудных минералов, как касситерит SnO_2 и сплав CuFeSn. Но, главное, впервые обнаружены микросферулы («шарики») и микрочастицы неправильной формы, состоящие из магнетита и/или самородного Ni-содержащего же-

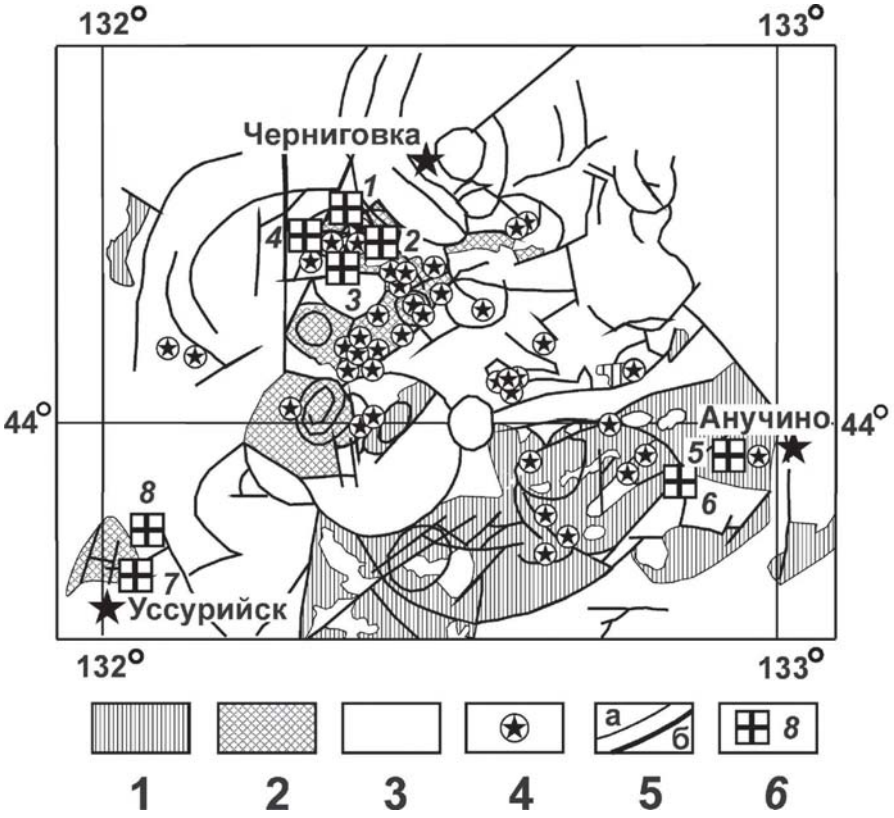


Рис. 1. Структурно-формационная схема Южно-Синегорской вулкано-тектонической депрессии. Покровные риолитовые фации: раннедевонской риолитовой (1) и раннекаменноугольной базальт-риолитовой (2) формаций; 3 — прочие вулканогенно-осадочные, эффузивные и магматические породы; 4 — жерловые, экструзивные и субвулканические фации (некки, руины стратовулканов); 5 — установленные и предполагаемые геологические (а) и тектонические (б) границы (по геологическим и геофизическим данным); 6 — места отбора проб для определения абсолютного возраста и их номера

леза микронных размеров (рис. 2), по составу отвечающие камаситу и тэниту, иногда с чешуйчатой структурой. Такие микрочастицы причудливого облика – от идеальных микросфер до игольчатых и веретено-образных спиралей, состоящие, кроме Fe, также из других самородных элементов – Ni, Cr и Co – обычно не встречаются в окислительной среде «открытых систем» магматических очагов – источников относительно малоглубинных эффузивных покровов и субвулканических тел кислого состава. Им чаще приписывается космическое происхождение [5, 6].

Морфология и состав частиц самородного железа и никельсодержащих частиц близки к описанным в [6]. Отмечены структуры наплавления самородного железа на другие минералы, что вполне возможно в условиях импакта. Подобные образования, как полагают авторы вышеупомянутых работ, имеют внеземное происхождение, однако механизм их образования пока не совсем ясен.

Однако, если при анализе тектоники и происхождения Южно-Синегорской тектонической депрессии исходить из в чём-то согласующихся петрологических, минералогических и структурных критериев, то можно приблизиться к «компромиссным» выводам: ЮСВТД, представляющую собой овальную в плане синформу, напоминающую «структуру разбитой тарелки», которая в упомянутой выше работе, по мнению Л. А. Изосова, «фиксирует мощную очаговую зону», можно «при достаточном воображении» рассматривать как реликт гигантской поздне- или постпалеозойской астроблемы. Таким образом, не исключается также возможный гетерогенный, «комплексный эндогенно-космический» генезис современного облика ЮСВТД, по крайней мере, — центральной части этой вулкано-тектонической структуры. Такая интерпретация может стать поводом для дискуссии, что приблизило бы нас к выяснению природы «нестандартных» особенностей подобных тектоно-магматических образований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№ 10-05-00117, 13-05-00348

Литература

1. *Изосов Л. А.* О чешуйчато-покровных структурах Западного Приморья // Тихоокеанская геология. 1988. № 6. С. 47–53.

2. *Изосов Л. А., Маляренко Л. И.* Петрохимические особенности девонских формаций Приморья // Тихоокеанская геология. 1995. Т. 1, № 1. С. 95–110.

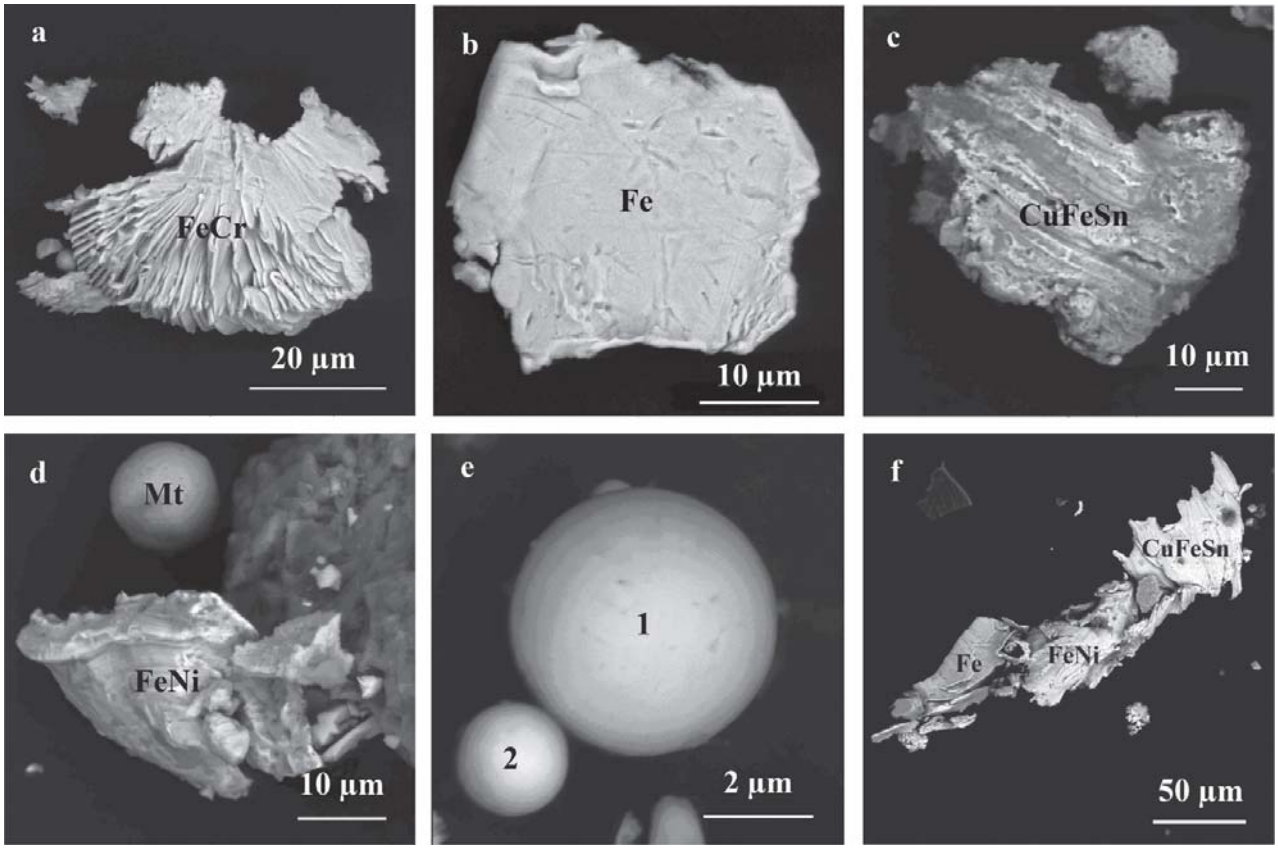


Рис. 2. Микрофотографии зёрен (микрочастиц и микросфер) основных акцессорных минералов среднепалеозойских риолитов: *a* — железо-хромистый сплав (Fe — 87.19 %, Cr — 11.19%); *b* — самородное железо (Fe — 100 %); *c* — сплав CuFeSn; *d* — «космический» шарик и сплав FeNiCu (Fe — 52.04 ч 70.60 %, Ni — 19.38 ч 35.08 %, Cu — 0.56 ч 3.41); *e* - магнетит с примесью никеля; *f* — агрегат частиц сплава FeNiCo (Fe — 51.25 ч 86.27 %, Ni — 22.39 % ч 8.32 %, Co — 0.75 ч 1.57 %, O — 13.60 ч 3.09 %), самородного железа (Fe — 93.28 ч 87.90 %, Ni — 0.00 ч 0.34 %) и сплава CuFeSn

3. *Ли Сы Гуан.* Вихревые структуры и другие проблемы, относящиеся к сочетанию геотектонических систем Северо-Западного Китая. М.:Госгеолтехиздат, 1958. 131 с.

4. *Bretshtein Yu. S., Tselmovich V. A.* «Pecularities of magnetic minerals of Paleozoic volcanic rocks of Primorye». Proceeding of 8th International Conference «Problems of Geocosmos». St. Petersburg, 2010. P. 322–327.

5. *Грачёв А. Ф., Цельмович В. А., Корчагин О. А.* Космическая пыль и микрометеориты в древних земных слоях // Земля и Вселенная. 2008. № 5. С. 59–67.

6. *Грачев А. Ф., Корчагин О. А., Цельмович В. А., Коллманн Х. А.* Космическая пыль и микрометеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли. 2008. № 7. С. 42–57.

Микрозондовая диагностика космических и терригенных магнитных частиц из отложений мезозоя–кайнозоя

В. А. Цельмович, А. Ю. Куражковский

Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, Борок Ярославской обл.; *tselm@mail.ru*

Была предпринята попытка изучить влияние окислительно-восстановительной обстановки на магнитоминералогический состав морских, терригенных отложений. Использование микроанализатора «Tescan Vega II» позволило на новом приборном уровне подойти к исследованию этой проблематики.

Для исследования мы отобрали коллекции отложений из осадочных толщ мезозоя, вскрытых естественными обнажениями в Ярославской (58°01′N и 38°15′E) и Саратовской (52°42′N и 48°39′E) областях (в дальнейшем отложения ЯО и СО соответственно). Морские мезозойские отложения были выбраны в связи с тем, что подобные геологические объекты интенсивно используются для проведения исследований режима полярности и напряженности геомагнитного поля. В этих обнажениях чередовались горизонты отложений, образование которых происходило либо в окислительных, либо в восстановительных условиях. О восстановительных условиях свидетельствовал серый цвет отложений, на окислительные условия указывал желтый или коричневый цвет осадков. В Ярославской области отбирались отложения раннемелового и позднеюрского возраста [1]. В Саратовской области были отобраны меловые (кампанские) отложения [1]. Осадочные толщи выбирались таким образом, чтобы отложения образовавшиеся в окислительных и восстановительных условиях имели примерно одинаковую структуру и текстуру. Близкое (по глубине залегания) расположение сравниваемых горизонтов отложений дает основание предполагать что в течение смены физико-химической обстановки источник терригенных магнитных минералов оставался постоянным.

Для исследования на микрозонде мы провели сепарацию зерен минералов – носителей естественной остаточной намагниченности. Эти зерна, аналогичные описанным в [2–4], имели терригенное - обломочное (магнетит, ильмениты), космогенное (самородные Ni, Fe, Al, Zn, W, Cu и интерметаллиды) и аутигенное (сульфиды железа) происхождение. На рис. 1, 2 показаны обломочные зерна магнитных минералов (Mt, Il), отобранных в отложениях ЯО, с тонкими структурами, возникшими в результате природного травления, на рис. 3 — минералы космического происхождения. Под ильменитом имеются в виду зерна, валовый состав которых, измеренный микрозондом с локальностью 1–2 мкм, отвечает ильмениту, которые немагнитен. На самом деле эти частицы имеют очень тонкую неоднородную наноструктуру, расшифровка которой требует применения более локальных методов исследования (например, метода дифракции обратнорассеянных электронов). На рис. 4 представлены магнитные минералы отложений СО, эффекты травления в которых менее выражены.

В результате исследования мы не обнаружили явного влияния окислительно-восстановительных условий на состав зерен терригенных магнитных минералов. Зерна обломочных магнитных минералов (Mt, Il) из отложений, образовавшихся в восстановительных и окислительных условиях, практически не различаются по размерным характеристикам и степени окатанности, а природное травление захватывает тонкий поверхностный слой и отражает

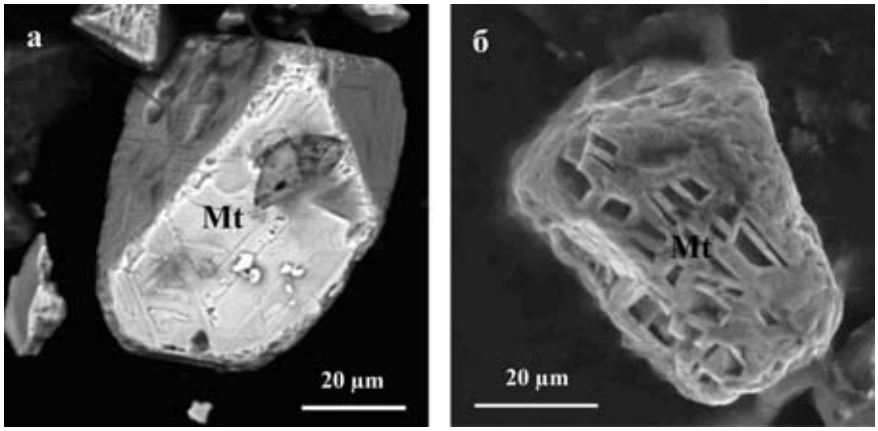


Рис. 1. Частицы магнетита со структурами мартитизации, выявленными в результате природного травления

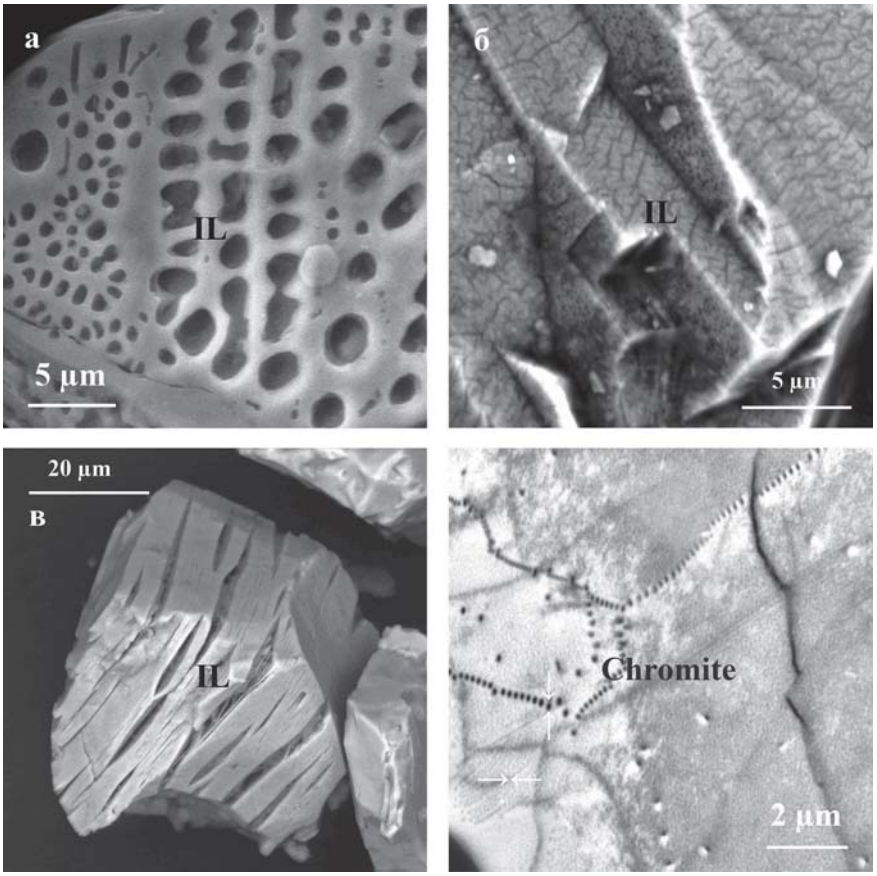


Рис. 2. Структуры природного травления частиц ильменита (а,б,в) и хромита (горизонтальными стрелками показаны зоны травления в виде мелкой ряби размером в 30 нм, вертикальными — ямки травления размером от 300 нм)

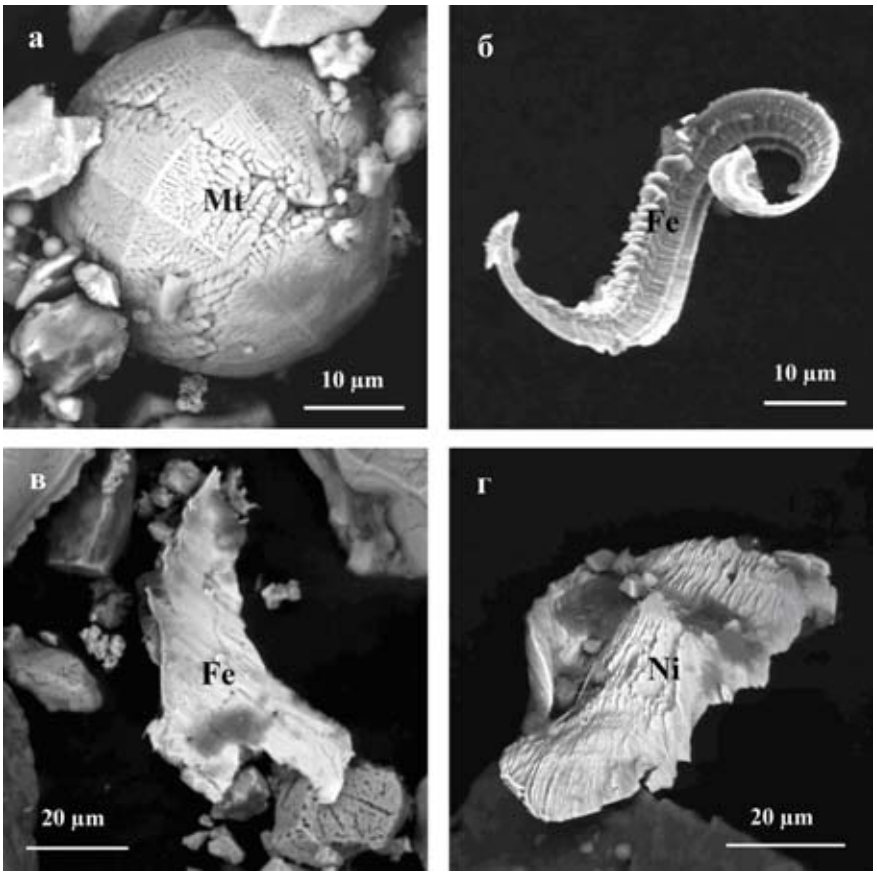


Рис. 3. Минералы предположительно космического происхождения: а — типичный Mt космический шарик; б — самородное Fe в виде: чешуйчатой полоски (б), пластинки (в); г — чешуйчатый самородный Ni

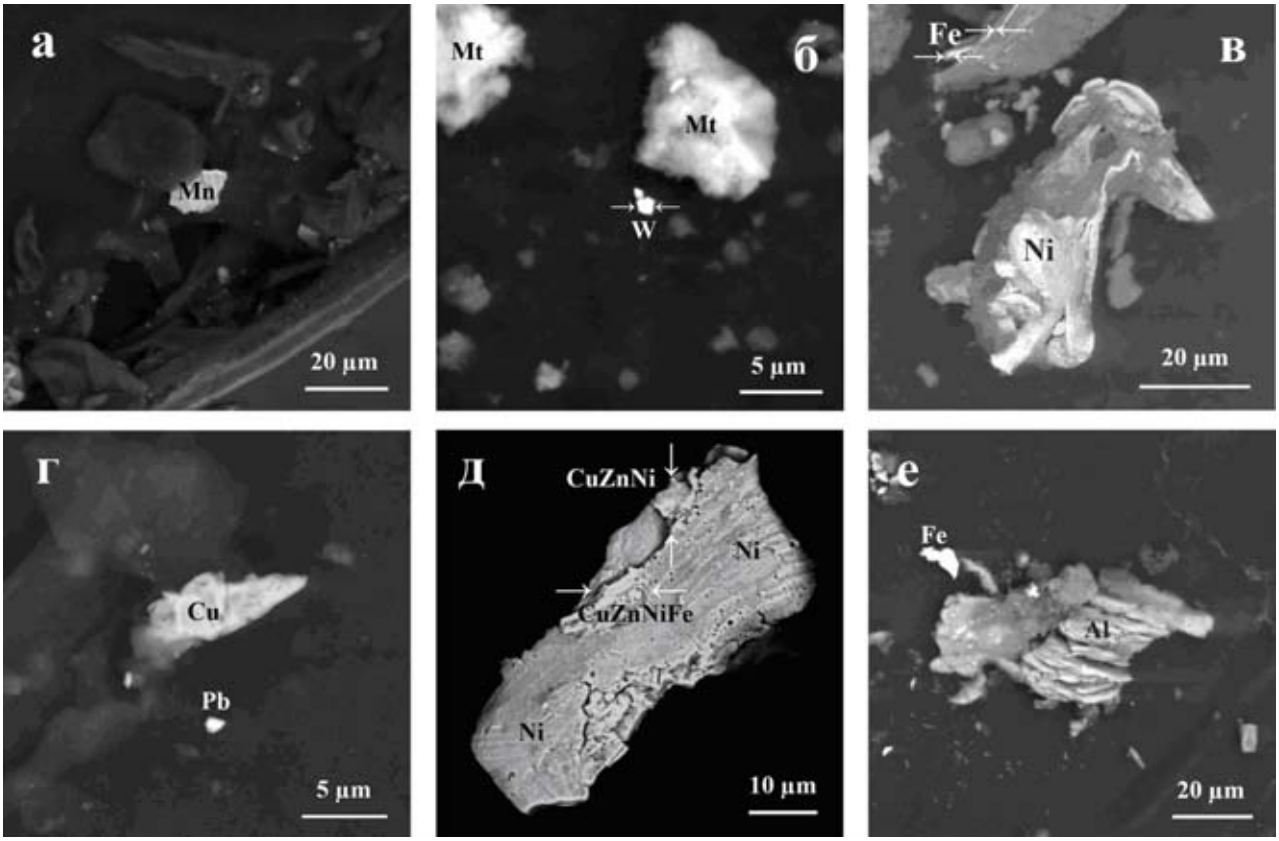


Рис. 4. а — самородный Mn, б — самородный W и Mt; в — самородные Ni, Fe; г — самородные Cu, Pb; д — агрегат (микробрекчия) из самородного Ni и интерметаллида CuZnNiFe; е — самородные Al, Fe

микро- и наноструктуру минерала (с размером ямок травления от 20–30 нм), которая возникла до его попадания в осадок. Количество, предположительно, космогенных частиц менялось по мощности исследованных осадочных толщ. Это могло быть связано как с изменением интенсивности их поступления на земную поверхность, так и с изменениями скорости осадконакопления. При этом состав частиц космогенного происхождения не менялся в зависимости от физико-химических условий в местах их аккумуляции. Так, частицы Ni и Fe обнаруживались в горизонтах, образовавшихся как в окислительных, так и восстановительных условиях. Объяснение источника частиц металлического Mn пока не найдено, а W и Al найдены только в восстановительных условиях. Сульфиды железа (предположительно, аутигенные) были обнаружены только в горизонтах, образовавшихся в восстановительных условиях. Таким образом, как показали рассмотренные материалы, окислительно-восстановительные условия не оказывают значимого влияния на состав терригенной и основы космогенной магнитоминералогической фракции мезозойских отложений (Fe, Ni) .

Проведенное исследование позволяет сделать важные выводы: магнитные минералы достаточно сохраняются в различных окислительно-восстановительных условиях для их использования в палеомагнитных исследованиях, терригенные минералы хорошо отличимы от космогенных, которые после микрозондовых исследований можно использовать в изотопных исследованиях, наноструктуры в ильменитах несут информацию об условиях их образования до попадания в осадок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№ 10-05-00117, 13-05-00348

Литература

1. *Наливкин Д. В.* Геология СССР. М.-Л. Изд. А. Н. СССР. 1962. 813С.

2. *Grachev A. F., Tselmovich V. A., Korchagin O. A., Kollmann H. A.* Cosmic dust and micrometeorites in the transitional clay layer at the cretacerous-paleogene boundary in the Gams section (Eastern Alps): morphology and chemical composition // 2008. Т. 44. № 7. С. 555–569.

3. *Цельмович В. А.* О метеоритном происхождении самородных металлов в осадочных породах / Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 190–193.

4. *Цельмович В. А.* Частицы самородных металлов как возможные индикаторы вещества Тунгусского метеорита /Феномен Тунгуски: на перекрестке идей. Второе столетие изучения Тунгусского События 1908 г. Новосибирск: ООО «Сити-пресс Бизнес», 2012. 306 с. ISBN 5-8124-0059-8.

Редкоземельная минерализация в габбро-долеритах уч. Длинный (Пай-Хой, Югорский полуостров)

Р. И. Шайбеков
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shaybekov@geo.komisc.ru*

Рудопроявление «участок Длинный» расположено на левобережье р. Хейяха, в пределах хенгурского [1], центральнопайхойского [4, 7] комплекса и было выделено в 1969 г. при проведении геолого-поисковых работ Нялпейской ГПСП [3]. По их данным, в горизонте среднекристаллических порфировидных долеритов было установлено развитие шлирово-вкрапленной пентландит-халькопирит-пирротиновой минерализации, образующей на поверхности зоны изометрично-неправильной формы, размерами 1.0Ч20–50 м.

В геологическом отношении рудопроявление приурочено к западному крылу интрузивной залежи основного состава, полого падающей на юго-запад под углом 20–30°, мощность которой варьирует от 80 до 138 м. Вмещающими породами служат углисто-глинистые, кремнисто-углисто-глинистые сланцы, переслаивающиеся с известняками верхнетальбейтывисской подсвиты среднего ордовика. В результате процессов контактового метаморфизма эти породы были превращены в роговики различного состава: эпидот-пренитовые, кварц-пренит-эпидотовые, кварц-альбит-эпидотовые, альбит-актинолит-эпидотовые. Мощность зоны контактовых изменений колеблется от 40 до 85 м. Интрузия имеет гравитационно-дифференцированное строение с полным набором соответствующих дифференциатов — от оливинсодержащих габбро в основании разреза до пегматоидных долеритов и долеритов такситовой структуры. Следует отметить, что тело расслоено по простиранию неодинаково. Горизонт оливинсодержащих габбро вскрыт только в одном пересечении на участке наибольшей мощности интрузии (138 м). В основном, залежь имеет асимметричное строение, где все разности пород занимают соответствующее положение, как и в гравитационно-дифференцированных телах, но без горизонта оливинсодержащих габбро [2].

По своему минеральному составу, морфологии, приуроченности к определенному горизонту, связанное с интрузией сульфидное медно-никелевое оруденение может быть разделено на следующие два типа [8]:

1. *Пирит-халькопирит-пирротиновая (существенно пирротиновая)* минерализация вкрапленного и прожилково-вкрапленного типа локализуется в верхних горизонтах интрузии — в кварцевых крупнокристаллических долеритах, долерит-пегматитах.

2. *Кубанит-пентландит-халькопирит-пирротиновая минерализация* шлирово-вкрапленного типа приурочена к нижним частям горизонта среднекристаллических кварцсодержащих долеритов.

Содержание рудных компонентов различно, так в поверхностных горных выработках оно довольно значительно и достигает: Cu — 0.56-0.74 %, Ni до 0.1 %, Co — 0.04 %. Во всех разрезах, вскрытых буровыми скважинами, пробуренными в 1975 г., содержание их значительно ниже и не превышает Cu — 0.01–0.4 %, Ni — 0.01–0.04 %, Co — 0.004–0.02 %. По данным же химического анализа бороздовых проб, содержания рудных компонентов составили (в %): никель — 0.024–0.102, медь — 0.15–0.90, кобальт — 0.04–0.07.

В верхних горизонтах закономерно увеличивается относительное количество меди за счет никеля. Обращает на себя внимание резкое увеличение относительного содержания никеля в горизонте пикритовых долеритов, где содержание кобальтсодержащих рудных минералов незначительно. Видимо, никель здесь находится в преимущественно силикатной форме.

В пределах горизонтов крупнокристаллических и пегматоидных габбро-долеритов и переходных к ним разностей выделяется зона резкого обогащения сульфидами. Эта зона фиксируется во всех известных гравитационно-дифференцированных телах, она прослеживается в каждом теле почти на всем протяжении его выходов. Рудопроявления, относящиеся к этому типу, распространены в районе развития гравитационно-дифференцированных тел довольно широко [2].

Согласно данным предшественников, в породах хенгурского габбро-долеритового комплекса [5, 6] рентгенорадиометрическим и нейтронно-активационным методами отмечались следующие концентрации элементов РЗЭ и некоторых других элементов (г/т, в скобках приведены кларки для базитов): La — 2.6–23 (17); Ce — 3.6–50 (48); Nd — 2.9–29.6 (22); Th — 0.34–5.5 (3.2); Sc — 21.4–57 (30); Gd — 2.72–10.9 (5.2) (данная выборка не случайна и обусловлена данными, описанными ниже). Исходя из этих содержаний видно, что в максимальных значениях La и Nd выше в 1.3, Th в 1.7, Sc в 1.8 и Gd в 2.1 раза. Следует отметить, что в ранее опубликованных работах и отчетах производственных организаций нет сведений о минеральной форме редкоземельных элементов, а только лишь данные химических анализов пород в целом.

В результате электронно-микроскопических исследований наряду с вышеописанной сульфидной

медно-никелевой минерализацией, были встречены фазы, обогащенные редкоземельными элементами. Они имеют относительную приуроченность к сульфидам в габбро-долеритах и отмечены в настоящее время исключительно на данном рудопроявлении.

Монацит (эмпирическая формула: $Ce_{0.5}La_{0.25}Nd_{0.2}Th_{0.05}[PO_4]$) является наиболее четко диагностируемой редкоземельной фазой в габбро-долерите. Как правило, это единичные зерна размерами от 1–2 до 40 мкм, рассеянные в основной массе породы или представляющие собой форму замещения рудного минерала. В первом случае (рис. 1) это неправильной формы зерна размерами до 7 Ч10 мкм, приуроченные к областям окварцевания или кварцевым прожилкам, где он может присутствовать в ассоциации с другими акцессорными минералами, такими как апатит и циркон. Следует отметить, что его состав варьирует от центра к краю зерен — незначительно увеличиваются концентрации примесей и уменьшаются содержания РЗЭ (табл. 1, анализы 4.1 и 4.3). Кристаллохимические формулы данной фазы отражены в табл. 1. Во втором случае (рис. 2) монацит представляет собой форму замещения первичного пирита от центра к краю, при этом границы такого процесса четко фиксируются. Размер их, как правило, может быть ограничен только размерами первичного минерала, мы же фиксируем промежуточный этап с размерами 20Ч40 мкм. Состав же самого пирита классический, беспримесный. В монаците, по литературным данным, часто встречаются примеси ThO_2 до 28 %, Y_2O_3 до 5 %, CaO до 2 %, SiO_2 до 6 %, V_2O_5 до 5 %, а так же SO_3 и др. В габбро-долеритах Пай-Хоя он не отличается чистотой и содержит весь их комплекс, и, кроме того, отмечаются нехарактерные примеси Al_2O_3 до 1.5 %, Fe_2O_3 до 3.5 %, Sc_2O_3 до 1.2 %, Gd_2O_3 до 2 % (табл. 2, анализ 9.1). Кристаллохимическая формула данного типа монацита $(Ce_{0.14}La_{0.07}Nd_{0.07}Th_{0.05}Ca_{0.12}Fe_{0.28}K_{0.02})_{0.75}[(P_{0.37}S_{0.65}Si_{0.03})_{1.05}O_4]$.

В целом, для минералов характерны повышенные содержания Ca, S (в т. ч. нетипичных примесей, видимо, за счет окружающей матрицы) и пониженные РЗЭ, что может быть обусловлено слабой насыщенностью гидротермальных растворов редкими элементами. Исходя из химических составов данных минералов, можно их отнести к проме-

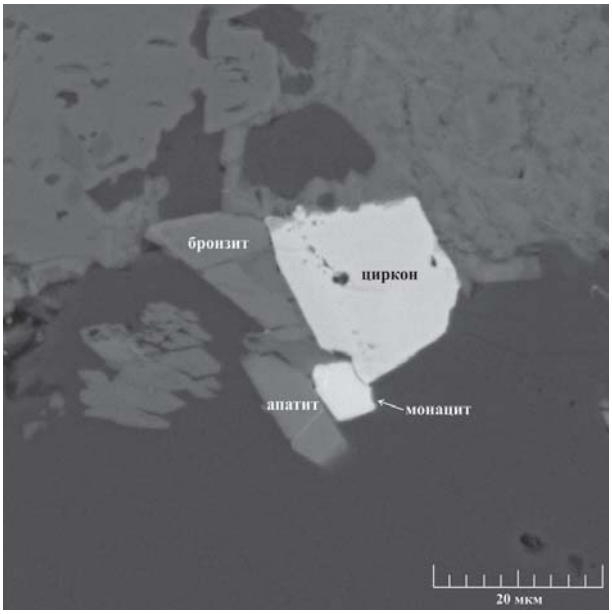


Рис. 1. Кристалл монацита в кварцевом прожилке габбро-долерита

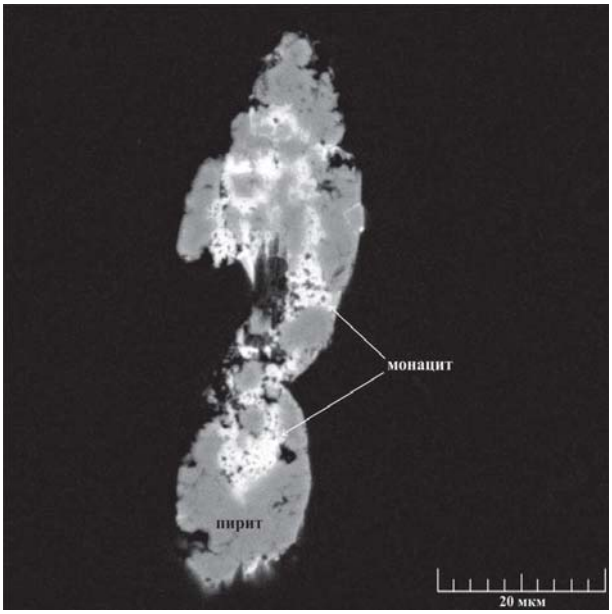


Рис. 2. Замещение пирита монацитом

Таблица 1

Химический состав монацита

№ замера	Компоненты, мас. %														Сумма
	SO_3	P_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Sc_2O_3	Fe_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Gd_2O_3	ThO_2	
4.1	10.57	23.12	1.52	0.96	4.96	не обн.	1.2	2.39	5.79	3.81	12.69	7.68	не обн.	8.91	83.56
4.3	12	23.93	1.52	1.38	6.46	не обн.	0.98	3.48	4.88	3.75	10.94	7.62	2.04	9.89	88.86
9.1	33.61	16.9	не обн.	1.26	4.52	0.47	не обн.	14.43	не обн.	7.22	15.18	7.36	не обн.	9.01	109.95

Кристаллохимические формулы:

4.1 $(Ce_{0.18}La_{0.05}Nd_{0.11}Th_{0.08}Ca_{0.20}Y_{0.11}Fe_{0.07}Al_{0.07}Sc_{0.04})_{0.91}[(P_{0.72}S_{0.30}Si_{0.04})_{1.06}O_4]$

4.2 $(Ce_{0.14}La_{0.05}Nd_{0.1}Th_{0.08}Ca_{0.20}Y_{0.09}Fe_{0.09}Al_{0.05}Sc_{0.03}Gd_{0.02})_{0.85}[(P_{0.69}S_{0.31}Si_{0.05})_{1.05}O_4]$

9.1 $(Ce_{0.14}La_{0.07}Nd_{0.07}Th_{0.05}Ca_{0.12}Fe_{0.28}K_{0.02})_{0.75}[(P_{0.37}S_{0.65}Si_{0.03})_{1.05}O_4]$

Примечание: анализы, отраженные в этой и последующих таблицах, выполнены на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-max (Oxford instruments) в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Аналитик С.С. Шевчук.

Таблица 2

Химический состав торита и редкоземельных титанитов

№ замера	Компоненты, мас. %										Сумма
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	ThO_2	Ag_2O	
6.1	24.75	1.83	3.91	7.78	2.85	3.07	6.72	2.51	35.6	не обн.	89.02
6.2	23.19	1.06	3.19	20.41	9.63	10.66	19.32	7.79	не обн.	1.08	96.32
6.3	22.7	не обн.	12.26	17.03	1.19	не обн.	3.36	2.38	28.9	не обн.	87.81

Кристаллохимические формулы:
6.1 $Th_{0.34}(Ce_{0.1}La_{0.05}Nd_{0.06})_{0.21}Ti_{0.25}Ca_{0.18}Al_{0.09}Fe_{0.09}[Si_{1.04}O_4]$ – торит
6.2 $Ca_{0.13}(La_{0.17}Nd_{0.13})_{0.3}Ti_{0.67}Al_{0.05}Ag_{0.04}[Si_{1.01}O_5]$ – редкоземельный титанит
6.3 $Ca_{0.64}Th_{0.32}(Ce_{0.06}Nd_{0.04})_{0.1}Ti_{0.63}[Si_{1.11}O_5]$ – редкоземельный титанит

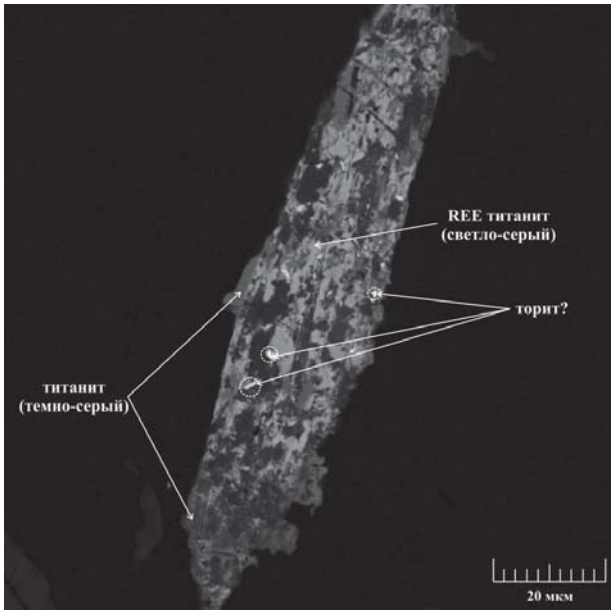


Рис. 3. Торит и REE титанит в структуре распада исходного титанита

жуточным фазам, нежели к истинно классическим монацитам, что подкрепляется вышеописанными результатами.

Кроме монацита, в габбро-долеритах Пай-Хоя встречены включения *торита* и *редкоземельного титанита* (рис. 3).

Торит(?) (табл. 2) представлен множеством мелких угловатых, реже удлиненных кристаллов в структуре распада титанита. Размер зерен торита варьирует в пределах 1Ч2 мкм. В его составе отмечаются следующие характерные для него соединения и примеси (мас. %): ThO_2 — 35.6, SiO_2 — 24.8, TiO_2 — 7.8, Al_2O_3 — 1.8, CaO — 3.9, Fe_2O_3 — 2.9, La_2O_3 — 3.1, Ce_2O_3 — 6.7, Nd_2O_3 — 2.5, Σ РЗЭ — 12.3. Кристаллохимическая формула имеет вид $Th_{0.34}(Ce_{0.1}La_{0.05}Nd_{0.06})_{0.21}Ti_{0.25}Ca_{0.18}Al_{0.09}Fe_{0.09}[Si_{1.04}O_4]$ (табл. 2).

В ассоциации с *торитом(?)* в тех же структурах распада встречаются изометричные зерна *редкоземельного титанита* (рис. 3, табл. 2), имеющего неоднородный состав, отвечающий промежуточному состоянию между исходным титанитом (эмпирическая формула: $Ca_{0.95}REE_{0.05}Ti_{0.75}Al_{0.2}Fe^{3+}_{0.05}SiO_{4.9}F_{0.1}$) и новообразованным *торитом(?)* (эмпирическая формула: $Th(SiO_4)$). Исходя из полученных данных, можно предположить, что с началом распада твердого раствора в результате гидротермально-метасоматических низкотемпературных процессов происходил вынос Ca, Ti и происходила аккумуляция Th и РЗЭ: $(Th(SiO_4) \rightarrow Ca_{0.13}(La_{0.17}Nd_{0.13})_{0.3}Ti_{0.67}Al_{0.05}Ag_{0.04}[Si_{1.01}O_5] \rightarrow Ca_{0.64}Th_{0.32}(Ce_{0.06}Nd_{0.04})_{0.1}Ti_{0.63}[Si_{1.11}O_5] \rightarrow Th_{0.34}(Ce_{0.1}La_{0.05}Nd_{0.06})_{0.21}Ti_{0.25}Ca_{0.18}Al_{0.09}Fe_{0.09}[Si_{1.04}O_4]$, с неравномерным их перераспределением в новообразованных минералах, что можно хорошо проследить на рис. 3.

Исходя из охарактеризованных выше результатов исследования, можно сделать следующие выводы.

В габбро-долеритах установлены ранее не отмеченные (по существующим данным) для Пай-Хоя редкоземельные фазы — монацит, Ti-торит, REE титанит. Полученные данные расширяют представление о минералогии Пай-Хоя в связи с тем, что ранее не упоминались находки редкоземельной минерализации связанной с габбро-долеритами хенгурского-центральнопайхойского комплекса. Вероятнее всего, их образование происходило на поздней низкотемпературной гидротермально-метасоматической стадии минералообразования, когда шло поступление насыщенных редкими элементами растворов.

Автор выражает благодарность И.С. Астаховой, Н. С. Ковальчук, С. С. Шевчуку за помощь в подготовке работы.

Работа выполнена при поддержке НШ 1310.2012, программы Президиума РАН № 27 (12-П-5-1027), проекта 12-5-6-016-АРКТИКА.

Литература

1. *Заборин О. В.* Диабазовая формация Пай-Хоя // Магматизм, метаморфизм и металлогения Севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар. 1972. С. 41—42.

2. *Заборин О. В., Золотарева Н. И., Короткова Г. А.* Производство групповых поисково-съемочных работ масштаба 1 : 50 000 на листах R-41-88-А (в, г), Б (в, г) В, Г; R-41-89-В (в, г); R-41-99-А(а, б), Б; R-41-100-А, Б, Г (а, б); R-41-101-А, Б, В (а, б), Г; R-41-102-А (в, г), В, Г; R-41-103-В (а, б); R-41-114-Б (а, б). 1977. Коми ТГФ.

3. *Жуков Ю. В., Заборин О. В., Костюкова Л. А.* и др. Геологическое строение листов R-41-115-А, Б;

R-41-116-А, Б. (Отчет Сопчинской ГПСП по результатам геолого-поисково-съемочных работ м-ба 1:50000 за 1966-1968 г.г.). Воркута. 1969. 261 с. Коми ТГФ.

4. *Остащенко Б. А.* Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л.: Наука. 1979. 113 с.

5. *Чернышов Н. М., Переславцев А. В., Кузнецов А. Н. и др.* Формационные типы ультрамафит-мафитовых интрузий Пайхойской провинции и перспективы их никеленосности // Воронежский государственный университет, г. Воронеж, 1990, С. 154–157. Коми ТГФ.

6. *Шайбеков Р. И.* Редкоземельные элементы и благородные металлы в габбро-долеритах Пай-Хоя (Югорский полуостров) // Литосфера. 2010. № 6. С. 83–96.

7. *Юшкин Н. П. Давыдов В. П., Остащенко Б. А.* Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности. // Вопросы петрографии Северного Урала и Тимана. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 17). Сыктывкар. 1972. С. 3–34.

8. *Юшкин Н. П., Кунц А. Ф., Тимонин Н. И.* Минерагения Пай-Хоя. Екатеринбург: УРО РАН, 2007, 292 с.

4. Минералогия кристаллографии. Морфология и анатомия кристаллов

Упорядочение катионов в структурных позициях цинкового аналога сенаита – нового представителя группы кричтонита

С. М. Аксенов[1], Р. К. Расцветаева[1], Н. В. Чуканов[2]

[1] Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Москва; *aks.crys@gmail.com*

[2] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Группа кричтонита объединяет минералы с общей формулой: $^{XII}A\,^{VI}B\,^{IV}T_2\,^{VI}C_{18}X_{38}$, где A = Ba, K, Pb, Sr, La, Ce, Na, Ca; $B = Mn^{2+}$, Y, U, Fe^{2+}, Zr, Sc; T = Fe, Mn, Mg, Zn; $C = Ti^{4+}$, Fe^{3+}, Cr, Nb, V^{5+}, Mn^{3+}, Al, X = O, OH (римскими цифрами обозначены координационные числа). Минералы группы включают 13 минеральных видов и разновидность, обогащенную ураном, кристаллизующихся в ромбоэдрической симметрии, пр. гр. $R\bar{3}$. Индивидуальность минералов этой группы определяется катионами, доминирующими в *M*-позициях (см. таблицу).

Цинковый аналог сенаита найден на месторождении (Ново Оризонте), Баия, Бразилия, в ассоциации с кварцем, рутилом, анатазом, гематитом и ксенотимом-(Y). По сравнению с другими членами группы в составе минерала установлено повышенное содержание цинка.

Эмпирическая формула минерала установлена на основе данных локального рентгеноспектрального анализа: $H_{0.82}(Pb_{0.59}Sr_{0.12}Ca_{0.04}La_{0.03})(Ti_{13.02}Fe^{3+}_{5.30}Zn_{1.43}Mn_{0.69}Y_{0.46})(O,OH)_{38}$. Согласно ИК-спектру в минерале присутствуют группы OH, проявляясь в виде слабого пика при 3340 $см^{-1}$. По данным мёссбауэровской спектроскопии всё железо находится в трёхвалентном состоянии. Дифракционный эксперимент получен в полной сфере обратного пространства на монокристальном дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с CCD-детектором. Часть рефлексов имеет размытую форму как следствие метамиктности кристалла из-за его частичного радиационного повреждения. Структурная модель получена методом «charge flipping» и уточнена по программе JANA2006 до $R = 3.9\ \%$ ($2110F > 3\sigma F$).

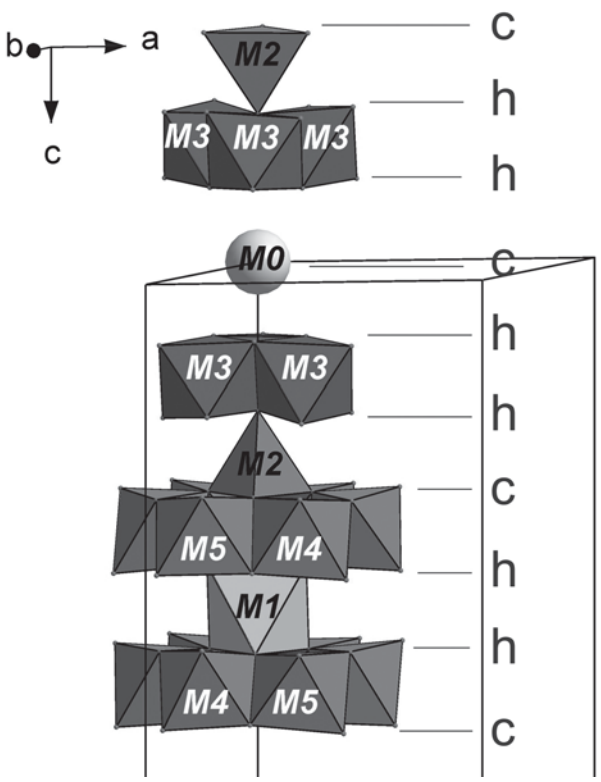
Основные особенности состава и структуры изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле, которая в соответствии с общей формулой, содержащей катионы *A, B, T* и *C*, может быть записана следующим образом ($Z = 3$): $^{XII}(Pb_{0.6}Sr_{0.1})\,^{VI}(Mn^{2+}_{0.6}Y_{0.4})\,[^{IV}Zn_{1.5}\,^{VI}Fe^{2+}_{0.5}]\,^{VI}[Ti_{13.4}Fe^{3+}_{4.4}Mn^{3+}_{0.2}]\,(O,OH)_{38}$, где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов. Нахождение OH групп в вершине Zn-тетраэдра, общей с *M*3-октаэдром, установлено на основании баланса валентности на анионе при неполной заселенности тетраэдра.

Топологически структура нового минерала аналогична структуре других членов группы. Ее основой является каркас из анионной плотнейшей упаковки, в котором можно выделить 9 слоев, чередующихся вдоль длинной оси $c \sim 21$ Е в последовательности *chhchh*... (см. рисунок). *A*-катионы занимают одну из анионных позиций в кубическом слое (*M*0-позиция). В ней располагаются крупные катионы Pb и Sr со средними расстояниями *M*0-O=2.84 Е. Наиболее мелкий катион Zn занимает *M*2-тетра-

Минералы группы кричтонита и доминирующие элементы в их структурных позициях ($Z = 3$)

Минерал	Позиции					
	*M*0(*A*)	*M*1(*B*)	*M*2(*T*)	*M*3-5(*C*)	*X**	*M*6-9
Ландауит	Na,Pb	Mn,Y	Zn_2	$(Ti,Fe,Nb)_{18}$	O,OH	
Ловерингит	Ca,*REE*	Zr,Fe	$(Mg,Fe)_2$	$(Ti,Fe,Cr,Al)_{18}$	O	
Линдслейит	Ba,K	Zr,Fe	$(Mg,Fe)_2$	$(Ti,Cr,Fe)_{18}$	O	
Матиасит	K,Na,Ba,Sr	Zr,Fe	$(Mg,Fe)_2$	$(Ti,Cr,Fe)_{18}$	O	
Давидит-(La)	La,Ce,Ca	Y,REE,U	$(Fe,Mg)_2$	$(Ti,Fe,Cr,V)_{18}$	O,OH	
Давидит-(Ce)	Ce,La	Y,REE,U	$(Fe,Mg)_2$	$(Ti,Fe,Cr,V)_{18}$	O,OH	
Кричтонит	Sr,Ba,Pb	Mn	$(Fe,Zn)_2$	$(Ti,Fe)_{18}$	O	
Дессоит-(Y)	Sr,Pb	Y,U	$(Fe,Zn)_2$	$(Ti,Fe^{3+})_{18}$	O	
Сенаит	Pb,Sr	Mn	$(Fe,Zn)_2$	$(Ti,Fe)_{18}$	O,OH	
Грамаччиолиит-(Y)	Pb,Sr	Y,Mn	$(Fe,Zn)_2$	$(Ti,Fe)_{18}$	O	
Клеусонит	Pb,Sr	U^{4+},U^{6+}	$(Fe^{2+},Zn)_2$	$(Ti,Fe^{2+},Fe^{3+})_{18}$	O,OH	
Пазероит	Pb,Sr	Mn^{2+}	$(Mn,Fe^{2+})_2$	$(V,Ti,?,Fe^{3+})_{18}$	O	
«U- сенаит»	$(Pb,O)_{0.25}$	$U_{0.48}$	$Met_{1.34}$	$(Met_{0.78}Ti_{0.93}Ti_{0.9})_6$	O	$Met_{3.3}$
Zn-аналог сенаита	$Pb_{0.6}Sr_{0.1}\square_{0.4}$	$Mn^{2+}_{0.6}Y_{0.4}$	$Zn_{1.5}$	$Ti_{13.4}Fe^{3+}_{4.4}Mn^{3+}_{0.2}$	O,OH	$Fe^{2+}_{0.5}$

* X=38 для всех представителей группы кричтонита.



Общий вид структуры Zn-аналога сенаита вдоль оси 3

эдр с расстоянием Zn-O=1.95 Е. Остальные 4 позиции заполняют октаэдрические катионы. Распределение катионов по октаэдрическим позициям осложняется тем, что они близки по размерам и атомному весу, а средние расстояния катион–анион в октаэдрах изменяются в узких пределах от 2.0 до 2.2 Е.

Наиболее крупные из октаэдрических катионов Mn^{3+} (rMn = 0.67 Е) и Y (rY = 0.9 Е) располагаются в *M*1-полиэдре с максимальным средним расстоянием 2.2 Е. В октаэдрах *M*3-*M*5 группируются *C*-катионы с близкими ионными радиусами: $r Fe^{3+}$ = 0.55, $r Ti^{4+}$ = 0.605 Е. С учетом того, что атом Ti, как правило, смещается из центра октаэдра к одной из апикальных вершин, образуя с ней укороченное расстояние, мы разместили его в позициях *M*4 и *M*5 с расстояниями катион-анион в пределах 1.87–2.2 и 1.88–2.1 Е соответственно. Позиция *M*3 с более равномерным распределением связей центрального атома с атомами кислорода и средним расстоянием катион-анион 2.0 Е занята главным образом Fe с примесью оставшихся атомов титана и небольшого количества трехвалентного марганца.

В структуре изученного нами минерала в отличие от других членов группы, найдена дополнительная *M*6-позиция, занятая небольшим количеством Fe^{2+}-атомов. *M*6-позиция находится на коротком расстоянии (1.26 Е) от *M*2-позиции в тетраэдре, что приводит к статистическому заполнению их обеих атомами Fe^{2+} и Zn соответственно. Среднее расстояние Fe-O=2.1 Е.

Подобная позиция в числе еще трех других найдена в структуре разновидности сенаита, обогащенной ураном [12]. Октаэдры *M*6-9 имеют общие грани с *M*0-*M*5 полиэдрами и не могут присутствовать в структуре одновременно из-за коротких расстояний катион-катион. Таким образом, в структуре этого минерала статистически присутствуют два домена – основной и дополнительный (с 10 % занятости) — в пределах одной плотнейшей упаковки атомов O.

Как видно из таблицы, цинк присутствует в тетраэдрической позиции *M*2 в нескольких минералах вместе с железом при доминировании последнего, в том числе и в сенаите. И только в ландауите цинк занимает позицию единолично, как и в изученном минерале. Сходство Zn-аналога сенаита с ландауитом прослеживается и в составе остальных позиций, за исключением *M*0-позиции, которую в ландауите занимает натрий при участии атомов свинца, а в Zn-аналоге сенаита эта позиция преимущественно свинцовая с примесью стронция.

Таким образом, изученный минерал является Zn-аналогом сенаита, а найденная в его структуре позиция *M*6 сближает его с «U-сенаитом».

Авторы благодарят доктора Луиза Менезиса за предоставленные образцы минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-2150.2012.5.

Структурообразующая роль Tl^+ в природных и синтетических сульфидах

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина
ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск; borisov@niic.nsc.ru

Наблюдающийся в последние годы бум в находках новых сульфидных минералов отмечен вхождением в их состав ранее редких для них элементов: In, Cd, Tl, Cs. Среди этих элементов особый интерес пред образует большую часть (таллий, по размерам близкий к распространенному в природе аниону серы, с которым он опристрастиях), осставляет катион Tl^+, по размерам близкий к распространенному в природе аниону S^{2-}, с которым он и образует большую часть (≈ 80%) минералов [1]. Наши предыдущие результаты по строению сульфидов показали, что в них, как правило, наблюдаются псевдотрансляционные упорядочения как катионов, так и, отдельно, анионов, представляющие «силовые скелеты» их структур [2]. С позиций классической кристаллохимии ион Tl^+ по своему объему должен входить в анионную упаковку S^{2-} (ионные радиусы, соответственно »1.70 и 1.84 Е) и, благодаря своей массе, делать ее более регулярной. В то же время, его размеры и масса должны существенно влиять на геометрию катионного каркаса структуры, который формируется другими агентами — кристаллографическими плоскостями, плотно упакованными катионами. Для определения такой специфической роли Tl^+ был сделан кристаллографический анализ ряда структур сульфидов с разным набором катионов и разной стехиометрией катион-анион [3].

Исходным материалом для кристаллографического анализа стали расчеты интенсивностей порошкограмм, сделанные: 1) только по координатам катионов (для поиска катионных упорядочений), 2) только по координатам анионов серы и 3) по координатам атомов серы и таллия. Интенсивности отражают степень упорядочения позиций взятых атомов соответствующими кристаллографическими плоскостями (*hkl*), иными словами, плотность упаковки атомов на них. Наиболее интенсивные в интервале $4.5\ Е \le d_{hkl} \le 1.7\ Е$ отбирались для нахожде-

Данные о катионных и анионных (с таллием) подрешетках

Стандартные хар-ки Крист. структур	Пл-сти анион. подрешеток, число узлов и позиций в яч.	Вект. выражения и параметры анионной подъячейки (Å, °)	Пл-сти катион. подрешеток, число узлов и позиций в яч.	е Вект. выражения и пар-ры катионной подъячейки (Å, °)
$TlCu_2S_2$ thalcusite, *I*4/*mmm*, *a*=3.777; *c*=13.379 Å, *Z*=2	1 0 3, 1 0 3, 0 2 0 *Det*=12; 6	a_a=-1/2*a*+1/6*c*=2.92 b_a= 1/2*a* +1/6*c*=2.92 c_a= *b*/2=1.89 $\alpha_a = \beta_a = 90\ \gamma_a = 80.52$	0 0 4. 2 0 0. 0 2 0 *Det*=16; 8	a_k=1/2*a*=1.89 b_k=-1/4c = 3.34 c_k= *b*/2=1.89 $\alpha_k = \beta_k = \gamma_k = 90$
$TlCu_7S_4$ *I*4 , *a*=10.174; *c*=3.838 Å, *Z*=2	3 1 0 1 3 0 0 0 2 *Det*=20; 10	a_a=3/10*a*+1/10*b*=3.22 b_a=-1/10*a*+3/10b=3.22 c_a= *c*/2=1.92 $\alpha_a = \beta_a = \gamma_a = 90$	1 3 0 3 1 0 0 0 2 *Det*=20; 10	a_k=1/10*a*+3/10*b*=3.22; b_k=-3/10*a*+ 1/10*b*=3.22 c_k=1/2*c* = 1.92 $\alpha_k = \beta_k = \gamma_k = 90$
$TlTaS_3$ *Pnma*, *a*=9.28;*b*=3.503; *c*=14.209 Å, *Z*=4	2 0 4 2 0 4 0 2 0 *Det*=32; 16	a_a=-1/4*a*+1/8*c*=2.91 b_a= 1/4*a* +1/8*c*=2.91 c_a= *b*/2=1.75 $\alpha_a = \beta_a = 90;\ \gamma_a = 104.82$	1 0 3 3 0 1 0 2 0 *Det*=16; 8	a_k=-1/8*a*+ 3/8*c*=5.45 b_k=3/8*a*- 1/8*c*=3.89 c_k=1/2*b* = 1.75 $\alpha_k = \beta_k = 90;\ \gamma_k = 129.38$
$TlIn_3S_5$ *C*2/*m*, *a*=20.258; *b*=3.825; *c*=12.821 β=121.39°, *Z*=4	6 0 4 6 0 0 0 2 0 *Det*=48; 24	a_a= 1/4*c*=3.21 b_a= -1/6*a* -1/4*c*=3.22 c_a= *b*/2=1.91 $\alpha_a = \beta_a = 90;\ \gamma_a = 116.66$	4 0 4 2 0 2 0 2 0 *Det*=32; 16	a_k=-1/8*a*+ 1/8*c*=3.63 b_k=1/4*a*+ 1/4*c*=4.36 c_k=1/2*b* = 1.91 $\alpha_k = \beta_k = 90;\ \gamma_k = 119.02$
$TlIn_5S_8$ *C*2/*m*, *a*=19,050; *b*=3.839; *c*=9,192 β=102, 94°, *Z*=2	6 0 2 0 0 3 0 2 0 *Det*=36; 18	a_a=-1/6*a*=3.18 b_a= 1/9*a* +1/3*c*=3.31 c_a= *b*/2=1.92 $\alpha_a = \beta_a = 90°;\ \gamma_a = 115.6$	6 0 1 2 0 2 0 2 0 *Det*=28; 14	a_k=1/7*a*- 1/7*c*=3.28 b_k=1/14*a*+ 3/7*c*=3.87 c_k=1/2*b* = 1.92 $\alpha_k = \beta_k = 90;\ \gamma_k = 105.89$
$TlCr_2V_3S_8$ *C*2/*m*, *a*=17.643; *b*=3.371; *c*=8.546, β=104.494°, *Z*=2	6 0 2 0 0 3 0 2 0 *Det*=36; 18	a_a=-1/6*a*=2.95 b_a= 1/9*a* +1/3*c*=3.03 c_a= *b*/2=1.87 $\alpha_a = \beta_a = 90°; \gamma_a = 114.46$	2 0 2 6 0 0 0 2 0 *Det*=24; 12	a_k=1/2*c*=4.27 b_k=1/6*a*- 1/6*c*=3.58 c_k=1/2*b* = 1.87 $\alpha_k = \beta_k = 90;\ \gamma_k = 127.1$

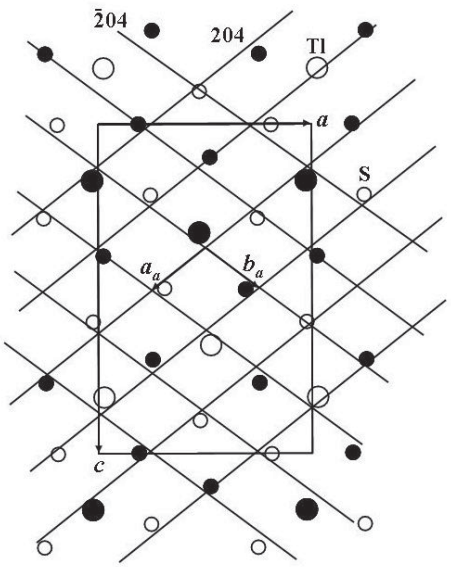


Рис. 1, а. $TlTaS_3$: проекция позиций анионов с катионом Tl^+, Здесь и далее крупные кружки Tl, мелкие — остальные катионы, на уровне чертежа — черные, на высоте 1/2 трансляции над чертежом — пустые

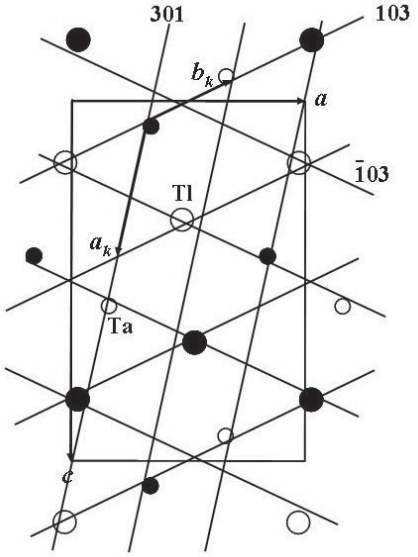


Рис. 1, б. $TlTaS_3$: проекция позиций катионов на плоскость *xz* и следы пересекающих ее «скелетных» катионных плоскостей

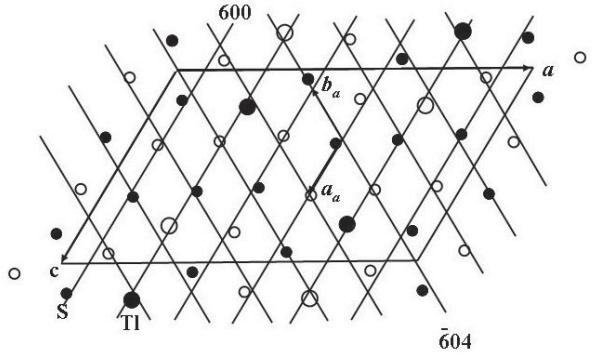


Рис. 2, а. проекция позиций анионов с катионом Tl^+

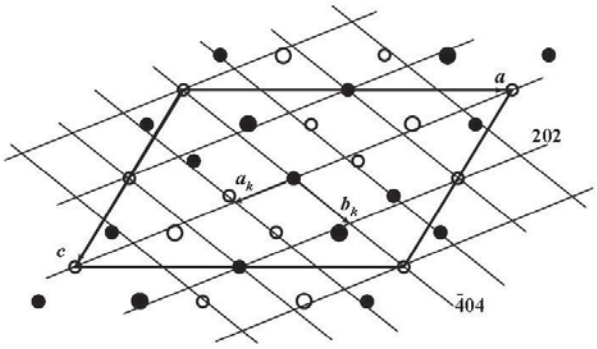


Рис. 2, б. $TlIn_3S_5$: проекция позиций катионов на плоскость *xz* и следы пересекающих ее «скелетных»" катионных плоскостей, малые кружки — катионы In^{3+}

ния псевдотрансляционных подрешеток и дальнейшего анализа катионного и анионного «скелетов» структур. В таблице представлены данные по «скелетным» плоскостям (*hkl*) и параметрам псевдотрансляционных подрешеток на их основе для а) катионов и б) анионов с таллием.

В тетрагональных структурах катион таллия занимает частные позиции с наименьшей кратностью и тем самым уже определяет элементарную ячейку структуры. И при высокой симметрии ($TlCu_2S_2$) и при низкой ($TlCu_7S_4$) анионы S^{2-} совместно с Tl^+ воспроизводят слоистые упаковки с квадратными ячейками в слоях с ребром S- S ~4 Е.

В ромбической структуре $TlTaS_3$ анионная подрешетка с Tl весьма регулярная (рис. 1, а, Tl — крупный кружок, пустые и черные — 2 уровня по *y*-координате), но более близкая к характерной для «таблетчатых» структур псевдогексагональной подрешетке. Тяжелый и средний по размеру Ta^{5+} (*r*~0,65 Е) активно участвует в упорядочении катионной матрицы (рис. 1, б). Здесь и ниже проекции позиций атомов на зеркальные плоскости симметрии (020) сопоставлены с точками пересечения этой проекции двумя другими «скелетными» (см. таблицу) семей-

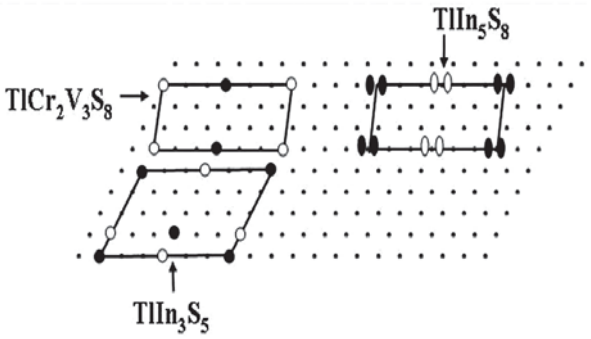


Рис. 3. Анионная матрица 3^6

ствами плоскостей, образующими подрешетку. В моноклинных структурах катионы и анионы образуют достаточно регулярные бездефектные подрешетки (при условии, что половина узлов должна быть вакантна из-за короткой трансляции *b*). которые согласуются в рамках единой трансляционной решетки структуры. Необходимость согласования объясняет, почему трансляции *a* и *c* элементарных ячеек достаточно велики для, казалось бы, простых составов соединений. Но, — что принципиально ново для структур с таллием —, катионная и анионная подрешетки еще дополнительно сопрягаются в узлах общими для них позициями таллия, входящего в обе подрешетки. Образно говоря, эти подрешетки кроме общих узлов трансляционной решетки имеют еще дополнительные совпадающие узлы «точечной сварки» подрешеток в элементарных ячейках структур (рис. 2, а — анионы, 2, б — катионы).

Динамика распределения редких элементов в природных соединениях имеет как чисто научный, так и практический интерес, особенно для потенциально экологически опасных, куда можно отнести Tl, Cs, Cd, Hg. В настоящее время для ее изучения накоплен большой фактический материал по структурам твердых фаз [3], полученный, как правило, на более простых, чем природные, синтетических соединениях. Из рассмотренных выше только $TlCu_2S_2$ встречается в виде минерала талькусита (thalcusite). Остальные надо считать возможными стабильными формами для определенных концентраций элементов, которые могут осуществляться и в природе.

Главный вывод этой работы — катион Tl^+ стабилизирует регулярность анионной матрицы, в которую он входит, не внося существенных искажений. Этим объясняется его преимущественное присутствие в сульфидных минералах: по данным [1] из 47 минералов он в 39 связан с серой. В то же время для катионной матрицы он, конечно, неудобен из-за своих размеров, и поэтому в природе предпочитает иметь партнерами небольшие катионы Cu, Ag, Sb, As, которым проще найти место в «жесткой» анионной матрице (S+Tl).

Следующим выводом работы служит независимое упорядочение в катионной и анионной матрицах, что уже было найдено ранее в других классах сульфидов [2]. Даже при относительно большом содержании Tl в $TlTaS_3$, где он представляет половину состава катионной матрицы, катионный каркас упорядочен все же собственными кристаллографическими плоскостями, отличными от анионных с Tl. И, наконец, существенно отметить, что в рассмотренных структурах наблюдается общность строения, выраженная в подобии подрешеток, в первую очередь анионных, что мы трактуем как универсальность «силовых каркасов» этих структур [2]. Одним из следствий этого подобия может служить прием схематического описания таких структур, когда на идеальной сетке узлов, например, анионной подъячейки показываются параметры элементарных ячеек и распределение анионов серы (точки) и катионов таллия (кружки) в них (рис. 3). Так, структуры $TlCr_2V_3S_8$ и $TlIn_5S_8$ при всех различиях в составе и геометрических параметрах имеют однотипную анионную (S+Tl)-матрицу, а разница в том, что 2Cr+3V замещены на 5In. (Пары эллипсов на рис. 3 означают, что Tl статистически занимает две близкие позиции с половинным заполнением [3]). Этот способ представления структур полезен как для их классификации, так и для установления генетических связей.

Литература

1. *Николаев С. М.* //Статистика современной минералогической информации. 2009. Новосибирск, Академическое Изд-во «Гео», 128 с.

2. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Кристаллографический анализ строения ряда «таблетчатых» сульфидов с Bi, In, Pb. ЖСХ, 2011. 52, № 3. С. 533—539

3. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Структурообразующая роль Tl+ в природных и синтетических сульфидах. ЖСХ, 2013 (в печати).

Об универсальности строения катионных каркасов в кристаллических структурах сульфидов тяжелых металлов (Pb, Bi, Hg, Sb)

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина
ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск; *borisov@niic.nsc.ru*

Выполненное к настоящему времени большое количество структурных определений природных и синтетических сульфидов [1] — богатый материал для дальнейших обобщений. Наши работы по кристаллографическому анализу сульфидов тяжелых металлов обнаружили четко выраженное псевдотрансляционное упорядочение позиций катионов, при котором они приближены к узлам подъячейки, образованной точками пересечений трех некопланарных семейств кристаллографических плоскостей, дающих наиболее интенсивные рентгеновские отражения [2]. Число этих точек в объеме элементарной ячейки структуры равно детерминанту из индексов кристаллографических плоскостей и оно коррелирует с числом катионов в ячейке.

Руководствуясь представлением, что кристаллическое состояние возникает в результате упорядочений позиций атомов семействами параллельных равноудаленных плоскостей (механико-волновая концепция [3]), будем считать плоскости катионной подрешетки определяющими «силовой скелет» структуры.

Для демонстрации процедуры анализа здесь взяты структуры 10 сульфидов тяжелых катионов, имеющих одну короткую (~ 4 Е) трансляцию. Это облегчает наглядное представление результатов и упрощает расчеты, но, конечно, это не обязательное требование. По координатам базисных атомов были рассчитаны «теоретические» порошкограммы (одной из доступных программ). Чтобы удостовериться, что именно «тяжелые» катионы определяют интенсивности сильных отражений, интенсивности еще были рассчитаны только для катионов. В таблице представлены кристаллографические характеристики соединений, индексы сильных отражений и детерминант для индексов. При ожидаемых кратчайших контактах между катионами ~ 4 Е, «скелетные» плоскости для их плотнозаполненных плоскостей следует ожидать в интервале d_{hkl} ~ 3.0 ± 0.5 Е. Учитывая, что в большинстве структур имеется зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная к короткой трансляции, имеет смысл взять ее в качестве «базисной» плоскости катионной подрешетки, поскольку она абсолютно упорядочивает все атомы структуры — центры их могут быть только на зеркальных плоскостях, отстоящих друг от друга на ~ 2 Е. При этом приходится мириться с тем, что соседние узлы подрешетки вдоль нормали к плоскостям не могут быть заняты катионами одновременно из-за короткого расстояния между узлами (~ 2 Е).

В таблице даны результаты определения параметров катионных подъячеек и их связь с параметрами элементарных ячеек. На рисунке показана проекция позиций катионов структуры грумиплюсита $HgBi_2S_4$ на зеркальную плоскость и сечение этой проекции «скелетными» плоскостями (202) и ($\bar{2}$04), образующими вместе с зеркальными плоскостями (020) сетку точек пересечений – узлов подрешетки. Здесь же показано, как находятся векторные соотношения для параметров подъячейки катионов ($\boldsymbol{a}_k$=1/6(-$\boldsymbol{a}$+$\boldsymbol{c}$); $\boldsymbol{b}_k$=-1/6($\boldsymbol{a}$+2$\boldsymbol{c}$)), которые также можно рассчитать и по программе (4). В данной простой и весьма упорядоченной структуре половина позиций катионной подрешетки занята на уровне y = 0, другая половина на уровне y = 1/2, т. е. катионная подрешетка, близкая по облику к гексагональной, заполнена катионами максимально, ровно наполовину. Не рассматривая детально остальные структуры, обратим внимание на параметры катионных подрешеток. В семи случаях они псевдогексагональные с вариацией трансляций a_k, b_k от 3.65 до 4.50 Е и угла γ_k от 115° до 129°. В двух случаях можно говорить о псевдотетрагональных, когда γ_k близок к 90°. Присутствие в структуре более мелких катионов (Cu, Fe) заметно сокращает параметры и снижает регулярность.

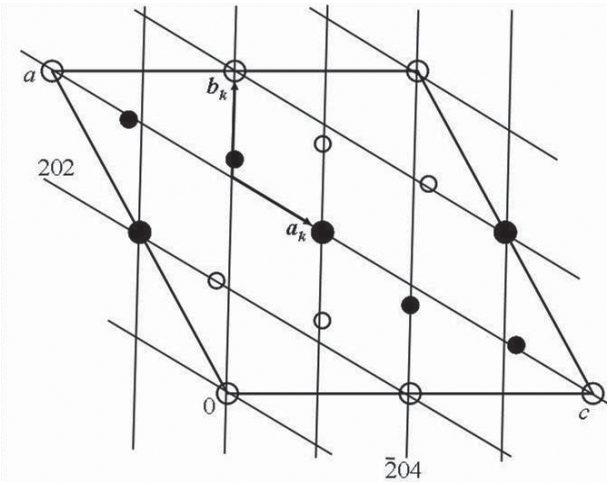
Сопоставляя результаты расчета параметров катионных подрешеток с ранее полученными для других групп природных и искусственных сульфидов, можно сделать вывод об универсальности строения этого определяющего облик структуры «силового каркаса».

Анализируя упорядочение атомов плоскостями с интенсивными отражениями, мы определяем только первичный облик структуры, ее стабильную основу, в которой, конечно, могут иметь место дополнительные модуляции, увеличивая кратно объем и параметры основной подъячейки или двух-трех несоразмерных скелетных подъячеек.

Можно предполагать, что многие процессы трансформации структур с изменением состава, внешних условий и других обстоятельств идут при сохранении основного скелета. Наличие общего «скелета» у структур минералов разных, но близких составов объясняет наблюдаемые в природе факты их тесных ассоциаций, эпитаксиальных контактов, вза-

Данные о катионных подрешетках исследованных соединений

Стандартные характеристики крист. структур	*hkl* скелетных плоскостей катионной подрешетки и число ее узлов в ячейке	Векторные выражения для параметров подъячейки и их значения (Å, °)
Козалит $Pb_2Bi_2S_5$ *Pbnm* *a*=19.098; *b*=23.890 *c*=4.057 Å *Z*=8	530, 530, 002 *Det*=60	a_k=1/10*a*-1/6*b*=4.42 b_k=1/10*a*+1/6*b*=4.42 c_k= *c*/2=2.03 α_k =β_k=90, γ_k=128.79
Гладит $PbCuBi_5S_9$ *Pnma* *a*=11.486; *b*=4.003 *c*=33.531 Å *Z* = 4	303, 109 , 020 *Det*=60	a_k=3/10*a* +1/3*c*=3.62 b_k =1/10*a*-1/10*c*=3.34 c_k =*b*/2=2.001 α_k =β_k=90, γ_k =89.06
Грумиплюсит $HgBi_2S_4$ *C*2/*m* *a* = 4.164; *b* =4.053 *c* = 13.967 Å β = 118.283° *Z* = 4	204, 202, 020 *Det*=24	a_k =-1/6*a*+1/6*c*=4.03 b_k =2/6*a*+1/6*c*=4.16 c_k =*b*/2=2.03 α_k =β_k=90, γ_k =119.78
Геокронит $Pb_{28}Sb_7As_5S_{46}$ $P2_1/m$ *a* = 8.963; *b* = 31.93 c = 8.50 Å β= 118.02° *Z* = 2	0 10 0, 230, 242 *Det*=40	a_k = -3/20*a*+1/10*b*- 7/20*c*=4.13 b_k =1/2*c*=4.25 c_k =1/2a+1/2c=4.50 α_k=61.54, β_k=121.50 γ_k =124.53
Менегинит $Pb_{13}CuSb_7S_{24}$ *Pbnm* *a* =11.363;*b* =24.057 *c* = 4.128 Å *Z* = 1	310, 170, 002 *Det*=40	a_k = 7/20*a*-1/2*b*=4.15 b_k =-1/20*a*+3/20*b*=3.65 c_k =*c*/2 =2.06 α_k =β_k=90, γ_k =115.78
Экларит (Cu,Fe)$Pb_9Bi_{12}S_{28}$ *Pnma* *a* = 54.76; *b* = 4.03 *c* = 22.75 Å *Z* = 4	16 0 0, 10 0 5, 020 *Det*=160	a_k =1/16 *a*+1/8*c*=4.45 b_k =-1/5*a* =4.45 c_k =*b*/2 =2.01 α_k =β_k=90, γ_k =129.72
Паарит $Cu_{1.7}Pb_{1.7}Bi_{6.3}S_{12}$ *Pmcn* *a* =4.007; *b* =55.998 *c* = 11.512 Å *Z* =5	0 15 1, 053, 200 *Det*=100	a_k =3/50*b*+1/10*c*=3.55 b_k =-1/50*b*+3/10*c* =3.63 c_k =*a*/2 =2.00 α_k =β_k=90, γ_k =89,05
Пиллаит $Pb_{9.167}Sb_{9.833}S_{23}ClO_{0.5}$ *C*2/*m* a = 49.49; *b* = 4.13 *c* = 21.83 Å β=99.62° *Z* = 4	$\bar{1}$005, 206, 020 *Det*=140	a_k =-3/35*a*+1/35*c*=4.39 b_k =1/14*a*+1/7*c*=4.31 c_k =*b*/2=2.06 α_k =β_k=90, γ_k =126.37
Цинкенит $Pb_{1.6}Sb_{3.4}S_7$ $P6_3$ *a* = 22.12; *c* = 4.32 Å *Z* = 6	150, 560, 002 *Det*=62	a_k = 6/31*a* + 5/31*b* = 3.97 b_k = -5/31*a* + 1/31*b* = 3.97 c_k = *c*/2 = 2.16 α_k =β_k=90, γ_k = 120
Робинсонит $Pb_4Sb_6S_{13}$ *a*=16.56; *b*= 17.69 *c*= 3.982 Å; α=91.09; β= 96.46; γ=96.77° *Z* =2	430, 050, 112 *Det*=40	a_k = -1/4*a* + 1/8*c* = 4.11 b_k = 3/20*a* +2/10*b*+ 7/40*c* = 4.08 c_k = *c*/2 = 1/99 α_k=85.07, β_k=90.45 γ_k =120.09



Грумиплюсит $HgBi_2S_4$. Проекция позиций катионов на зеркальную плоскость и сечение этой проекции «скелетными» плоскостями (202) и ($\bar{2}$ 04). Hg-большие кружки, Bi-малые

имных прорастаний. Проблемы морфотропных переходов, изоморфных замещений, твердофазных преобразований необходимо трактовать с учетом стабильных «скелетных» каркасов структур.

Таким образом, в структурной минералогии утверждается понимание внутреннего единства кристаллического строения, отсутствие резких границ, вносимых часто лишь нашим формальным описанием. В отличие от кристаллохимических или топологических рассмотрений, распространенных в современной научной литературе, кристаллографический анализ структур направлен на результат процессов упорядочения (кристаллизации). Для минералов выделяемая при этом энергия (теплота кристаллизации) составляет существенную долю от внутренней энергии кристалла, что определяет важную роль этих процессов. Универсальность типов катионных подрешеток дает основание полагать, что их образование – это начальная и наиболее энергоемкая стадия кристаллизации.

Предлагаемая трактовка кристаллических структур сульфидов существенно дополняет развиваемые Э. Маковицким с соавторами представления о них как о конгломератах из одно- и двумерных модулей (строительных блоков), организованных по типу высокосимметричных PbS, ZnS (сфалерит), CaF_2, SnS и т. п. [5]. Эти фрагменты действительно имеют место, но их взаимная ориентация в кристаллических структурах такова, что плотноупакованные атомные плоскости разных фрагментов образуют единые для всего кристалла системы кристаллографических плоскостей [3]. Об этом можно судить по присутствию интенсивных рентгеновских отражений на рентгенограммах в области $3.5 < d_{hkl} < 1.9$ Е ($25^\circ < 2\theta < 45^\circ$ для Cu-излучения).

Вероятно, что и сам процесс кристаллизации имеет 2 фазы: 1) упорядочение позиций атомов в объемах образующихся «строительных блоков» и 2) взаимное упорядочение ориентаций и позиций этих блоков с установлением дальнего порядка в пределах блоков когерентного рассеяния — так называемая «самосборка» (self-assembly) структур.

Литература

1. *Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.* et al. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. Eur. J. Mineral. 2008. 20. P. 7–46.

2. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Кристаллография минералов и законы атомного упорядочения. ЗРМО, 2013 (в печати)

3. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* // Кристаллографический анализ атомных структур — развитие «решеточной» кристаллографии Н. В. Белова. Кристаллография. 2011. 57, № 5. С. 735–739.

4. *Громилов С. А., Быкова Е. А., Борисов С. В.* Алгоритмы, программы и примеры анализа псевдотрансляционных подрешеток в кристаллических структурах. Кристаллография. 2011. 56. № 6. С. 1013–1018.

5. *Makovicky E., Topa D.* The crystal structure of sulfosalts with the boxwork architecture and their new representative, $Pb_{15-2x}Sb_{14+2x}S_{36}O_x$. Canad. Mineral. 2009. 47. P. 3–24.

Комбинация простых форм как алгебраическая полуструктура

Ю. Л. Войтеховский
ГИ КНЦ РАН, Апатиты; *woyt@geoksc.apatity.ru*

В каждом из 32 классов симметрии разрешён определённый набор простых форм. В данном классе теория допускает любое их сочетание. Различные простые формы одного класса связаны парагенетически, т. е. получены размножением плоскостей различного (частного и общего) положения элементами общей группы симметрии. Содержит ли идея комбинации простых форм другие смыслы? Какая алгебраическая система при этом реализуется? Этот аспект теории до сих пор не обсуждался.

Пусть A_i, A_j, A_k... — простые формы одного класса симметрии; i, j, k ... = 1, ..., n; где n — число простых форм в классе. Обозначим их комбинацию $A_i * A_j * A_k$*... Операцию * по традиции будем называть умножением. Определим полную совокупность комбинаций простых форм в классе: $\Sigma = \{A_i * A_j * A_k *...: \forall$ i, j, k ... = 1, ..., n$\}$. Каковы её свойства?

Будем считать комбинацию $A_i * A_j * A_k$*... однозначно определённой набором входящих в неё простых форм без морфологических или генетических смыслов: относительных площадей граней различных простых форм, последовательности их образования на кристалле и т. д. Тем самым определено, что Σ — группоид. При этом имеет место ассоциативность операции *: $(A_i * A_j) * A_k = A_i * (A_j * A_k)$, т. е. Σ — полугруппа.

Очевидно, что $A_i * A_j = A_j * A_i$ для любых i, j, т. е. Σ — коммутативная полугруппа. Из $A_i * A_j = A_i * A_k$ следует $A_j = A_k$. Аналогично, из $A_i * A_k = A_j * A_k$ следует $A_i = A_j$ — имеют место левое и правое сокращения, т. е. Σ — полугруппа с двусторонним сокращением.

Для любой простой формы выполнено: $A_i * A_i = A_i$ — такие элементы в алгебраических системах называются идемпотентами. Каждый элемент полугруппы Σ идемпотентен. По сути это означает, что каждая простая форма присутствует на кристалле в одном экземпляре.

Особую роль в Σ играет полная комбинация простых форм данного класса $\Pi = A_1 * A_2 * ... * A_n$. Для любой простой формы A_k выполнено: $A_k * \Pi = \Pi * A_k = \Pi$, т. е. Π — двусторонний нуль полугруппы Σ, а каждый её элемент — двусторонняя единица для Π.

Любое подмножество простых форм из полной совокупности $\{A_1 , A_2 , ... , A_n\}$ порождает полугруппу Σ°, являющуюся подполугруппой для У. В полугруппе Σ° есть свой двусторонний нуль Π° — полная комбинация образующих её простых форм. Каждый элемент из Σ° — двусторонняя единица для Π°. Но в полугруппе Σ нет единицы (т.е. такой простой формы, комбинация которой с любой другой ничего к последней не добавляет), которую, впрочем, можно доопределить внешним образом для полноты системы.

Итак, полная совокупность комбинаций простых форм данного класса симметрии образует коммутативную полугруппу, каждый элемент которой идемпотентен, с двусторонним сокращением и нулём, а также внешне присоединённой единицей. Эти свойства лежат на поверхности, но приводят к содержательному результату ввиду следующей теоремы: всякая коммутативная полугруппа идемпотентов изоморфна некоторой полугруппе, элементами которой являются подмножества некоторого множества, а действием — операция пересечения [1]. Искомую полугруппу, изоморфную полугруппе Σ, образуют её подмножества R_x всех элементов, делящихся на X, т. е. всех комбинаций простых форм, содержащих форму X.

Полугруппы этого вида играют в алгебре особую роль ввиду их связи с понятием частичной упорядоченности и теоремы: для каждой коммутативной полугруппы идемпотентов существует единственная сопряжённая с ней полуструктура. Нужен более глубокий анализ выявленной фундаментальной полугруппы и сопряжённой полуструктуры применительно к объектам минералогической кристаллографии.

Выявленная коммутативная полугруппа идемпотентов дана нам в виде комбинаций простых форм на природных кристаллах, что говорит о её «естественном» характере. Пока не ясно, что несут в себе выявленные полугруппы и полуструктуры для описания реальных кристаллов.

Ранее показано [2], что многообразия закрытых простых форм в каждом классе симметрии автодуальны и распадаются на два типа. Для замыкания многообразий 2-го типа требуются определённые комбинации простых форм, тем самым выделенные из всех теоретически разрешённых комбинаций. Пока не ясно, можно ли использовать процедуру дуального перехода (куб — октаэдр, бипирамида — комбинация одноименной призмы и пинакоида) для построения ещё более содержательной алгебраической системы, чем полугруппа Σ.

Литература

1. Ляпин Е. С. Полугруппы. М.: Физматгиз, 1960. С. 83—85.

2. Войтеховский Ю. Л. 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: Изд-во K & M, 2011. С. 60—73.

Равновесные формы кристаллов

О. К. Иванов

Уральский институт минерального сырья, Екатеринбург; *okivanov@gmail.com*

Проблема равновесных форм кристаллов одна из сложнейших и запутанных в кристаллографии. Основатель термодинамики Гиббс в 1878г и, независимо от него, П. Кюри в 1885 г., ввели понятие о «**равновесном кристалле**», как «***форме с минимальной поверхностной энергией из всех форм того же объема***». Наиболее распространено определение П.Кюри (Кузнецов, 1953): «*кристалл, находящийся в равновесии с раствором или расплавом, принимает такую огранку (форму) при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение*». Однако ни Гиббс, ни Кюри не указали, что же это за форма и как ее определить. Среди кристаллографов это понятие интенсивно обсуждалось (Вульф, Шубников, Странский, Каишев, Хонигман, Шефталь, Попов и Попова, Иванов и др.), причем предлагались как новые определения равновесности, так и предложения отказаться от этого термина, якобы ввиду отсутствия равновесности в природе. Даже сейчас, через 135 лет после возникновения термодинамики авторы сводок по термодинамической кристаллографии (Трейвус, Чернов и др.) не могут ответить на простейшие вопросы кристаллогенезиса: что такое равновесный кристалл, какова его форма и огранка, каковы причины изменения формы кристаллов и т. д.

Чтобы не впадать в схоластические споры с кристаллографическими термодинамистами, мы предлагаем, вслед за А.Г. Булахом (1974), введшим понятие «термодинамический компонент», вместо понятия «равновесный кристалл» ввести понятия «**термодинамически равновесный кристалл**» и «**кристаллографически равновесный, точнее близравновесный, кристалл**». Под термодинамически равновесным кристаллом понимается все, что высказано термодинамистами. Под **кристаллографически близравновесным кристаллом мы понимаем кристалл, образующийся в геологически близравновесных условиях, то есть при очень медленной кристаллизации при слабом пересыщении или слабом переохлаждении** (Иванов, 2012). Такое разделение понятий дает возможность кристаллографическим термодинамистам и дальше упражняться в своей области, а геологическим или минералогическим кристаллогенетикам эмпирически решать интересующие их вопросы методами своей науки.

Признаками кристаллографически равновесных форм кристаллов являются (Иванов, 2012):

1.Развитие на кристалле только гладких повторимых граней.

2. Развитие только статистически наиболее распространенных граней.

3.Присутствие предельно простых форм кристаллов.

4. Присутствие минимального числа простых граней.

5.Равенство кристаллографического и структурного удлинения кристаллов.

Кристаллографически близравновесные формы кристаллов могут быть эмпирически определены по совокупности изложенных выше признаков:

1. По геологически близравновесным условиям кристаллизации, определяемой по степени кристалличности и отсутствию зональности в минералах переменного состава (Иванов, 1986, 2012).

2. По тенденции изменения формы кристаллов, от пород, кристаллизовавшихся в неравновесных условиях (вулканиты) до пород, кристаллизовавшихся в близравновесных условиях кристаллизации (плутониты) (Иванов, 1986).

3. По экспериментальной кристаллизации в близравновесных условиях.

4. По синтезу кристаллов в разных физико-химических условиях, позволяющих уловить разную степень равновесности полученных кристаллов и экстраполировать ее на близравновесный кристалл (метод Шубникова).

5. По изменению облика, габитуса и огранки кристаллов, позволяющим выделять среди них наиболее близравновесные кристаллы, по указанным выше признакам.

6. Методом многократного растворения–роста кристаллов, позволяющим получить равновесную форму кристалла (метод Шубникова-Шаскольской).

Практически установление близравновесных форм кристаллов производилось по-разному. Для минералов, кристаллизовавшихся в широком спектре равновесных-неравновесных условий на диаграмму изменения их удлинений в зависимости от степени неравновесности, выносились чертежи реальных кристаллов и, таким образом, устанавливались форма, габитус и огранка близравновесных кристаллов. Для минералов с менее широким спектром условий кристаллизации (рутил, турмалин и др.) устанавливалась тенденция изменения габитуса и огранки, а близравновесная форма экстраполировалась на основании этих данных. Для минералов, кристаллизовавшихся в узком генетическом спектре условий, близравновесная форма кристаллов устанавливалась по близости соотношений кристаллографического и структурного удлинений.

В тетрагональной сингонии рассмотрены циркон, торит, рутил, касситерит, ксенотим, анатаз и ильменорутил, относящиеся к дитетрагонально-дипирамидальному (голоэдрическому) и дипирамидальному классам симметрии. Однако детальное изучение эволюции кристаллов в зависимости от условий кристаллизации было возможно лишь для циркона (Иванов, 2012). На полученные ранее диаграммы зависимости удлинения кристаллов циркона от условий кристаллизации выносились чертежи кристаллов, соответствующих этому удлинению и, таким образом, определялось направление изменения габитуса и огранки в сторону равновесной кристаллизации. При этом установлено следующее:

1. Все рассмотренные кристаллы этой сингонии при близравновесной кристаллизации имеют форму тетрагональных дипирамид или стремятся к ней. С увеличением степени равновесности кристаллизации, грани призмы уменьшаются до полного исчезновения.

2. Все вариации удлинений идут по оси *c*.

3. Развитие уплощенных форм кристаллов апофиллита может быть объяснено его слоистой структурой и возможностью влияния адсорбционных примесей.

В **ромбоэдрической сингонии** рассмотрены кристаллы тригонально-скаленоэдрического класса симметрии — кальцит, магнезит, корунд и гематит, тригонально-трапецоэдрического — низкотемпературный β-кварц, дитригонально-пирамидального — турмалин и ромбоэдрического класса — доломит, ильменит и фенакит. Детальное изучение эволюции формы кристаллов от условий кристаллизации было возможно провести только для β-кварца (Иванов, Кайнов, 2011). Установлено следующее:

1. Близравновесные формы кристаллов ромбоэдрической сингонии имеют форму ромбоэдров.

2. Для многих минералов разброс удлинений колеблется в обе стороны от вычисленного по параметрам ячейки.

3. Удлинение и уплощение кристаллов всегда идет по оси *c*.

4. Отклонение от статистических закономерностей в виде уплощенных форм кристаллов ромбоэдрической сингонии (кальцит, гематит, корунд, ильменит), может быть объяснено влиянием адсорбционных процессов.

В гексагональной сингонии рассмотрены кристаллы гексагонально-трапецоэдрического (энантиоморфного) — высокотемпературный α-кварц и дигексагонально-дипирамидального класса симметрии — берилл, пирротин, молибденит, апатит и нефелин . Из них для кварца и апатитов установлены тенденции изменения формы в зависимости от условий кристаллизации (Иванов, 2012; Иванов, Кайнов, 2011). Из рассмотрения следует:

1. Близравновесными формами являются или ожидаются гексагональные дипирамиды с удлинением близким к удлинению э. я.

2. Удлинение и уплощение кристаллов гексагональной сингонии идет по оси *c*.

3. Отклонения от ожидаемой формы близравновесных кристаллов в виде уплощенных разностей (берилл, апатит, молибденит), возможно, обусловлены влиянием адсорбционных процессов.

В **ромбической сингонии** рассмотрены кристаллы ромбо-дипирамидального класса симметрии — оливин, топаз, эпсомит, барит и колумбит. Более или менее детально изучена эволюция кристаллов группы оливина. Из рассмотрения следует:

1. Близравновесными формами кристаллов являются ромбические дипирамиды с удлинением близким к удлинению э. я.

2. Удлинение и уплощение кристаллов ромбической сингонии идет преимущественно по оси *c,* но также *a* и *в*.

3. Близравновесные кристаллы сложены двумя простыми формами.

В моноклинной сингонии рассмотрены кристаллы призматического класса симметрии — клинопироксены, клиноамфиболы, биотит и ортоклаз, для которых имеются примеры близравновесной и неравновесной кристаллизации. Из рассмотрения следует:

1. Удлинение и уплощение кристаллов моноклинной сингонии идет по осям *c, в* и *a*.

2. Близравновесными формами кристаллов являются моноклинные дипирамиды с удлинененим близким к удлинению э.я. и с развитием грани призмы.

3. Отклонения от ожидаемой формы близравновесных кристаллов в виде таблитчатых и пластинчатых кристаллов для минералов группы слюд и хлоритов, возможно, обусловлены адсорбционными процессами.

В триклинной сингонии рассмотрены минералы пинакоидального класса — альбит, анортит, родонит и аксинит. Из анализа эволюции формы их кристаллов следует:

1. Близравновесными формами являются кристаллы с удлинением близким к удлинению э.я. и с развитием граней моноэдра, диэдра и призмы.

2. Удлинение и уплощение кристаллов триклинной сингонии может идти по всем осям.

3. Количество простых форм близравновесных кристаллов может достигать четырех.

Общие выводы. С разной степенью детальности изучено 35 минералов и групп минералов всех сингоний и всех главных кристаллохимических групп. Проверка по суммированным нами критериям, среди которых ведущий — это геологический показала:

1. Кристаллографически (геологически) близравновесные формы кристаллов различны для разных групп сингоний: для средних сингоний они

имеют форму дипирамид (для тетрагональной — тетрагональных, для гексагональных — гексагональных, для ромбоэдрической — ромбоэдров); для низших сингоний форма близравновесных кристаллов более сложная — для ромбической это ромбические дипирамиды, для моноклинной — это сочетание моноэдров и призм, для триклинной сочетание моноэдров, диэдра и призм.

2. Чем сложнее кристаллическая структура минерала, тем больше простых форм участвует в образовании близравновесных кристаллов. Это одна в высшей сингонии, одна в средних, две в ромбической, три в моноклинной и до четырех в триклинной.

3. Виды или классы симметрии не влияют на форму близравновесных кристаллов и проявляются только при неравновесной кристаллизации. Все близравновесные формы кристаллов средних сингоний относятся к дипирамидальному виду симметрии.

4. Развитие уплощенных кристаллов у кальцита, апатита, берилла и слоистых силикатов, по-видимому, обусловлено влиянием адсорбционных процессов, препятствующих нормальному росту кристалла.

Анализ последних данных установления формы равновесных кристаллов методом РВС, термодинамическими и вычислительными методами. Впервые определение формы равновесного кристалла кубической сингонии предложил Вульф в 1895 г., однако, по нашим критериям этот кристалл не может быть равновесным, так как состоит из двух простых форм октаэдра и куба. Несколько равновесных кристаллов кубической и ромбической сингонии установили Пердок и Хартман. Эти кристаллы представлены кубом, октаэдром и ромбоэдром. Эти формы не противоречат формам, выделяемым по нашим критериям.

Для кристаллов низших сингоний на основе теории периодических связанных цепочек Харкера и Пердока Уонсдреггом (1983) рассмотрены теоретические модели для точечных электростатических зарядов, объясняющие преимущественное образование определенных гранных форм на кристаллах моноклинного калишпата, исходя из кристаллической структуры высокого санидина. Теоретические равновесные формы кристаллов высокого санидина по пяти разным моделям изображены на фиг. 50 в сводке Минералы (2003). Проверка по нашим критериям показала, что по простоте огранки и количеству простых форм наиболее близок к близравновесным кристалл, рассчитанный на основании модели Поваренных. Однако и он имеет излишнюю грань {021} (фиг. 50г, Минералы, 2003). По соотношению кристаллографических и структурных параметров, рассчитанных по удлинению по оси с, все теоретически равновесные кристаллы существенно отклоняются от отношений, рассчитанных по параметрам элементарной ячейки. Весьма интересен последний по времени теоретический расчет Н. Н. Еремина (2011) равновесных кристаллов хризоберилла с использованием энергетических представлений, метода атомистического моделирования и квантовомеханического подхода по программе METABISE, при визуализации кристалла по программе WinSHAPE. Габитусный ряд хризоберилла по автору: {010}-{110}-{120}-{101}-{021}-{111}-{001}-{121}-{130}-{011}. Однако такой теоретически равновесный кристалл хризоберилла, оказался стандартным кристаллом хризоберилла, ничем не отличающимся от обычных неравновесных кристаллов из флогопититов Изумрудных копей, а также приведенного у Дэна (1937). По габитусу и обилию простых форм кристалл не удовлетворяет критериям равновесности. Проверка по соотношению кристаллографических и структурных параметров, показала, что близравновесные кристаллы хризоберилла должны иметь форму ромбической дипирамиды и быть сложены гранями {111} без граней призмы, вытянуты по оси *с* с удлинением 0.8, а по оси *в* 1.9. Таким образом, рассчитанный кристалл хризоберилла отнюдь не является равновесным.

Следовательно, предложенные термодинамические и математические методы расчета, в отличие от экспериментальных и геологических, пока не дают возможности определять равновесные и близравновесные форм кристаллов.

Благодарности. Автор выражает признательность к. г-м. н В. И. Кайнову за многочисленные советы и замечания, а также В. П. Шатрову за возможность пользоваться литературой в библиотеке ИГиГ УрО РАН.

Полностью статья будет опубликована в Уральском геологическом журнале в 2013 г.

Литература

Еремин Н. Н. Предсказания равновесной огранки кристалла. Возможности современных теоретических подходов// neremin@mail.ru> www/ises.su/2011/p...

Иванов О. К. Оценка степени равновесности-неравновесности при магматическом минералообразовании // Уральская минералогическая школа - 2009. Матер. Всерос. Научн. конф. Екатеринбург, 2009. С. 105–109.

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

Иванов О. К. Параметры идеального кристалла // Минералогические перспективы. Мат-лы к Межд. минерал. семинару. Сыктывкар17–20 мая 2011г. Сыктывкар, 2011. С.47–49.

Иванов О. К. Циркон: зависимость облика кристаллов от состава материнских пород, связанных с ним свойств и условий кристаллизации// Урал. геол.

ж.,2012. №1 (85). С. 21–47.

Иванов О. К. Элементарные, идеальные и реальные (равновесные и неравновесные) кристаллы. Типизация// Урал. геол. ж. 2012. № 4 (88). С. 43–47.

Иванов О. К. Кристаллогенетический закон Ниггли — Костова — эмпирическая проверка// Урал. геол. ж., 2012, № 2 (92). С.41–48.

Иванов О. К. Геологические методы определения равновесных форм кристаллов // Урал. геол. ж., 2012, № 6 (90). С. 39 — 48.

Иванов О. К., Кайнов В.И. Зависимость облика кристаллов α- и β-кварца от условий кристаллизации// Урал. геол. ж. 2011. №4(82). С.15 — 30.

Морфология кристаллов самородной меди как индикатор условий ее образования

И. В. Квасница

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина; *ikvasnytsya@gmail.com*

Многочисленные идиоморфные и ксеноморфные выделения самородной меди установлены в различных по составу и возрасту минеральных комплексах Украины [1]. Главные из них: вендские вулканиты Волыни (Волыно-Подольская плита), гипергенные образования по докембрийским ультраосновным породам Украинского щита (Днестровско-Бугский мегаблок) и докембрийские карбонатные породы Украинского щита (Волынский мегаблок). В рудопроявлениях двух первых геологических структур встречается много кристаллов, а в карбонатных породах Волынского мегаблока доминируют ксеномофные выделения самородной меди. Размеры кристаллов меди редко превышают 0.5–1.0 мм. Характерно кристаллографическое разнообразие таких мелких многогранников. Заметной является тенденция зависимости формы кристаллов от места образования (прожилки в базальтах, зоны окисления ультрабазитов) [2] и, соответственно особенностей среды и температуры кристаллизации (рис. 1).

Для самородной меди из зон окисления рудопроявлений Днестровско-Бугского мегаблока характерны простая морфология кристаллов, их простые и сложные двойники, а также дендритные образования. Тогда как для самородной меди из базальтов волынских рудопроявлений свойственно разнообразие форм кристаллов и их двойников.

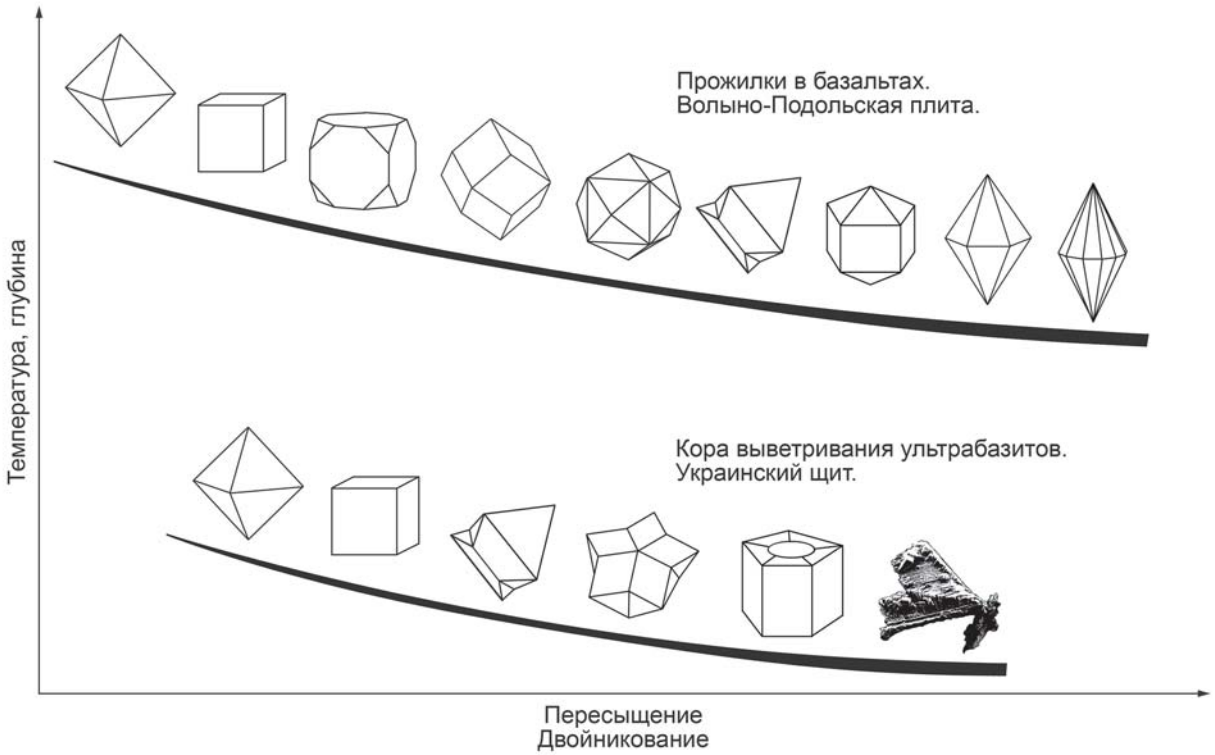


Рис. 1. Тенденция зависимости кристалломорфологии самородной меди из рудопроявлений Украины от глубины образования руд

Среди самородной меди из рудопроявлений Украинского щита распространены простые и циклические двойники кубов и октаэдров по (111). Среди циклических двойников попадаются тройники, четверники и пятерники. В зонах окисления достаточно часто сложные двойники сопровождаются дендритными формами. Но особенно разнообразны по форме двойники самородной меди из волынских рудопроявлений: простые двойники октаэдров, кубов, октаэдро-кубов, ромбододекаэдров и тетрагексаэдров по (111) (рис. 2) и пятерники октаэдро-кубов, ромбододекаэдров и тетрагексаэдров по (111) (рис. 3). Последние встречаются наиболее часто. По данным гониометрических исследований тетрагексаэдр пятерников является простой формой наиболее близкой к {650}.

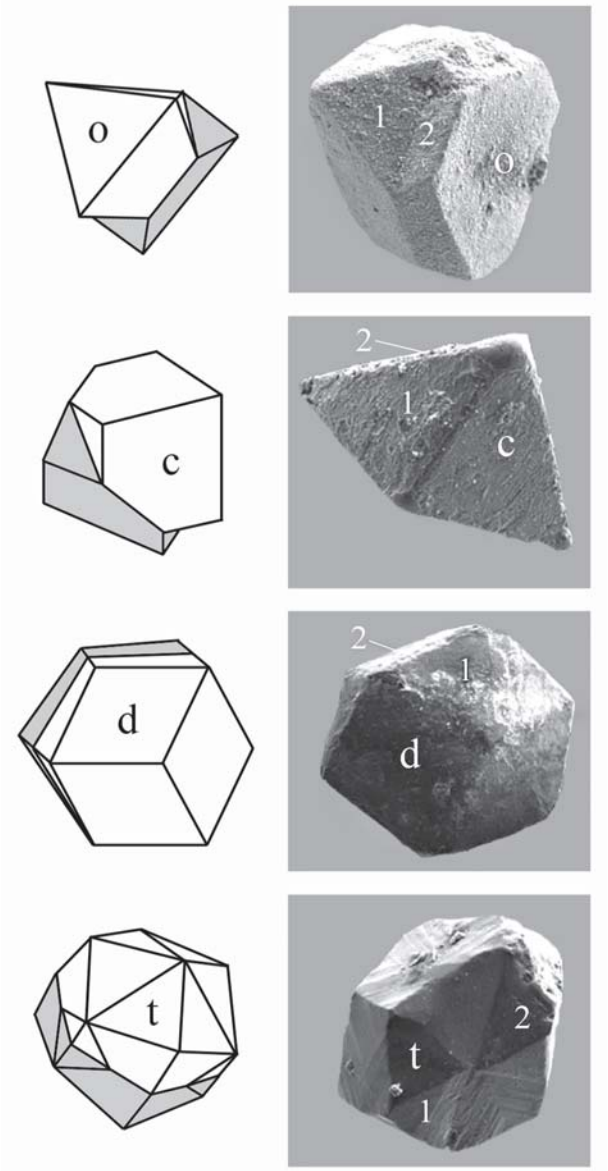


Рис. 2. Двойники кристаллов самородной меди по (111) из вендских вулканитов Волыни: октаэдров, кубов, ромбододекаэдров и тетрагексаэдров (обозначения форм: o — октаэдр, c — куб, d — ромбододекаэдр, t — тетрагексаэдр). Слева показаны идеализированные изображения, справа — реальные кристаллы

Результаты морфологических исследований позволяют утверждать, что основным способом образования кристаллов самородной меди из рудопроявлений Украины является их свободная кристаллизация, при этом благоприятные условия для рос-

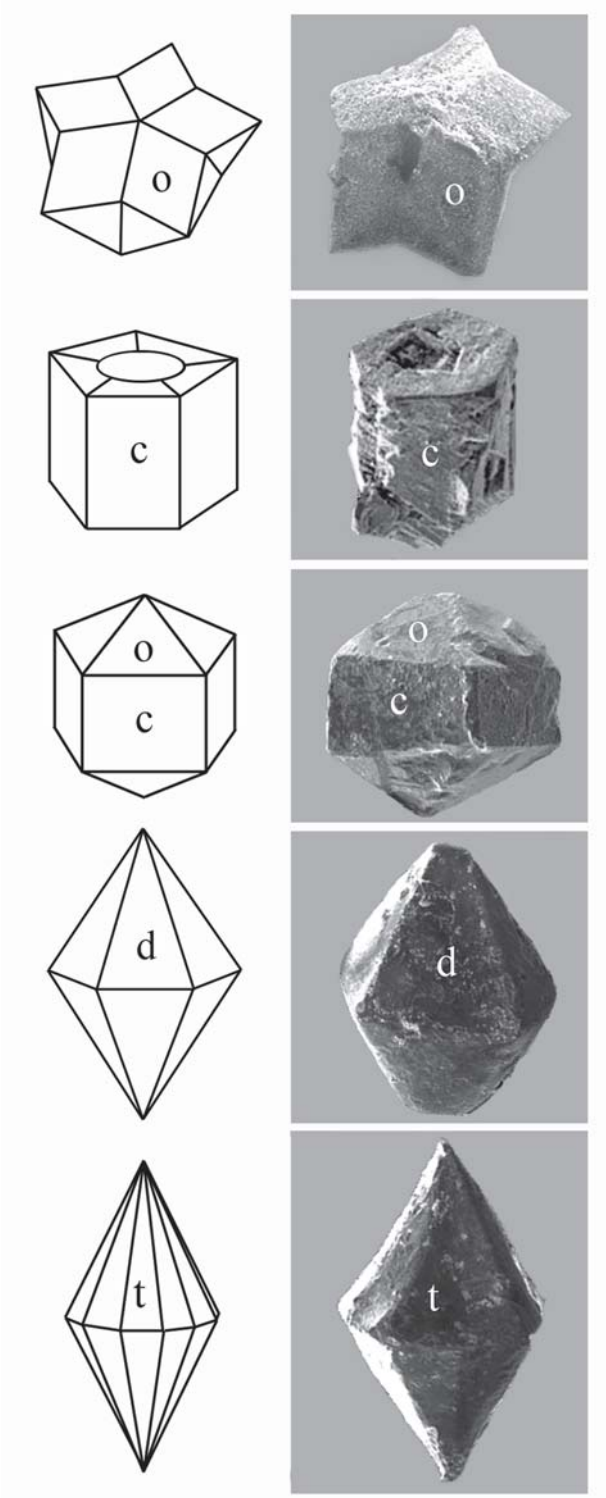


Рис. 3. Пятерники самородной меди по (111) из вендских вулканитов Волыни и кор выветривания докембрийских пород Украинского шита: октаэдров, кубов, октаэдро-кубов, ромбододекаэдров и тетрагексаэдров (обозначения форм такие же как и на рис. 2). Слева показаны идеализированные изображения, справа — реальные кристаллы

та многогранников возникают также в условиях гипергенной кристаллизации.

Поскольку форма большинства выделений самородной меди из рудопроявлений Украины определяется внешними факторами, а именно средой кристаллизации, то для гипогенной и метаморфогенной меди характерна ксеноморфная форма выделений, для гипергенной — идиоморфная. Однако независимо от генетического типа меди, в трещинах, пустотах и в другой легко проницаемой среде имел место свободный рост ее очень мелких кристаллов — совершенных многогранников меди, как, например, в базальтах Волыни. При кристаллизации в этих породах образуется широкий спектр габитусных типов многогранников меди с преобладанием ромбододекаэдра, тетрагексаэдров и их комбинаций. При кристаллизации в зонах окисления ультраосновных пород Днестровско-Бугского мегаблока (Ждановская и Чемерпильская интрузии), вероятно, с пересыщенных вязких растворов вырастают кубы, октаэдры, их комбинации и дендриты. При метаморфогенной кристаллизации в карбонатных породах Волынского мегаблока (рудопроявление Курчицы) многогранники меди почти не встречаются. Формирование выделений меди путем замещения или перекристаллизации наблюдаются очень редко, это касается преимущественно взаимных отношений самородной меди, халькозина, куприта и тенорита в зонах окисления.

Доминирующим механизмом формирования кристаллов самородной меди из рудопроявлений Украины, особенно в базальтах Волыно-Подольской плиты, является тангенциальный рост плоскостями (100), реже — (111), и только при росте из пересыщенной среды в зонах окисления появляются кристаллы с микроблоковым механизмом роста.

Исходя из структуры самородной меди, наиболее распространенной и габитусной формой роста ее кристаллов должен быть куб или октаэдр, затем — ромбододекаэдр и структурно важные тетрагексаэдры. Однако статистические данные развития простых форм, например, на кристаллах изученной волынской меди, свидетельствуют о принадлежности куба и октаэдра к менее распространенным формам, а доминирующими являются ромбододекаэдр и тетрагексаэдры, которые близки к ромбододекаэдру по геометрическим константам. Ромбододекаэдр и тетрагексаэдры часто являются пассивными формами роста, которые возникают за счет вырождения куба при высоких скоростях роста его граней. Об этом свидетельствует наличие комбинационной штриховки на поверхностях граней тетрагексаэдров и ромбододекаэдра, ориентированной параллельно ребрам куба.

Для природных кристаллов важным фактором влияния на эволюцию габитусных форм являются примеси. Однако, изученная медь — чрезвычайно чистый минерал. Кристаллы меди в большинстве случаев содержат лишь незначительные примеси Fe, Ag, иногда Au. Поэтому причину изменения габитусных форм следует искать в особенностях состава медных растворов и температуры кристаллизации меди. То есть, отклонения (эволюция) огранки кристаллов меди от наиболее структурно важных форм {100}, {110}, {111} в сторону менее важных {hk0}, {hkk}, {hkl} указывает на существенное влияние взаимодействия растворов и растущих многогранников меди. К тому же кубический габитус кристаллов меди чаще всего является результатом роста из сильно пересыщенных растворов (как это характерно для дендритов из рудопроявления Ждановка), поскольку только в таких условиях появляются формы с небольшим количеством граней, растущих медленнее.

Литература

1. *Квасница И. В., Павлишин В. И., Косовский Я. О.* Самородная медь Украины: Геологическая позиция, минералогия и кристаллогенезис. К.:Логос, 2009. 170с.

2. *Квасница В. Н., Квасница И. В.* Очерк по минералогической кристаллографии самородных металлов Украины // Минерал. журнал, 2012. Т. 34, № 4. С. 15–24.

Структурно-химическая эволюция минералообразования в зонах окисления рудных месторождений (на примере сульфатов железа)

С. В. Кривовичев

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

Одним из основных направлений развития теоретической минералогии в работах Н. П. Юшкина была разработка теории минеральной эволюции как на глобальном, так и на локальном уровнях [1]. При этом одной из важных задач Н. П. Юшкин считал формулировку *количественных* критериев минеральной эволюции, которые позволяли бы прослеживать изменение состава, структуры и кристалломорфологии минерального вещества в процессе развития геохимических систем. В настоящей статье теоретико-информационные оценки сложности кристаллических структур минералов, предложенные в работах [2–5], используются для исследования структурно-химической эволюции минералообразования в зонах окисления рудных месторождений на примере сульфатов железа.

Минералообразованию в зонах окисления рудных месторождений посвящено большое количество исследований российских и зарубежных ученых [6, 7]. Основной особенностью кристаллохимии сульфатов железа является образование ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} октаэдрических комплексов, которые могут полимеризоваться с тетраэдрами SO_4, образуя сложные анионные радикалы, которые и являются основой кристаллических структур соответствующих минералов. Важной характеристикой окта-тетраэдрического радикала является его размерность, которая определяется как число измерений, в которых данный радикал имеет бесконечную протяженность. Различают следующие значения размерности: 0 (островные комплексы), 1 (цепочки или ленты), 2 (слои), 3 (каркасы). На рисунке 1 размерность радикала увеличивается по вертикали (см. англоязычный термин dimensionality).

Обобщение экспериментальных и полевых наблюдений позволяет произвести некоторую интерпретацию процессов минералообразования, происходящих при окислении пирита и завершающихся образованием «лимонита» — гидроокислов железа в «железной шляпе», представленных, главным образом, гетитом. Первым минералом, образующимся при окислении пирита, является семиводный сульфат двухвалентного железа — мелантерит, в структуре которого имеют место изолированные друг от друга октаэдры $[Fe^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$ и тетраэдры $(SO_4)^{2-}$. В структуре эти комплексы связаны исключительно системой водородных связей, в которой участвует также и еще одна молекула воды. Дальнейший процесс минералообразования происходит в направлении уменьшения величины n в минералах с общей химической формулой $Fe^{2+}(SO_4)(H_2O)_n$. Мелантерит (n = 7) переходит в сидеротил (n = 5) или розенит (n = 4). В структуре сидеротила октаэдры $(Fe^{2+}O_6)^{2+}$ и тетраэдры $(SO_4)^{2-}$ связаны друг с другом в бесконечные цепочки, тогда как в структуре розенита имеют место кольцевые комплексы, представляющие собой четверное кольцо, в котором чередуются координационные полиэдры железа и серы. Заметим, что известен также переход сидеротила в розенит. Последним в ряду минералов с общей формулой $Fe^{2+}(SO_4)(H_2O)_n$ является ссомольнокит, в структуре которого октаэдры $[Fe^{2+}O_4(H_2O)_2]^{2+}$, связываясь друг с другом через общие молекулы воды, образуют бесконечные цепочки. В свою очередь цепочки объединяются через тетраэдры $(SO_4)^{2-}$ в трехмерный окта-тетраэдрический каркас.

Следующей ступенью в изменении фазового состава сульфатов железа является окисление иона Fe^{2+} до состояния Fe^{3+}. При этом происходит дезинтеграция окта-тетраэдрического каркаса ссомольнокита, которое протекает через промежуточную стадию образования копиапита. В структуре этого минерала еще сохраняются связи Fe-O-Fe в виде октаэдрических димеров, связанных между собой сульфатными тетраэдрами. В результате процессов дегидратации и окисления копиапит переходит в ремерит, в котором отсутствуют межоктаэдрические связи и имеют место изолированные комплексы $[Fe^{3+}O_4(H_2O)_2]^{3+}$ и линейные группировки $[FeO_4(SO_4)_2]$. В процессе дальнейшего окисления ремерит переходит в квенстедтит, первую фазу в ряду минералов с общей формулой $Fe^{3+}_2(SO_4)_3(H_2O)_m$. Для квенстедтита m = 10; в его структуре имеют место комплексы $[Fe^{3+}(H_2O)_4(SO_4)_2]$ – такие же, как в ремерите и, наряду с ними, также комплексы $[Fe^{3+}(H_2O)_5(SO_4)]$. Понижение значения m до 9 приводит к образованию кокимбита с характерными девятиядерными островными комплексами. При дальнейшем снижении m до 7 образуются слои $[Fe^{3+}_2(H_2O)_6(SO_4)_3]$ в кристаллической структуре корнелита. В этих слоях каждый октаэдр связан с тремя тетраэдрами, тогда как каждый тетраэдр связан с двумя октаэдрами. Корнелит преобразуется в ромбоклаз – также минерал со слоистой

структурой, в котором, однако, каждый октаэдр связан уже с четырьмя тетраэдрами, тогда как каждый тетраэдр по-прежнему 2-связен. Таким образом, при переходе от корнелита к ромбоклазу налицо увеличение степени конденсации окта-тетраэдрического слоя. Согласно полевым наблюдениям, ромбоклаз может замещаться кокимбитом (процесс регидратации, отражающий всегда присутствующие в зонах окисления флуктуации влажности и температуры) или вольтаитом. Переход ромбоклаз-вольтаит состоит в существенной дегидратации, что приводит к образованию сложной каркасной структуры. Реверсивный процесс гидратации приводит к разрушению вольтаита с образованием билинита и других минералов группы галотрихита. В свою очередь, кокимбит может быть замещен и копиапитом, тогда как последний при соответствующих условиях превращается в парабутлерит. В структуре парабутлерита – так же, как и в ссомольноките, железокислородные октаэдры связаны вершинами в бесконечные цепочки. При дальнейшей эволюции парабутлерит превращается в ярозит, а ярозит – в гетит, чем завершается цепочка превращений минералов в ряду пирит – гетит. Описанные выше преобразования минералов отражают высокую сложность процессов окисления – дегидратации-гидратации минералов, которая приводит к существенной неоднозначности фазовых переходов и возможности реверсивных реакций. В связи с этим, по всей видимости, последовательность минералообразования сульфатов железа в зонах окисления глубоко индивидуальна и зависит от целого ряда природных и термодинамических факторов. Вместе с тем, представляется возможным выстроить некую единую (достаточно условную) цепочку превращений, которая отвечает общим особенностям реакций в зонах окисления сульфидных руд и экспериментальным лабораторным исследованиям:

Пирит → мелантерит → сидеротил → розенит → ссомольнокит → копиапит → ремерит → квенстедтит → кокимбит → корнелит → ромбоклаз → вольтаит → билинит → парабутлерит → ярозит → гетит.

Для количественной оценки структурно-химической эволюции в рамках этой последовательности минералов можно использовать расчет количества информации кристаллической структуры по Шэннону [2–5]. В рамках этого подхода сложность структуры определяется количеством информации, содержащейся в ее приведенной элементарной ячейке (или фактор-графе). Это количество информации рассчитывается по следующей формуле:

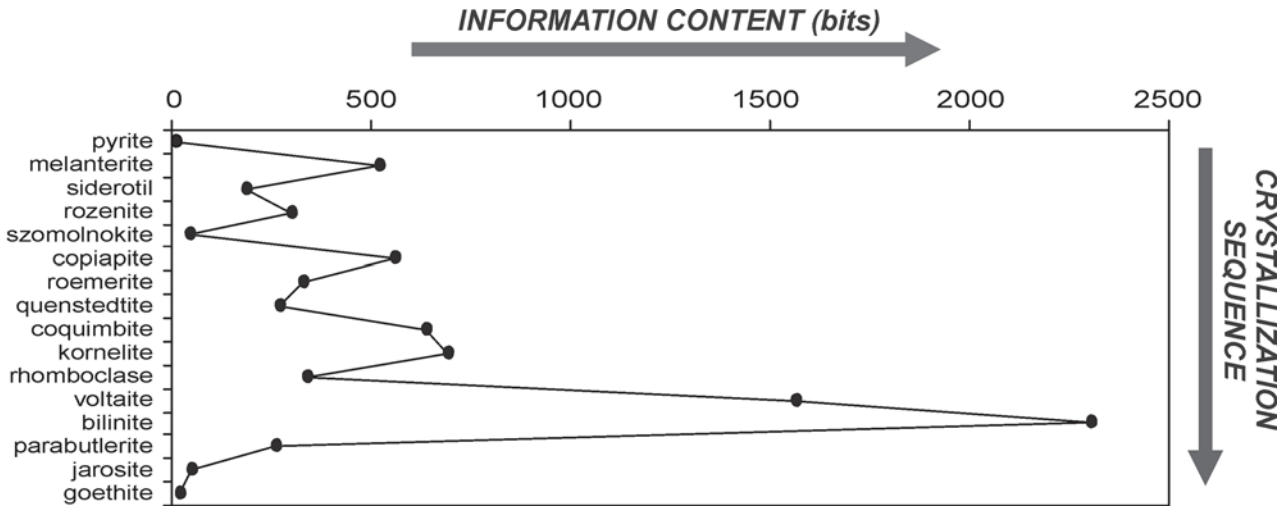
$$I_G = -\nu \Sigma\, p_i \log_2 p_i \qquad \text{(бит)},$$

где ν – количество атомов в приведенной элементарной ячейке, а

$$p_i = m_i/\nu$$

есть вероятность принадлежности произвольно выбранного атома к i-й правильной системе точек (кристаллографической орбите). Подобные расчеты сложности (количества информации) были проведены для всех сульфатов железа, упомянутых выше.

На рисунке изображено изменение количества информации (структурной сложности) фаз, возникающих и сменяющих друг друга в процессах окисления сульфидных месторождений. На наш взгляд, наиболее удивительным свойством является осциллирующий характер поведения структурной информации, имеющий тенденцию к увеличению, достигающий пика на конечных стадиях процесса и затем сходящий на нет. По всей видимости, подобное развитие структурной сложности параллельно процессам высвобождения энергии при окислении пирита (первый пик – образование мелантерита), снижение сложности при дегидратации, завершающееся образованием сравнительно простой структуры ссомольнокита.



Осцилляционный характер изменения количества структурной информации в процессе последовательной кристаллизации сульфатов железа в зонах окисления сульфидных месторождений.

Следующий пик информации вызван окислением двухвалентного железа до трехвалентного состояния и соответствующим переходом части энергии в информацию, с последующим усложнением процесса, в котором переплетаются реакции окисления-восстановления, дегидратации-регидратации и конденсации катионных комплексов.

В целом можно констатировать, что в процессе окисления пирита возникают и последовательно сменяют друга друга сложные парагенетические ассоциации, в которых изменение структурной сложности (количества структурной информации) имеет осциллирующий характер. Система достигает пика сложности в образовании билинита и других минералов группы галотрихита, после чего возвращается в сравнительно простое состояние в момент образования гетита (железной шляпы). Осцилляции сложности могут быть связаны с экзотермическими реакциями окисления-восстановления, гидратации-дегидратации и связанными с ними реакциями конденсации структурных мотивов, в результате которых часть энергии переходит в информацию согласно принципу Р. Ландауэра.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Кадры» (согл. 8313) и РФФИ (13-05-00928).

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Эволюционные представления в современной минералогии // Записки ВМО, 1982, Т. 116, № 4. С. 432–442.

2. *Krivovichev S. V.* Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // Acta Crystallogr., 2012, Vol. A68, P. 393–398.

3. *Krivovichev S. V.* Information-based measures of structural complexity: Application to fluorite-related structures // Structural Chemistry, 2012, Vol. 23, No. 4, P. 1045–1052.

4. *Krivovichev S. V.* Structural and topological complexity of zeolites: An information-theoretic analysis // Micropor. Mesopor. Mater., 2013, Vol. 171, P. 223–229.

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

6. *Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К.* Сульфаты Урала. Распространенность, кристаллохимия, генезис. СПб, Наука, 2007.

7. *Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K.* Sulfate Minerals — Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, Vol. 40.

О вычислении размерной зависимости теплоты фазового перехода кристалл-жидкость

М. Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Даг. НЦ РАН, Махачкала; *mahmag4@mail.ru*

Как известно [1, 2] при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или нанокапли) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) в ней изменяются. При уменьшении числа атомов (N) в наночастице уменьшаются как температура плавления (T_m), так и температура начала кристаллизации ($T_N < T_m$), уменьшается скачок удельной (на атом) энтропии (Δs) и величина: $\Delta h = T_m \Delta s$ — удельная скрытая теплота ФПК-Ж. Причем нормированная зависимость: $\Delta s^* = \Delta s(N)/\Delta s(\infty)$ уменьшается при уменьшении N намного заметнее, чем уменьшаются функции: $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$ и $T_N^* = T_N(N)/T_N(\infty)$. Поэтому функция $\Delta h^* = \Delta h(N)/\Delta h(\infty)$ уменьшается заметнее, чем зависимость $\Delta s^*(N)$, а при некотором значении числа атомов (N_0) обе эти функции становятся равными нулю: $\Delta s^*(N_0) = \Delta h^*(N_0) = 0$.

Как было показано в [2], в наночастице такого размера исчезает скачок удельного объема ФПК-Ж: $\Delta v(N_0) = 0$, достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий: $\sigma(s) = \sigma(l)$, и исчезает гистерезис ФПК-Ж: $T_N(N_0) = T_m(N_0) > 0$ K.

Таким образом, при $N \leq N_0$ различие фаз исчезает и ФПК-Ж здесь уже невозможен, ибо для такого кластера термодинамическое понятие фазы уже не применимо. Например, для нано-меди, имеющей гране центрированную кубическую (ГЦК) структуру, было получено:

— методом экстраполяции на ноль функций $\Delta s^*(N)$ и $\Delta h^*(N)$: $N_0 = 54$ [2];

— по пересечению функций $T_N(N)$ и $T_m(N)$: $N_0 = 49 \div 309$ [2]; $N_0 = 125 \div 135$ [3]; $N_0 = 65 \div 80$ [4].

Но если в работах [3, 4] использовались численные методы молекулярной динамики и Монте-Карло, то в [2] эти оценки были получены на основе аналитической модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель) [5, гл. 6]. Это позволило нам изучить изменение данных зависимостей не только при изоморфном (при одинаковой форме поверхности) уменьшении N, но и при изомерном (при постоянном N) изменении формы нанокристалла. Как было показано в [2], чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетичес-

ки устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина N_0, и тем заметнее убывают при $N \to N_0$ как функции $T_m(N)^*$ и $T_N(N)^*$, так и скачки свойств при ФПК-Ж: Δs^*, Δh^*, Δv^* и $\Delta\sigma^*$.

Как было показано в [1–3], для функций $T_m(N^{-1/3})$ и $T_N(N^{-1/3})$ с хорошей точностью можно использовать линейные зависимости вида:

$$T_m = A_m - B_m \cdot N^{-1/3},\ T_N = A_N - B_N \cdot N^{-1/3}. \quad (1)$$

Используя данные, полученные в [3, 4], были определены значения коэффициентов в линейных зависимостях (1) как для температуры плавления (первая строка), так и для температуры кристаллизации наночастиц меди, золота и алюминия, которые представлены в таблице. Отметим, что все эти вещества в твердой фазе имеют ГЦК структуру.

Исходя из этих коэффициентов, можно вычислить следующие параметры: $T_N(N=\infty)$ — температура начала кристаллизации для массивного кристалла, N_0 — число атомов в кластере, при котором пересекаются зависимости (1) для температур плавления и кристаллизации, отношение температуры начала кристаллизации к температуре плавления массивного кристалла, T_{min} — минимальная температура, где исчезает ФПК-Ж:

$$T_N(\infty) = \lim_{N^{-1/3}\to 0} T_N(N^{-1/3}) = A_N,$$

$$N_0 = \left(\frac{B_m - B_N}{A_m - A_N}\right)^3; \quad (2)$$

$$\frac{T_N(\infty)}{T_m(\infty)} = \frac{A_N}{A_m},$$

$$T_{\min} = T_m(N_0^{-1/3}) = T_N(N_0^{-1/3}). \quad (3)$$

Из табл. 1 видно, что рассчитанные таким образом значения N_0 и $T_N(\infty)/T_m(\infty)$ хорошо согласуются с оценками, известными из работ [3–7], что указывает на корректность метода.

Используя полученные зависимости можно рассчитать размерную зависимость скрытой теплоты ФПК-Ж: $\Delta h(N)$. Как было показано в [2], для нормированной размерной зависимости $\Delta h(N)$ можно использовать выражение:

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N)}{\Delta h(\infty)} = T_m^* \left\{1 - \left(\frac{3}{2}\right)\frac{k_b}{\Delta s_m}\left[\frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_N^*} - \ln\left(\frac{T_m^*}{T_N^*}\right)\right]\right\}, \quad (4)$$

где k_b — постоянная Больцмана, $\Delta h(\infty)$ и $\Delta s_m = \Delta h(\infty)/T_m(\infty)$ — скрытая теплота ФПК-Ж и скачок удельной энтропии при ФПК-Ж в макрокристалле:

$\Delta s_m / k_b = 1.155$ — для Cu [1], 1.128 — для Au [8], 1.39 — для Al [8].

Для нормированных зависимостей температур плавления и начала кристаллизации можно, в соответствии с (1), принять следующие выражения:

$$T_m^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{B_m}{A_m} N^{-1/3},$$

$$T_N^* = \frac{T_N(N)}{T_N(\infty)} = 1 - \frac{B_N}{A_N} N^{-1/3}. \quad (5)$$

Используя полученные результаты, была рассчитана зависимость функции Δh^* от аргумента $N^{-1/3}$ для нано-меди, показанная на рис. 1. Как видно из рис. 1, зависимость, полученная из данных работы [4] лучше согласуются с расчетами из [1], чем зави-

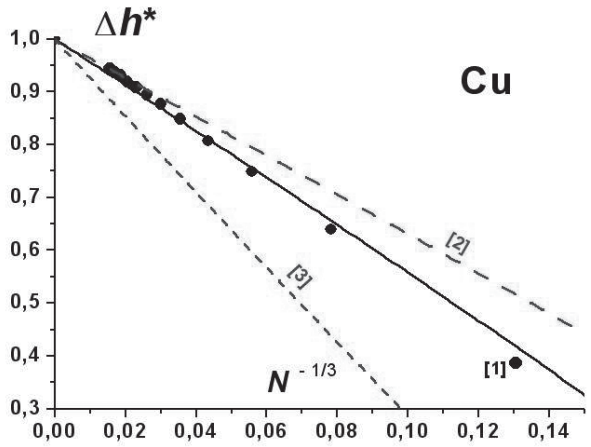


Рис. 1. Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК-Ж от $N^{-1/3}$ для нано-меди. Точки — результаты, полученные в [1] методом молекулярной линамики. Сплошная линия — расчет по зависимостям работы [4], верхняя пунктирная линия — расчетная зависимость из работы [2], нижняя пунктирная линия — зависимость, рассчитанная из данных работы [3]

Коэффициенты в линейной зависимости (1) для температур плавления (первая строка) и кристаллизации, R_{cor} – коэффициент достоверности линейной аппроксимации (1) для данных из [3, 4], значения N_0 из (2) и из оценок [3, 4], отношение первых коэффициентов в (1), минимальная температура, где исчезает ФПК-Ж

Вещество T_m, K [7]	A K	B K	R_{cor}	B/A	N_0 из (2)	N_0 из [4]	A_N/A_m	$T_N(\infty)/T_m(\infty)$	T_{min} K
Cu	1354.31122	2966.27744	0.9871	2.19025	71	65÷80	0.7055	0.826 [6]	637
1356	955.51536	1315.63145	0.9031	1.37688				0.796 [7]	
	1320.75 [3]	3018.75		2.28563	125	125÷135 [3]	0.5836		717
	770.75 [3]	268.75		0.34869					
Au	1595.75455	3327.07697	0.9927	2.08496	56	53	0.7435	0.828 [6]	725
1336	1186.45653	1760.0917	0.9843	1.48349				0.667 [7]	
Al	1113.55753	2306.66506	0.9767	2.07144	65	113	0.7707	0.860 [6]	540
933	858.22569	1278.67191	0.9112	1.48990					

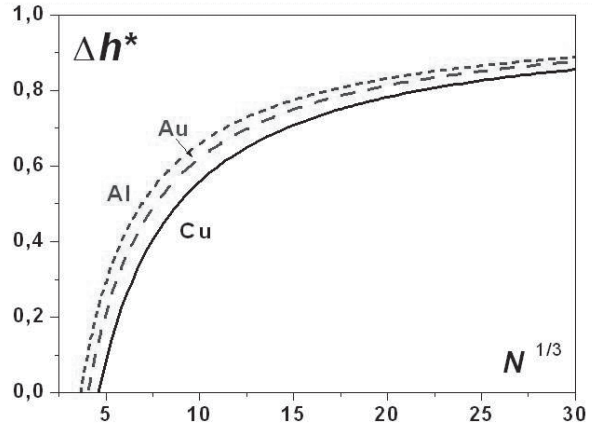


Рис. 2. Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК-Ж от $N^{1/3}$ для наночастиц меди (сплошная линия), золота (пунктир) и алюминия (точечная линия). Все зависимости рассчитаны из результатов, полученных в работе [4]. Данные функции становятся равными нулю в кластере из N_0 атомов, где ФПК-Ж уже не наблюдается

симость, полученная в [2], и чем зависимость, рассчитанная из данных работы [3]. Отметим, что это расхождение может быть обусловлено теми, что в [3] изучалась кристаллизация нанокапли меди в нанокристалл с икосаэдрической структурой, ибо методом молекулярной динамики не удалось кристаллизовать нанокаплю меди сразу в ГЦК структуру.

На рис. 2 представлена зависимость величины Δh^* от относительного линейного размера ($N^{1/3}$) для наночастиц меди, золота и алюминия, рассчитанная с использованием данных полученных для этих металлов в работе [4] методом Монте-Карло. Легко видеть, что наиболее заметные изменения Δh^* происходят при $N < 800$. Отметим, что чем больше форма нанокристаллов отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина N_0, и тем заметнее убывает при $N \to N_0$ функция $h^*(N^{1/3})$.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12–08–96500-р-юг-а).

Литература

1. *Delogu F.* Structural and Energetic Properties of Unsupported Cu Nanoparticles from Room Temperature to the Melting Point: Molecular Dynamics Simulations // Physical Review B. 2005. V. 72, № 1. P. 205418 (1-9).

2. *Магомедов М.Н.* Теплота плавления для наночастицы // Журнал Технической Физики. 2011. Т. 81, № 9. С. 57—62.

3. *Гафнер С. Л., Редель Л. В. , Гафнер Ю. Я.* Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2009. Т. 135, № 5. С. 899—916.

4. *Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В., Самсонов В. М.* Гистерезис температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Том 4. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. С. 26–29.

5. *Магомедов М. Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.

6. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 420 с.

7. *Скрипов В. П., Коверда В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.

8. *Резницкий Л. А.* Энтропии плавления металлов // Физика Твердого Тела. 1995. Т. 37. № 3. С. 721–724.

Карбонатные сталактиты на бетонных сооружениях

А. А. Махнач

Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт, Минск, *amahnach@geology.org.by*

Субаэральное карбонатообразование хорошо изучено в пещерах, где его результатом являются разнообразные спелеотемы (сталактиты, сталагмиты, натеки, геликтиты и др.). Меньше известно о характере течения и результатах сходного процесса, развивающегося на техногенном субстрате, существенно отличном по составу от пещерных горных пород. Нами были изучены сталактиты, растущие в местах дефектов строительных конструкций на карнизах бетонных зданий г. Минска.

Сталактиты имеют белый и серый цвет, длину 2–16 см, толщину от 2 (в верхней части) до 0.2 см. Скорость их роста, замеренная в августе, достигала 1.8 см в месяц. По данным рентгеновских и химических определений, сталактиты нацело состоят из кальцита и относятся к разряду соломовидных с частично минерализованным каналом. Их стенки имеют концентрически-слоистое строение. Морфология внутреннего выполнения весьма сложна и исследована с помощью электронной микроскопии. Можно говорить о морфологии кристаллических агрегатов и индивидуальных кристаллов. Среди первых выделяются, по крайней мере, три типа: червеобразные формы, разделенные на сегменты, имеющие вид искривленных дисков (рис. а, б), почковидные агрегаты (рис. в) и произвольной формы чешуйки. Морфология отдельных кристаллов также представлена тремя основными типами. Это копьевидные (субскаленоэдрические) кристаллы, часто имеющие радиально-лучистую ориентировку, которая видна в червеобразных и почковидных скульптурах (рис. г–е), субромбоэдрические индивиды, осложненные гранями скаленоэдра (рис. ж), и игловидные кристаллы, либо растущие беспорядочно, либо характеризующиеся радиально-лучистой ориентировкой и образующие почковидные агрегаты (рис. з–к). Игловидные кристаллы, по-видимому, представляют собой специфическую характерную для субаэральных условий разновидность кальцита, точнее его агрегатов, — люблинит. Она неоднократно описана в составе спелеотемов [1] и встречается среди вторичных образований на бетонных сооружениях (например, на стенах бетонной крепости на Драганской возвышенности в Моравии) [2].

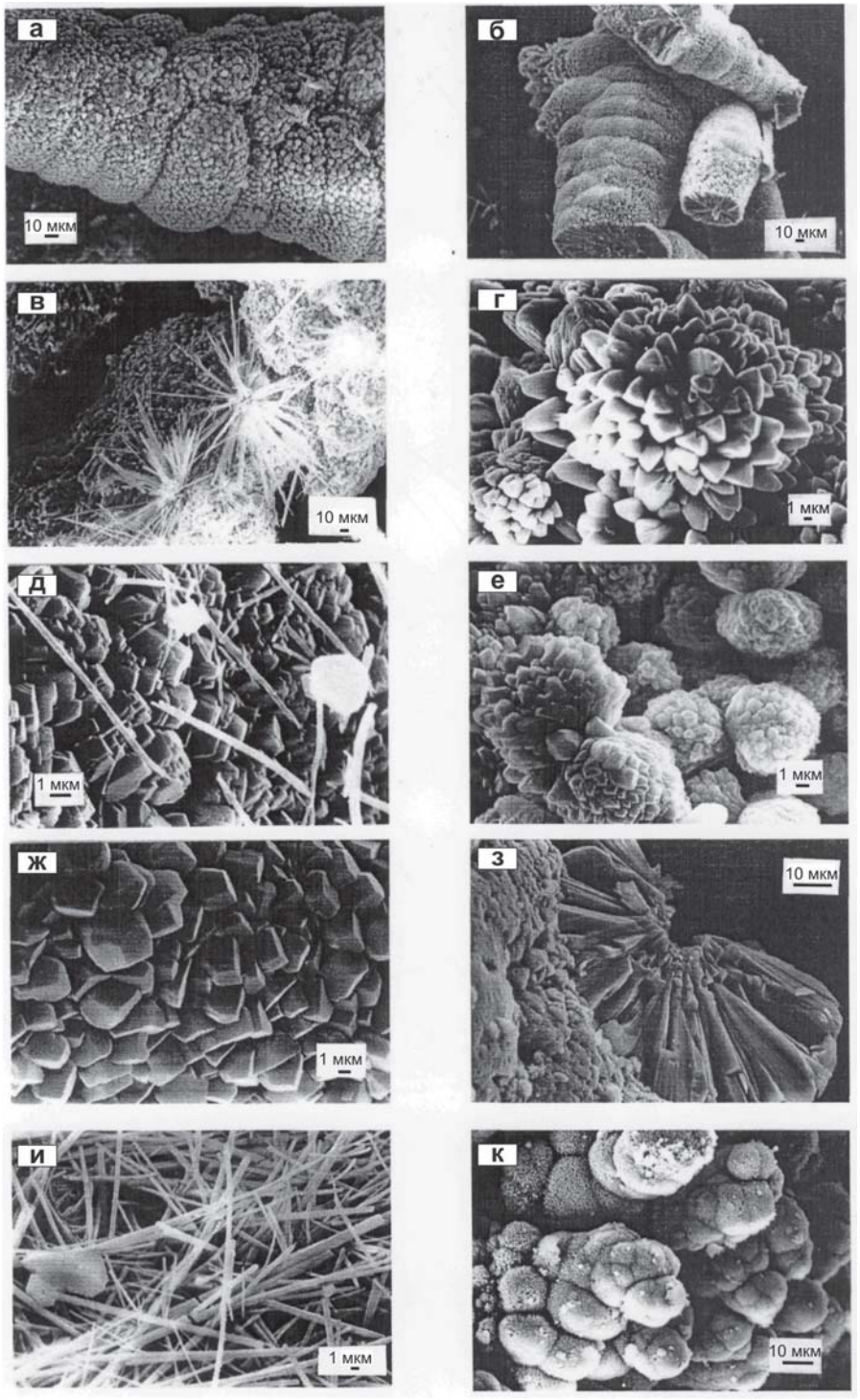
Фильтрат раствора, собранного в ходе капельного истечения в одном из мест сталактитообразования, оказался сильнощелочным (pH = 12.03) и имел следующий химический состав (мг-экв/л): OH^- — 7.14; $H_2SiO_4^{2-}$ — 1.26; Cl^- — 0.59; SO_4^{2-} — 0.33; K^+ — 3.84, Na^+ — 2.63; Ca^{2+} — 2.48.

Химический состав сталактитов, судя по анализу солянокислой вытяжки, оказался таким (в процентах на абсолютно сухое вещество): CO_3^{2-} — 57.30; SO_4^{2-} — 0.28; SiO_2 — 0.04; Ca^{2+} — 37.63; Sr^{2+} — 1.20; Na^+ — 0.33; K^+ — 0.07. Количество нерастворимого в HCl остатка — 0.80 %.

Механизм образования сталактитов представляется следующим образом. Формирование минералообразующего раствора обусловлено выщелачиванием атмосферной водой портландита [$Ca(OH)_2$] из бетона, в котором этот минерал образуется при гидратации кальциевых силикатов, входящих в состав портланд-цемента [3]. В результате взаимодействия этого щелочного раствора с атмосферной углекислотой происходит немедленное выпадение кальцитовой фазы. В связи с весьма высоким pH и большим содержанием кальция раствор является «буферным» по отношению к углекислоте. Именно поэтому сталактиты — карбонатные, а в фильтрате раствора карбонат-ион отсутствует.

Принципиальное различие механизмов описываемого процесса и сталактитообразования в пещерах состоит в том, что в нашем случае выделение кальцита происходит в результате добавления CO_2 в бескарбонатную систему с очень высоким pH, а в природных условиях кальцитообразование вызывается удалением CO_2 из гидрокарбонатного, с pH близким к нейтральному, раствора в связи с разницей парциального давления в нем и воздухе пещеры.

Ярким отражением специфичности механизма сталактитообразования на бетонных зданиях является изотопный состав углерода в сталактитах. Выполненный нами их масс-спектрометрический анализ показал чрезвычайно легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}C_{PDB}$ = –22.8...–23.6. ‰). Эти значения довольно близки установленным для кальцитовых сталактитов под полотном бетонной дороги в Шотландии (–19 ‰) [4] и намного ниже тех, что характеризуют сталактиты карстовых пещер [5, 6]. Изотопный состав углерода в сталактитах на бетонном субстрате становится понятным, если учесть практически полную аналогию механизма сталактитообразования и связывания атмосферной углекислоты растворами оснований. Г. Крейг еще в 1954 г. [5] измерил изотопный состав углерода в карбонатном осадке, выпавшем в сосудах с раствором гидроксида бария, стоявших на воздухе. Величина $\delta^{13}C$ этого осадка составила –24.5...–25.4 ‰. Мы повторили этот опыт, заменив гидроксид бария на гидроксид кальция, чтобы еще больше приблизить условия эксперимента к обстановке формирования сталакти-



Морфология кристаллов кальцита и их агрегатов, слагающих сталактиты на бетонном субстрате (снимки на сканирующем электронном микроскопе)

тов. Значение $\delta^{13}C$ кальцитового осадка, образовавшегося из приготовленного раствора при продувке через него атмосферного воздуха, оказалось равным –24.9 ‰. Чрезвычайное облегчение изотопного состава углерода, как в экспериментальных осадках, так и в сталактитах на бетоне, объясняется кинетическим эффектом в ходе процесса, протекающего в условиях, весьма далеких от состояния изотопно-обменного равновесия [5].

Если условия образования карбонатных сталактитов на бетонном субстрате представляются в общих чертах понятными, то остаются непонятными чрезвычайное разнообразие и своеобразие морфологии, слагающих их кристаллов и агрегатов. Случилось так, что когда были готовы электронномикроскопические фотографии сталактитового материала, Н. П. Юшкин был в Минске, и, показав их ему, я спросил: «А не вмешивается ли здесь биологичес-

кий фактор?». Николай Павлович внимательно посмотрел фотографии и сказал: «Не похоже». Так или иначе, объяснение этой «кристаллографической живописи» выходит далеко за рамки профессиональной компетенции автора настоящей заметки.

Выражаю благодарность своим коллегам И.Р. Трацевской (химический анализ) и И.Л. Колосову (изотопный анализ) за помощь при подготовке статьи.

Литература

1. *Шуменко С. И., Олимпиев И. В.* Горное молоко из пещер Крыма и Абхазии // Литология и полезные ископаемые, 1977. № 2. С. 143–147.

2. *Штельцл И. мл.* К образованию современных карбонатных натеков // Scr. fac. sci. natur. UJEP brun., 1984. V. 14, N 5. P. 211–222.

3. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.

4. *Khoury N. H.* The origin of tripoli in Jordan // Sedimentary Geology, 1986. V. 48, N 3–4. P. 223–235.

5. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.

6. *Ивановская И. Н., Инцкирвели Н.З., Буачидзе Г. И.* Изотопный состав углерода вторичных кальцитов карстовых пещер Западной Грузии // Геохимия, 1984. № 10. С. 1533–1536.

Влияние стехиометрии на распределение ионов кобальта и никеля в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное»

В. В. Онуфриенок

Институт горного дела, геологии и геотехнологий Сибирского Федерального Университета, Красноярск; *vonufriynok@sfu-kras.ru*

Известно, что практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре точечные дефекты различной природы [1, 2]. Относительно высокая концентрация точечных дефектов в структуре, несомненно, отражается в типоморфизме минералов. Типоморфные свойства минералов, их парагенетические ассоциации определяются РТХ – параметрами их образования, однако, природные вариации количественных значений этих параметров, зависят от многих факторов, изучены не в полной мере. Примесные элементы искажают кристаллическую структуру основной структурной матрицы. Их влияние на свойства минералов исследовано фрагментарно, хотя роль таких искажений, вызванных зачастую именно примесными атомами, может оказаться, в ряде случаев, доминирующей. В настоящем сообщении рассматриваются типоморфные кристаллохимические свойства пирротина золоторудных месторождений «Панимба» и «Благодатное» в Енисейском кряже (Красноярский край). Ранее была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в руде, проявляющиеся в химическом составе и кристаллической структуре пирротинов месторождения «Благодатное», кристаллическая структура которых не содержит атомов золото в виде примеси [3]. Также была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в кристаллической структуре пирротинов месторождения «Панимба», кристаллическая структура которых содержала атомов золото в виде точечных дефектов [4]. В представленной работе интересно сопоставить результаты исследований этих месторождений и выявить основные отличия в распределении примесных атомов в структуре пирротина.

Цель исследования: сопоставить расчетную плотность примесных атомов (Co и Ni) в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное» и выявить основные особенности в законах из распределения.

Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием рентгеновского излучения Cu(Kб). Расчет плотности точечных дефектов в структуре пирротина осуществлялся по формулам, предложенным в работах [5, 6].

Для анализа различного рода точечных дефектов в пирротине необходимо рассмотреть его кристаллическую структуру. Пирротин обладает кристаллической структурой типа NiAs (B-8). Отличие от стехиометрического состава объясняется тем, что часть катионных позиций вакантна. В пирротине катионные позиции занимают с большей вероятностью те атомы примеси, радиусы ионов которых близки к радиусам ионов двухвалентного железа, например, ионы кобальта и никеля, которые практически всегда содержит пирротин. Корреляция между атомами примеси и катионными вакансиями уже отмечалась ранее в литературе [7, 8].

Ионный радиус кобальта (Co^{2+} — 0.72 Е) имеет лучшее, по сравнению с ионами атомов никеля (Ni^{2+} — 0.69 Е), совпадение с ионными радиусами материнской матрицы (Fe^{2+} — 0.82 Е), поэтому именно с него начнем анализ плотности примесных атомов в структуре.

На рис. 1 и рис. 2 графически сопоставлены результаты расчетов плотности примесных атомов Co^{2+} и Ni^{2+} в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное».

Аналитически рассчитанные точки на рис. 1 в представленных интервалах состава наилучшим образом аппраксимируются функциями для кривой 1: $2510.7 \cdot x^9 - 8109.1 \cdot x^8 + 6096.6 \cdot x^7 - 723.3 \cdot x^6 + 10962.2 \cdot x^5 - 17197.4 \cdot x^4 + 8458.7 \cdot x^3 - 13210.1 \cdot x^2 + 19035.9 \cdot x - 7826.4$ при величине стандартного отклонения $\delta_n = 0.01$; для кривой 2: $-16439.1 \cdot x^7 + 66873.4 \cdot x^6 - 80206.7 \cdot x^5 + 9342.2 \cdot x^4 - 9930.7 \cdot x^3 + 119910.6 \cdot x^2 - 132681.7 \cdot x + 43136.6$ при величине стандартного отклонение $\delta_n = 0.003$.

Предложенное графическое описание кривых 1 и 2 принципиальных отличий в поведении плотности примеси кобальта в структуре пирротина исследуемых месторождений не выявило — для пирротина наблюдалась тенденция ее роста с ростом нестехиометрии.

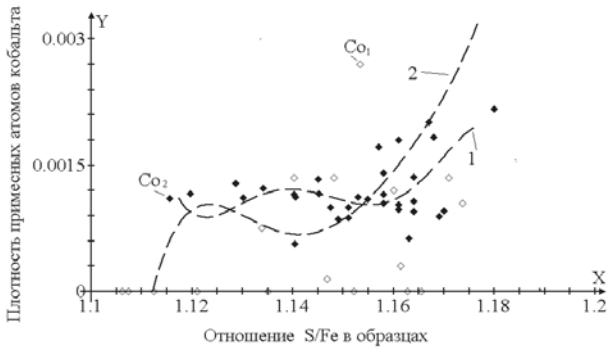


Рис. 1. Зависимость плотности кобальта от соотношения серы и железа в структурах пирротина двух различных месторождений. Кривая 1 — пирротины месторождения «Благодатное», кривая 2 — пирротины месторождения «Панимба»

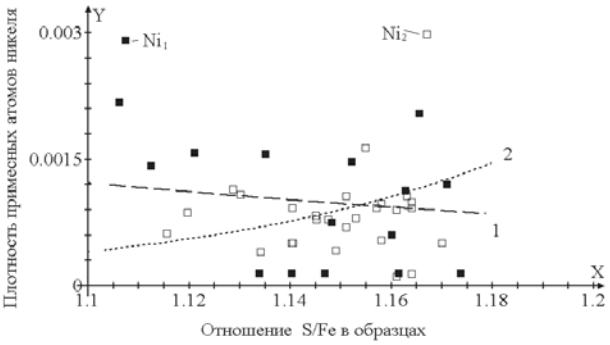


Рис. 2. Зависимость плотности никеля от соотношения серы и железа в структурах пирротина двух различных месторождений. Кривая 1 — пирротины месторождения «Благодатное», кривая 2 — пирротины месторождения «Панимба»

Попытаемся установить закономерности при замещении вакантных позиций ионами никеля. В отличии от ионного радиуса кобальта, радиус никеля (Ni^{2+} — 0.69 Е) существенно отличается от ионных радиусов материнской матрицы (Fe^{2+} — 0.82 Е), поэтому вероятность проявления отличий в распределении его плотности более высока. Отметим, что для катионных вакансий ионный радиус равен нулю, а для золота (Au^{2+}) — 1.26 Е. Таким образом, это два крайних случая максимального локального искажения элементарной ячейки, поскольку примесных атомов с большим ионным радиусом в структуре пирротина практически не встречается.

Аналитическое сравнение функциональных зависимостей в указанных интервалах состава в виде полиномиальных функций для кривой 1: $0.1671262 \cdot 0.0113992^x$ при стандартном отклонение $\delta_n = 0.0016181$; $R^2 = 0.0062$ показывает спад плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах, а для кривой 2: $(8.1011016 \cdot 10^{-12}) \cdot (9.9003519 \cdot 10^6)^x$ при стандартном отклонение $\delta_n = 0.00114$; $R^2 = 0.08$ — демонстрирует рост плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах.

На основании экспериментальных данных и теоретических вычислений определены аналитические функциональные зависимости плотности примесных атомов кобальта и никеля для пирротина месторождения «Панимба» и «Благодатное»: а) фиксируется спад плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах, в структуре которых нет атомов золота, а для пирротинов, содержащих в структуре ионы золота, наблюдается рост плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах, Если ионные радиусы примесного атома (Co) и атома материнской кристаллической матрицы (Fe) близки по значению, то с увеличением соотношения S/Fe в образцах плотность примесных атомов в структуре пирротина возрастает.

Литература

1. *Франк-Каменецкая, О. В. Рождественская И. В.* Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов: монография // М. : Космосинформ, 2001. 239 с.

2. *Вотяков С. Л., Куприянова И. И., Кукушкина О. А., Галахова О. Л.* Точечные дефекты структуры парагенных кальциевых минералов бериллиевых месторождений: типоморфизм и сопряженность спектроскопических свойств // Записки Российского минералогического общества. 2003, Т.132. № 4. С. 78–95

3. *Onufriyenok V. V.; Sazonov A. M.* Analysis of point defects in minerals from gold ores; pyrrhotite from the Blagodatnyy Mine as an example. / Conference dedicated

to the 80th anniversary of the Kola Science Center, Russian Academy of Sciences; Gold in the Kola Peninsula and neighboring regions // edited by Y.L. Voytekhovskiy. Apatity, Russian Federation. 2010. P. 117–121

4. *Onufriyenok V. V.; Sazonov A. M.* Point defects in pyrrhotite from the Panimba/ Russian conference; Unique geological localities in the of Kola Peninsula. // edited by Y.L. Voytekhovskiy. Apatity, Russian Federation. 2011. P. 51–57.

5. *Onufrienok V. V., Sazonov A M.* The method of calculating defect densities // Book of Abstracts of the 20th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting. Baska. Croatia. 2011. P. 60.

6. *Onufrienok V. V., Sazonov A. M. and Terehova A. V.* Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks. Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Editor MaartenA.T.M.Broekmans. Trondheim, Norway. 2011. P. 487–495.

7. *Sazonov A. M., Onufrienok V. V.* The role of impurity atoms in forming cation vacancies in the pyrrhotite // Mineralogical Magazine. 2011. V. 75 (3). P. 1805.

8. *Акимов В. В., Таусон В. Л., Пархоменко И. Ю., Непомнящих К. В., Меньшиков В. И.* Вхождение примеси кадмия в кристаллы пирротина различного состава // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 6. С. 31–37.

Особенности распределения золота в кристаллической структуре и в руде на примере пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное»

В. В. Онуфриенок

Институт горного дела, геологии и геотехнологий Сибирского Федерального Университета, Красноярск;
vonufriynok@sfu-kras.ru

Геологическими исследованиями многочисленных золоторудных месторождений установлены ассоциирующие с золотом минералы, на минералогическом признаке проведена типизация месторождений, тем не менее, качественная и количественная корреляция содержания золота в рудах с типоморфными свойствами минералов исследована пока не достаточно. Эти вопросы в настоящее время приобретают особую актуальность в связи с расширением золотодобычи в стране, что требует переоценки известных месторождений, поиском и прогнозированием новых золотоносных объектов.

Моделирование минералообразующих процессов на экспериментальном материале предполагает многочисленные ограничения в практическом использовании. Поэтому косвенная связь концентраций золота в горных породах и рудах и типоморфных свойств сопутствующих минералов, выражающаяся сложными математическими уравнениями, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании. Пирротин различного химического состава и с различной плотностью примесных атомов часто встречается в золотосодержащей руде. Интерес представляет количественное сопоставление примесных атомов различной природы в пирротине различных месторождений, а также изучение закономерностей их распределения в структуре пирротина различного состава, с процентным содержанием золота, как в кристаллической структуре пирротина, так и в золотоносной породе.

Отличительной особенностью пирротинов месторождения «Панимба» является содержание атомов золота в кристаллической структуре, в то время как пирротины месторождения «Благодатное» не имели в структуре атомов золота, но, при этом, часто его оказывается достаточно много в руде. Причины содержания золота в структуре пирротина одних месторождений и отсутствие его в структуре пирротина других месторождений не ясны до настоящего времени и, несомненно, вызывают интерес. Отметим, что примесь атомов меди, электронная конфигурация которых во многом аналогична атомам золота, присутствует в структуре пирротина как месторождения «Панимба», так и «Благодатное».

Цель исследования: проанализировать содержание золота в золотоносной породе и в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное», сопоставив его с плотностью примесных атомов меди и упорядочением катионных вакансий в кристаллической матрице.

Исследовался пирротин из месторождений «Панимба» и «Благодатное» в Енисейском кряже (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием рентгеновского излучения Cu(Kб). Расчет плотности точечных дефектов в структуре пирроти-

на осуществлялся по формулам, предложенным в работе [1–3].

Пирротин обладает кристаллической структурой типа NiAs (B-8). Отличие от стехеометрического состава объясняется тем, что часть катионных позиций вакантна [4]. Ранее была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в руде, проявляющиеся в химическом составе и кристаллической структуре пирротинов месторождения «Благодатное», кристаллическая структура которых не содержала атомов золото в виде точечных дефектов [1]. Также была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в кристаллической структуре пирротинов месторождения «Панимба», кристаллическая структура которых содержала атомов золото в виде примесных атомов [2]. В представленной работе проведено сопоставление результаты этих исследований.

Атомы включения (Cu и Au) занимают, как правило, вакантные катионные позиции. Для катионных вакансий ионный радиус равен, очевидно, нулю, для золота (Au^{2+}) — 1.26 Е, а радиус ионов двухвалентного железа (Fe^{2+}) — 0.82 Е.

На рис. 1 графически сопоставлены результаты расчетов плотности примесных атомов Cu^{2+} и Au^{2+}— в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное». Кривая 1 показывает рост плотности меди при увеличении отношения S/Fe в образцах (пирротины месторождения «Благодатное»), кривая 2 показывает спад плотности меди при увеличении отношения S/Fe в образцах (пирротины месторождения «Панимба»), кривая 3 показывает зависимость плотности золота при увеличении отношения S/Fe в образцах (пирротина месторождения «Панимба»).

Аналитически рассчитанные точки на рис. 1 в представленных интервалах состава наилучшим образом аппраксимируются функциями для кривой 1: $0.039 \cdot x^2 - 0.082 \cdot x + 0.043$ при величине стандартного отклонения $\delta_n = 0.000416$ и $R^2 = 0.1467$; для кривой 2: $-0.1026 \cdot x^2 + 0.235 \cdot x - 0.135$ при величине стандартного отклонения $\delta_n = 0.000103$ и $R^2 = 0.01290$; для кривой 3: $0.0198 \cdot x^2 - 0.0456 \cdot x + 0.0265$ при величине стандартного отклонения $\delta_n = 0.000158$ и $R^2 = 0.001460$.

Результаты анализа содержания золота в породе в зависимости от плотности катионных вакансий и их упорядочения в структуре пирротина месторождения «Благодатное» представлены на рис. 2.

Кривая 1 представляет экспери-ментально полученную зависимость относительной намагниченности I/I_0 сульфидов железа с различной концентрацией вакансий в структуре, пропорциональную степени упорядочения катионных вакансий ~ $(n_1-n_2)/(n_1+n_2)$. Эта кривая может описываться с хорошей точностью аналитической формулой, выведенной в работе [4] на основе квантовых представлений с учетом взаимодействия вакансий:

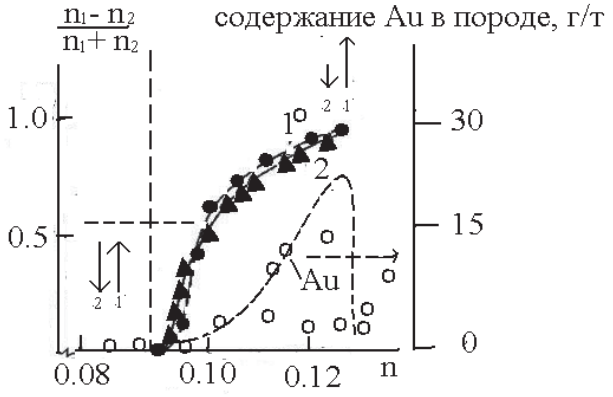


Рис. 2. Зависимость плотности катионных вакансий от степени их упорядочения и содержания золота в породе

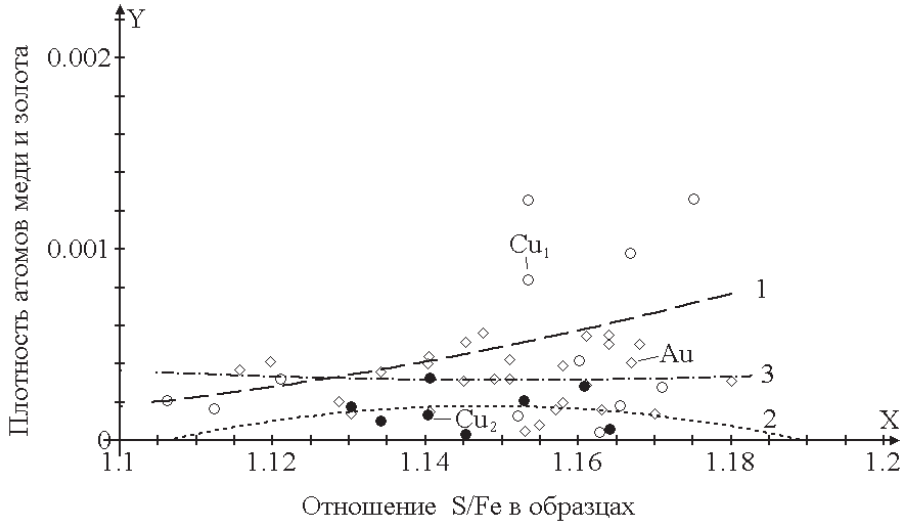


Рис. 1. Зависимость плотности меди от соотношения серы и железа в структурах пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное»

$$I/I_0 = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \sqrt{\frac{58.2}{(10.13)^2} + \frac{26.566}{n\cdot(10.13)^2} - \frac{3.7}{(n\cdot 10.13)^2}}.$$

Как показано в литературных источниках [4], катионные вакансии несут отрицательный заряд, поэтому их взаимодействие носит кулоновский характер.

В результате сопоставления плотности катионных вакансий в структуре пирротина (а также их упорядочение в структуре) с содержанием золота в породе, в графическом представлении доказана корреляция между этими процессами. Более подробно этот факт изложен в работе [3] и обсуждался на конференции по прикладной минералогии (Норвегия) с президентом ICAM Мартином Брокманом (Maarten A. T. M. Broekmans).

На основании теоретических вычислений и экспериментальных данных установлено:

а) с увеличением соотношения S/Fe плотность атомов золота в структуре пирротина носит практически линейный характер, хотя и демонстрирует небольшой сад;

б) определены аналитические функциональные зависимости для пирротина месторождения «Панимба» и «Благодатное» — для пирротина, содержащего в структуре ионы золота, спад плотности меди, а для пирротина в структуре которого нет атомов золота, наблюдается рост плотности меди при увеличении отношения S/Fe в образцах;

в) сопоставлены плотность вакансий в пирротине и их упорядочение в структуре с содержанием золота в породе — в графическом представлении доказана корреляция между этими процессами.

Литература

1. *Onufriyenok V. V.; Sazonov A. M.* Analysis of point defects in minerals from gold ores; pyrrhotite from the Blagodatnyy Mine as an example. / Conference dedicated to the 80th anniversary of the Kola Science Center, Russian Academy of Sciences; Gold in the Kola Peninsula and neighboring regions // Apatity, Russian Federation. 2010. P. 117–121.

2. *Onufriyenok V. V.; Sazonov A. M.* Point defects in pyrrhotite from the Panimba/ Russian conference; Unique geological localities in the of Kola Peninsula. // Apatity, Russian Federation. 2011. P. 51–57.

3. *Onufrienok V. V., Sazonov A. M. and Terehova A. V.* Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks // Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Trondheim, Norway. 2011. P. 487–495.

4. *Kuzmin E. V.; Onufrienok V. V.* Magnetization of nonstoichiometric compounds of pyrrhotine type with different concentrations of vacancies / Soviet Physics, Solid State. 1983. V. 25, Is. 8. P. 1333–1339.

Кристалломорфология сперрилита из золотоносных россыпей юга Красноярского края

А. Я. Пшеничкин[1], Г. И. Шведов[2], В. В. Некос[3]

[1] ИПР ТПУ, Томск; *paya@tpu.ru*

[2] ООО «Геокомп», Красноярск; *g.shvedov@mail.ru*

[3] ОАО «Красноярскгеология», Красноярск; *nvv@krasgeo.ru*

Кристалломорфология реальных кристаллов сперрилита в литературе почти не освещена. В ряде публикаций приведены рисунки идеализированных кристаллов сперрилита, по которым нельзя определить форму реальных кристаллов минерала [1, 2, 3, 4, 6] или приведены фотографии плохого качества, которые почти не дают представление о реальных кристаллах сперрилита [5]. Так, В.М Гольдшмидт [6] в атласе по кристалломорфологии минералов приводит идеализированные рисунки кристаллов сперрилита кубического, куб-октаэдрического и октаэдрического габитусов, осложненных слабо развитыми гранями (210), (221), (211), (110) и др. У Дж. Дэна с соавторами [1] имеется всего один рисунок неискаженного кристалла сперрилита кубической формы со слабо развитыми гранями (111) и (210), но отмечается, что встречаются сперрилиты и куб-октаэдрического габитуса. П. П. Пилипенко [3] был изучен сперрилит из россыпей Николаевского прииска Тимптонского золоторудного района (Ю. Якутия). Им наблюдались мелкие кристаллики кубического, октаэдрического и куб-октаэдрического габитусов минерала, осложненные слабо развитыми округлыми (в результате истирания и растворения) гранями (hko), (hkk), и (hkl). О. Г. Падуровой [2] изучено на гониометре 7 кристаллов сперрилита из Николаевского прииска Тимптонского золотоносного района (Ю. Якутия) и 6 кристаллов из россыпей Сергеевской группы приисков Зейского района (р. Хугдер). Размер кристалликов 0.5–1 мм. Тимптонские сперрилиты имеют кубический габитус, кристаллы которых осложнены слабо развитыми гранями (111), (210), (221), (211) и др. Сперрилиты из россыпей Зейского района резко отличаются от тимптонских. Они имеют куб-октаэдрический (ближе к октаэдрическому) габитус, на кристаллах которых в комбинациях присутствует не более пяти слабо развитых комбинационных граней (210),

(211), (110), (100), (310). Л.В. Разин и Т.А. Яковлевская [4] описали сперрилит из платиноносного аллювия руч. Инагли (правого притока р. Алдан) Инаглинского месторождения (Ю. Якутия), где минерал представлен мелкими обломками и целыми кристалликами размером 0.06–1.2 мм. Ими выделено 12 морфологических типов кристаллов сперрилита, в основном, октаэдрического габитуса (что проиллюстрировано тремя идеальными рисунками минерала) со слабо развитыми гранями (100), (210), (110) и в единичных случаях — (311), (331) и др. Кристаллы кубического габитуса редки и представлены, в основном, обломками. Кроме того, ими наблюдались уплощенные кристаллы по [111] пластинчатого и «спюснутые» по [001] пирамидального обликов.

Из приведенного анализа опубликованных материалов можно сделать вывод, что сперрилиты из золотоносных россыпей имеют преимущественно или кубический габитус (Тимптонский район), или куб-октаэдрический (Зейский район) [2, 3]. Сперрилиты из платиноносных россыпей алданского типа (Инаглинское месторождение) — октаэдрический габитус кристаллов, а норильского типа — кубический [4].

Авторами предпринята попытка описать реальную морфологию кристаллов сперрилита из ряда золотоносных россыпей Енисейского кряжа (р. Колоромо) и Восточного Саяна (рр. Караган, Мана и руч. Большая Синачага, притока р. Мана). Кристаллы сперрилита изученных россыпей имеют незначительный размер — от 0.2 до 0.7 мм. И только удлиненно призматические кристаллы достигают 1.0–1.5 мм, коэффициент удлинения их не превышает 2–2.5. Как правило, кристаллы октаэдрического и куб-октаэдрического габитусов имеют несколько больший размер (0.35–0.45 мм), чем кристаллы других габитусов.

В результате изучения реальных кристаллов сперрилита было установлено, что кристаллы не всегда изометричны. Они нередко уплощены по [100] и [001] или вытянуты в одном направлении по [010]. Грани на кристаллах неравномерно развиты и часто (особенно слабо развитые) присутствуют не все в комбинациях. Поэтому, в соответствии с соотношением развития кристалла по трем осям, можно выделить следующие облики кристаллов сперрилита: изометричный, удлиненно-призматический и уплощенный. Наиболее распространены кристаллы сперрилита изометричного облика.

На кристаллах минерала выделено шесть простых форм в той или иной степени развитости: куб a{100}, октаэдр o{111}, пентагондодекаэдр e{210}, тригон-триоктаэдрn{221}, тетрагон-триоктаэдрs{211}, и ромбододекаэдр d{110}. Частота встречаемости граней в комбинациях кристаллов сперрилита из разных россыпей наибольшая у (111) и (100) — 27–33 %, затем у (210) — 17–23 %, а наименьшая — у граней (211), (221) и (110) — от 0 до 13 % (табл.).

Кристаллы сперрилита встречаются в основном в виде комбинаций простых форм и в единичных случаях — в виде хорошо образованных октаэдров. Наибольшая комбинационная устойчивость во всех изученных россыпях у (100) + (111) и (100) + (111) + (210). Другие комбинационные типы кристаллов представлены в единичных случаях: (111) + (110), (111) + (221) и др.

В зависимости от присутствия простых форм, входящих в комбинацию кристалла и их развитости, выделено для каждой золотоносной россыпи от 12 (р. Колоромо) до 23 (руч. Большая Синачага) морфологических типов кристаллов сперрилита. А в зависимости от преобладающего развития граней в комбинациях выделено 6 габитусов кристаллов минерала: кубический (К), октаэдрический (О), куб-октаэдрический (КО), пентагон-октаэдрический (ПО), куб-пентагон-октаэдрический (КПО) и пентагондодекаэдрический(П) (табл.).

В морфологии кристаллов сперрилита из россыпей Енисейского кряжа и Восточного Саяна имеются черты сходства и различия. В россыпях почти не встречаются хорошо образованные кристаллы минерала. Кристаллы в большинстве случаев искажены за счет неравномерного развития граней, особенно слабо развитых или их присутствия не всех в комбинациях. Это особенно характерно для сперри-

Частота встречаемости граней в комбинациях и габитусов кристаллов сперрилита из золотоносных россыпей Восточного Саяна и Енисейского кряжа

Россыпь	Частота встречаемости, в %											
	граней в комбинациях кристаллов						габитусов кристаллов					
	(100)	(111)	(210)	(221)	(211)	(110)	К	О	КО	КПО	ПО	П
Восточный Саян												
р. Караган	28	32	17	–	10	13	7	40	40	13	–	–
р. Мана	27	32	20	11	4	6	–	50	21	7	14	8
руч. Большая Синачага, приток р. Мана	33	32	19	12	1	3	6	65	20	6	–	3
Енисейский кряж												
р .Колоромо	36	36	23	–	5	–	50	17	33	–	–	–

литов из россыпи руч. Большая Синачага. Частота встречаемости габитусных граней (100) — 27–36 %, (111) — 32–36 % и (210) — 17–23 % в комбинациях кристаллов близка в россыпях Восточного Саяна и Енисейского кряжа. Встречаемость в комбинациях акцессорных слабо развитых граней (221), (211) и (110) незначительна (1–12 %). При этом у кристаллов сперрилита из россыпи Енисейского кряжа не наблюдаются в комбинациях грани (221) тригонтриоктаэдра и (110) ромбододекаэдра (табл.).

Кристаллы сперрилита из россыпей Восточного Саяна имеют наибольшее количество морфологических типов (руч. Большая Синачага). Здесь преобладают в близких количествах кристаллы октаэдрического — 50 и 65 % и куб-октаэдрического — 21 и 20 % габитусов соответственно для россыпей р. Мана и Большая Синачага. Габитус кристаллов минерала для россыпи р. Караганоктаэдрический и куб-октаэдрический в равных количествах (по 40 %). Кристаллы других габитусов встречаются много реже (табл.). Характерной особенностью является присутствие кристаллов, где грань пентагондодекаэдра (210) является габитусной и здесь не встречаются кристаллы сперрилита удлиненно-призматического облика.

Сперрилиты из россыпей Енисейского кряжа отличаются от восточносаянских часто более правильными кристаллами, почти полным отсутствием кристаллов, где грань пентагондодекаэдра (210) является габитусной. Здесь часто встречаются кристаллы удлиненно призматического облика и нередко хорошо образованные кристаллы в форме октаэдра. Кристаллы из россыпи р. Колоромо отличаются от сперрилитов из других россыпей резким преобладанием кубического габитуса (50 %), который у кристаллов других россыпей встречается незначительно или отсутствует совсем (р. Мана) (табл.).

По габитусным особенностям кристаллов сперрилиты из золотоносных россыпей Енисейского кряжа и Восточного Саяна близки сперрилитам из золотоносных россыпей Тимптонского и Зейского районов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Наука» (№ 5.4730.2011).

Литература

1. *Дэна Дж., Дэна Э. С., Пэлач Ч.* и др. Система минералогии. М.: ИЛ, 1950. Т. 1,полутом 1. 608 с.

2. *Падурова О. Г.* Кристаллы сперрилита из Тимптонского и Зейского золоторудных районов // Зап. Росс. минер. общ., 1930. Ч. LIX, № 2. С. 181-185.

3. *Пилипенко П. П.* О сперрилите из Восточной Сибири // Изв. Императ. АН, 1915. Сер. VI. Т. IX, № 12. С. 1229–1234.

4. *Разин Л. В., Яковлевская Т. А.* Сперрилит из платиноносного аллювия Инаглинского массива // Зап. Всесоюз. минер. общ.,1968. Ч . XCVII,вып. 5. С. 594–602.

5. *Шведов Г. И., Некос В. В., Динер А. Э., Уйманов А. М.* О природе сперрилита и самородной платины россыпи реки Колоромо (Енисейский кряж) / /Руды и металлы, 2002. № 2. С. 55–63.

6. *GoldchmidtV. M.* AtlasderKristallformen. Neiudelberg: 1922. B. 8. S. 69.

Морфология и анатомия искусственных алмазов

В. И. Ракин, Н. Н. Пискунова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *rakin@geo.komisc.ru*

С применением оптической параболической гониометрии и атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности искусственных алмазов, полученных в камерах свервысоких давлений и температур (HPHT). Известно, что при искусственном синтезе алмазов методом HPHT (high-pressure high-temperature) форма кристаллов представляет собой комбинацию нескольких простых форм: октаэдра {111}, куба {100}, ромбододекаэдра {110}, редко тетрагонтриоктаэдра {311}; а в аппаратах выращивания алмаза из газовой фазы по CVD-технологии (chemical vapour deposition): октаэдра {111} и куба {100} [1, 2]. Морфология искусственных алмазов отличается относительной простотой по сравнению с природными алмазами, что связано с короткой историей их формирования и ограниченным, контролируемым числом процессов, определяющих форму кристалла. Однако, перечисленными формами, не исчерпывается многообразие типов поверхностей искусственного алмаза.

В качестве объекта исследования был выбран алмазный порошок марки АС32 630/500. Из большой группы, насчитывающей несколько тысяч зерен для детального изучения были отобраны только прозрачные монокристаллы и сростки из двух-трех кристаллов, обладающих хорошей огранкой (65 зерен). Среди них 9 кристаллов (14 %) оказались двойниками, в том числе один сложный двойник с двумя различными плоскостям двойникования, а три — полисинтетические двойники.

Тип изучаемой кристаллической поверхности зависит от масштаба ее наблюдения. Макроскопический масштаб исследований на гониометре (>30 мкм) определяется интерференционным пределом, когда угловая характеристика интерференционной структуры превышает погрешность оптического прибора. Разрешающая способность атомно-силового микроскопа (АСМ Ntegra Prima, Зеленоград, Россия) гораздо выше. Однако, с учетом неидеальности изучаемых кристаллов точность в латеральной плоскости составляла 10 нм, а по нормали — десятые доли нанометра.

На кристаллах в макромасштабе с помощью параболического гониометра были установлены следующие простые формы в порядке убывания площади поверхности: октаэдр {111}, куб {100}, ромбододекаэдр {110}, тетрагонтриоктаэдры {311}, {433}, тригонтриоктаэдр {221}.

Около 30 % изученных кристаллов содержат цепочки мелких включений расплава, распространяющиеся в виде уплощенных лент из области расположения зародыша кристалла к поверхности и трассирующие пирамиды роста грани ромбододекаэдра, что доказывает его постоянное присутствие в форме роста алмаза наряду с октаэдром и кубом, начиная с момента зарождения. Остальные кристаллы (70 %) демонстрируют второй анатомический тип искусственного алмаза — кубооктаэдр, на котором грани ромбододекаэдра не обнаруживаются до режима выключения. Оба анатомических типа алмаза демонстрируют два тренда эволюции формы — кубический и октаэдрический, на которых в конечном габитусе преобладают грани куба или октаэдра.

На основе известной энергии C-C связи углерода в алмазе (352 кДж/моль) был произведен расчет энергии критического зародыша алмаза различной формы. Установлено, что энергия, затраченная на образование критического зародыша будет минимальной для кристалла алмаза октаэдрического габитуса, что обеспечивает ему наивысшие, исключительные шансы для дальнейшего роста. Однако экспериментально наблюдаемая эмпирическая вероятность обнаружения двух анатомических типов алмазов приводит к выводу, что форма зародыша алмаза может быть иной включающей грани {110}, возможно в результате активно формирующихся на поверхности алмаза Me-C связей.

Большинство изученных кристаллов (более 50 %) имеют на поверхности фигуры, связанные с «эффектом выключения». Известно, что при выходе из режима выращивания на грани алмаза отпечатываются скелетные кристаллы металлов (аустенита, перлита и сплавов), служивших растворителями и катализаторами в процессе роста алмаза [1, 2]. Рост металлических кристаллов в расплаве приводит к повышению концентрации растворенного углерода в остаточном расплаве (например, при 1250 °C и атмосферном давлении коэффициент распределения углерода в железе равен 0.47 [3]) и к ускорению роста алмазной фазы в местах сосредоточения остатков расплава с формированием макроступеней на гранях октаэдра и куба. Одновременно, часть поверхности алмаза сохраняет сильнонеравновесную криволинейную форму, образованную в ходе уменьшения площади расплава при движении границы смачивания. В этот момент в облике кристалла начинают появляться простые формы: тетрагонтриоктаэдры {311}, {433} и тригонтриоктаэдр {221}. Форма {433} появляется чаще на двойниках, а на макроступенях, развивающихся по грани октаэдра образуется форма {221}. Все перечисленные грани кроме октаэдра и куба принадлежат к, так называемым S-гра-

ням согласно равновесной теории периодических цепей сильных связей (ПЦС) [4, 5]. Грани куба и октаэдра — F-грани.

Таким образом, наблюдение поверхности кристаллов в макроскопическом масштабе показало присутствие на алмазе только ростовых форм, причем применимость равновесной теории ПЦС свидетельствует о квазиравновесных условиях роста, как на основной стадии роста, так и при кристаллизации металла-катализатора.

Тем не менее, на заключительной стадии кратковременно могут возникать условия окисления (травления) алмаза, что подтверждается наблюдением отрицательных пирамид растворения (ямок травления) микро- и нанометровой размерности на гранях алмаза методом атомно-силовой микроскопии. На АСМ-изображениях некоторых относительно крупных (около 5 мкм) ямок на гранях куба алмаза, хорошо различается ступенчатое строение внутренних стенок (высота крупных ступеней 40–60 нм), с видимыми террасами между ступенями. Установлено, что склоны ямок размером больше 4–5 микрометров имеют различный угол наклона, связанный не с определенными плоскими сетками структуры алмаза, а с наклоном линии дислокации и с кинетическим эффектом травления – образованием террас. Ямки травления меньше 4 мкм на искусственных алмазах демонстрируют иное строение. Профильные разрезы ямок в 2–3 мкм показали, что их ровные склоны образованы плоскими сетками {111} (угол с поверхностью куба кристалла алмаза составляет около 54°). Высокоразрешающие исследования показали также, что встречаются ямки и значительно меньшего размера 30–70 нм и различной морфологии. Они представляют собой несимметричные, но близкие к пирамидальным углубления, имеющие очень пологие склоны, которые отвечают плоским сеткам от {12.1.1} до {811} (углы отклонения от 6 до 10°).

Склоны крупных ямок травления в диаметре свыше 4 мкм образуют выпуклую поверхность, состоящую из участков плоских сеток тетрагонтриоктаэдра, относящихся как к S- так и K-граням по теории ПЦС. Это свидетельствует о неравновесном процессе травления алмаза по винтовым дислокациям. Многочисленные ямки с характерным размером 2–3 мкм, наоборот, имеют ровные склоны, соответствующие «равновесным» F-граням октаэдра, что может свидетельствовать о механизме образования не связанном с линейными дефектами структуры. Учитывая тесную корреляцию плотности приповерхностных микровключений металла, возникших при росте кристалла на стадии выключения при сверхвысоких пересыщениях, с «равновесными» микро- и наноразмерными ямками травления, их появление можно объяснить термодинамически – достижением минимума поверхностной энергии при окислительном удалении напряженного дефектного участка структуры. В рамках этой гипотезы наноразмерные ямки размером 30–70 нм иллюстрируют незавершенный процесс удаления более глубоко расположенного включения из структуры алмаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1026, № 12-П-5-1011, № 12-П-5-1027, научной школы НШ-1310.2012.5, и РФФИ № 11-05-00432а.

Литература

1. Properties, growth and applications of diamond // *Ed. A. J. Neves, Maria Helena Nazarй*, INSPEC. EMIS Group, Institution of Electrical Engineers. 2001. 418 p.

2. *Van Enckevort W.J.P.* Morphology of diamond surfaces // Property, growth and applications of diamond. Ed. A. J. Neves, Maria Helena Nazarй, INSPEC. EMIS Group, Institution of Electrical Engineers. 2001. P. 95–100.

3. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. *Под ред.О.А. Банных и М.Е. Дрица*. М.: Металлургия. 1986. 439 с.

4. *Hartman P., Perdok W.G.* On the relation between structure and morphology of crystal. I. / Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 49–52.

5. *Hartman P., Perdok W.G.* On the relation between structure and morphology of crystal. II. / Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 525–529.

Сиреневое чудо Сибири — чароит: кристаллическая структура и политипия

И. В. Рождественская[1], Э. Маньоли[3], М. Цанк[2], В. Депмайер[2], У. Колб[3]

[1] СПбГУ, Санкт-Петербург; *ivrozhdestvenska@mail.ru,*
[2] Университет Христиана-Альбрехта, Киль, Германия; *wd@min.uni-kiel.de*
[3] Университет Иоганна Гутенберга, Майнц, Германия; *mugnaiol@uni-mainz.de*

Чароитит — ювелирно-поделочный камень с разнообразными оттенками фиолетовой окраски от светло-сиреневой с нежным шелковистым отливом до темно-фиолетовой, широко известен среди минералогов, ювелиров и любителей камня благодаря своей уникальности. Основные его качества: высокие декоративные свойства, высокая механическая прочность, отличная полируемость до зеркального блеска. Включения кварца, полевых шпатов, зеленого эгирина, медово-желтого тинаксита, токкоита и других минералов придают камню своеобразный, неповторимый рисунок. Своей сиренево-фиолетовой окраской он обязан чароиту. Содержание чароита в чароititовой породе может варьировать от 30 до 90 %. Минерал был найден и описан В. П. и Ю. Г. Роговыми, назван чароитом по месту находки, на водоразделе рр. Токко и Чара, на месторождении «Сиреневый камень» Мурунского щелочного массива (на границе Якутии и Иркутской области, Россия) и утвержден как новый минерал в 1978 г. [1].

Чароит относится к щелочным кальциевым силикатам и встречается в парагенезисе с такими минералами как франкаменит, канасит, майзерит, агреллит, токкоит, тинаксит, структура которых была изучена в 80–90-х гг. Основными компонентами состава этих минералов являются кремний, кальций, калий, натрий, кислород, фтор и гидроксильная группа. Однако, несмотря на многочисленные усилия исследователей, структура чароита не поддавалась расшифровке из-за его тонковолокнистого строения, не образующего кристаллов, подходящих для исследования традиционными методами структурного анализа. Лишь благодаря развитию в последние годы новейших методов высокоразрешающей электронной микроскопии (HTREM), прецессионной электронной дифракции (PED) и автоматической дифракционной томографии (ADT) структура чароита была сначала предсказана на основании данных (HTREM) [2], а затем определена с помощью методов (PED) и (ADT) [3], позволяющих проводить исследования кристаллов размерами в несколько десятков нанометров.

Идеальная кристаллохимическая формула чароита может быть представлена как $(K, Sr, Ba, Mn)_{15–16}(Ca, Na)_{32}[(Si_{70}(O, OH)_{180})](OH, F)_{4.0}\cdot H_2O$ или в виде структурной формулы $(K,Sr,Ba,Mn)_{15–16}(Ca, Na)_{32}[(Si_6(O, OH)_{17})_2(Si_{12}(O, OH)_{30})_2(Si_{17}(O, OH)_{43})_2](OH, F)_{4.0}\cdot nH_2O$, Z = 1, пр. гр. $P2_1/m$. Структура чароита содержит три различных типа кремнекислородных радикалов, образованных трехзвенными цепочками, проходящими вдоль [001]. Радикалы расположены между лентами реберно-поделенных Ca- и Na-октаэдров. Катионы K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+} и молекулы H_2O располагаются внутри кремнекислородных радикалов. Три радикала: трехзвенная двойная лента (**DC**) $[Si_6O_{17}]^{10–}$ — ксонотлитовая лента, трубчатый циклично-разветвленный трехзвенный тройной радикал (**TC**) $[Si_{12}O_{30}]^{12–}$ — радикал, встреченный ранее в структуре синтетического $Li_2Mg_2[Si_4O_{11}]$ и новый трубчатый гибридный трехзвенный четверной радикал (**QC**) $[Si_{17}O_{43}]^{18–}$. Все радикалы лежат на зеркальной плоскости и чередуются вдоль оси *x* (Рис. 1). Горизонтальные Si_2O_7 группы каждого радикала связывают отдельные группы Ca-октаэдров таким образом, что апикальные кислороды Si_2O_7 групп соседних радикалов присоединяются к различным вершинам вертикальных ребер октаэдров. Вследствие этого соседние радикалы сдвинуты относительно друг друга на половину трансляции вдоль оси *z*, а элементарная ячейка представляет собой модуль с фиксированным взаимным положением трех различных радикалов. Такие модули составляют слой, параллельный плоскости (100) и чередуются вдоль оси *x*.

Электронно-дифракционные (SAED) картины вдоль [010] от различных волокон показали, по крайней мере, четыре различные модификации чароита. Для двух наиболее часто встречающихся модификаций по порошковой дифракционной картине

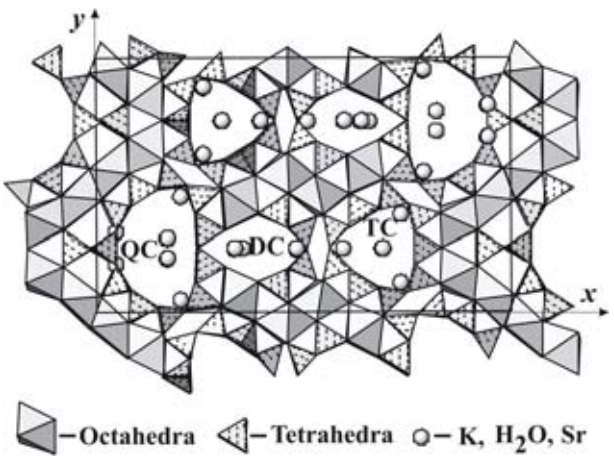


Рис. 1. Проекция структуры чароита на плоскость (001)

были уточнены параметры элементарных ячеек. Для одной модификации: $a = 32.072(2)$, $b = 19.671(1)$, $c = 7.155(1)$ Е, $\beta = 90.00(1)^\circ$, для другой: $a = 32.272(1)$, $b = 19.671(2)$, $c = 7.155(1)$ Е, $\beta = 96.36(2)^\circ$ [4]. Они отличаются, в основном, углом β. Некоторые SAED картины показывали удвоение параметра a, а диффузные рефлексы вдоль $h0l$ с ($l = 2n+1$) и взаимное прорастание наноразмерных волокон указывают на разупорядочение слоев.

Политипизм — достаточно частое явление в силикатных минералах [5]. В трехзвенных цепочечных силикатах, где октаэдрические ленты и тетраэдрические силикатные цепи располагаются вдоль оси z, политипизм обычно связан с ошибками наложения, сдвигами блоков или слоев в кристаллической структуре. Параметр $c \cong 7.3$ Е равен двум ребрам октаэдра, а так же периоду повторяемости трехзвенного силикатного радикала. Таким образом, метрические соотношения между октаэдрическими фрагментами и трехзвенными силикатными радикалами позволяют тетраэдрическому радикалу присоединяться к колонке октаэдров двумя различными путями, со сдвигом $\cong 3.65$ Е вдоль оси z.

Именно такая картина наблюдается в двух изученных политипах чароита-90 и чароита-96 (условно названы по углу моноклинности β). Поскольку структура чароита содержит три различных кремнекислородных радикала, сдвинутых относительно друг друга на S c и образующих единый фиксированный модуль, то при образовании политипов сдвиг может происходить между модулями. Как показано в [6] этот сдвиг имеет место между гибридным трехзвенным квадрупольным радикалом (**QC**) $[Si_{17}O_{43}]^{18-}$ и сдвоенной трехзвенной лентой (**DC**) $[Si_6O_{17}]^{10-}$ (Рис. 2). В чароите-90 наложение слоев происходит без сдвигов, в чароите-96 каждый последующий слой сдвигается на S c. Наложение слоев с последовательными сдвигами +S c и -S c приводит к политипу чароит-2a. Наложение слоев с беспорядочными сдвигами приводит к неупорядоченному чароиту-d. Более сложные политипы чароита могут быть легко предсказаны как более сложная последовательность наложения слоев вдоль оси x. Политипы чароита хорошо объясняются с точки зрения OD-теории как последовательное наложение слоев с параметрами b, c, $a/2$, связанных винтовой осью 2_S, параллельной оси z [6]. В соответствии с системой обозначения политипов Гарда, принятой IUCR и IMA, эти политипы могут быть обозначены как: чароит-90 – шOabc, чароит-96 — Mabc, чароит-2a — шO2abc и чароит-d - Ma_dbc.

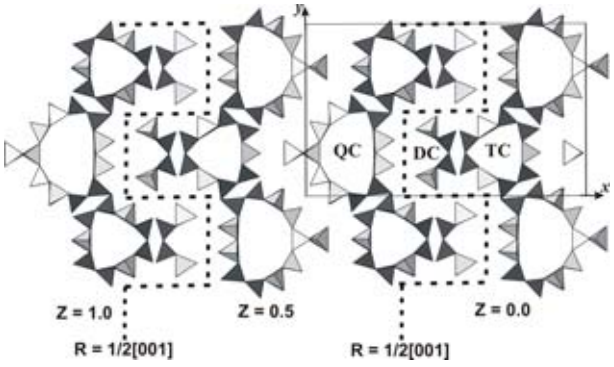


Рис. 2. Взаимное расположение трех силикатных радикалов. Штриховой линией показана «плоскость» сдвига

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-05-01119-а)

Литература

1. *Рогова В. П., Рогов Ю. Г., Дриц В. А., Кузнецова Н. И.* Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. Зап. ВМО, 1978. Ч. 107, Вып. 1. С. 94—100.

2. *Rozhdestvenskaya I., Kogure T., Abe E., Drits V. A.* A structural model of charoite // Mineralogical Magazine, 2009. V. 73, № 5. P. 883—890.

3. *Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T.* The structure of charoite, $(K, Sr, Ba, Mn)_{15-16}(Ca, Na)_{32}[(Si_{70}(O, OH)_{180})](OH,F)_{4.0} * nH_2O$, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineralogical Magazine, 2010. V. 74, № 1. P. 159–177.

4. *Рождественская И. В., Дриц В. А.* Особенности порошковой дифракционной картины чароита. ЗВМО. (в печати).

5. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography Of Modular Materials. New York: Oxford University Press, 2004. 370 pp.

6. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S.. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineralogical Magazine, 2011. V. 75, № 6. P. 2833–2846.

Синтетические диванадаты — разновидности минералов группы мелилита: особенности кристаллохимии

Е. В. Яковлева, О. В. Якубович, О. В. Димитрова
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

В группу мелилита $(Ca, Na)_2(Mg, Fe, Al)(Al, Si)_2O_7$ входят минералы с общей формулой $A_2MT_2O_7$ (A = Na, Ca; M = Mg, Al, Zn, Be, Fe^{2+}, B; T = Si, Al). Помимо самого мелилита, это окерманит ($Ca_2MgSi_2O_7$), геленит ($Ca_2Al_2Si_2O_7$), гардистонит ($Ca_2ZnSi_2O_7$), гугиаит $Ca_2BeSi_2O_7$ и окаямалит $Ca_2B(Si, B)O_7$. Окерманит и мелилит в природе часто встречаются в контактово-метасоматических образованиях среди кремнистых известняков и доломитов, а также в ультраосновных эффузивных щелочных породах, богатых кальцием. Гардистонит известен в метаморфизованных цинковых рудах, геленит, гугиаит и окаямалит — в известковых скарнах.

Все минералы этой группы кристаллизуются в тетрагональной сингонии; их кристаллические структуры подчиняются ацентричной пространственной группе $P\bar{4}2_1m$. Основа структурного типа мелилита — диортогруппы $[T_2O_7]$, соединенные между собой тетраэдрами MO_4 с образованием 5-членных колец (рис. 1, а), которые уложены в слои параллельные (001). Слоистая структура обусловливает совершенную спайность минералов по плоскости (001). Вдоль оси c элементарной ячейки $[MT_2O_7]$-слои переложены атомами Ca (Na) (рис. 1, б).

Известно много синтетических структурных аналогов минералов группы мелилита. В последнее десятилетие *методом твердофазного синтеза* были *получены* изоструктурные ванадаты: $Na_2ZnV_2O_7$[1] и $K_2MnV_2O_7$ [2]. Еще одна группа диванадатов, а именно фазы $K_2MgV_2O_7$ [3], $KRbMnV_2O_7$ [2]и $Rb_2MnV_2O_7$ [2], — кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе $P4_2/mnm$. Кристаллические структуры этих соединений являются производными от структурного типа мелилита, основное различие состоит в наличии горизонтальной плоскости отражения между слоями $[MV_2O_7]$, которая удваивает параметр c элементарной ячейки. Центросимметричные кристаллические структуры характерны также для ряда фосфатов Co и Zn: $A_2MP_2O_7$ (A = Na, K, Ag; M = Zn, Co).

В рамках работ по анализу особенностей кристаллохимии ванадия в корреляции с условиями образования ванадиевых минералов и «минералогически вероятных» синтетических разновидностей, мы синтезировали диванадат калия и цинка $K_2ZnV_2O_7$ [4] и исследовали его кристаллическую структуру: a = 8.359(5), c = 11.361(5) Е, пр. гр. $P4_2/mnm$, Z = 4, $\rho_{выч.}$ = 1.495 г/см^3, $R1$ (для отражений с $I > 4\sigma(I)$, 624) = 0.0249, $\omega R2$ (для всех независимых отражений, 657) = 0.0594, число уточняемых параметров = 39. Координаты базисных атомов с эквивалентными тепловыми поправками приведены в табл. 1.

Основные фрагменты, формирующие кристаллическую структуру $K_2ZnV_2O_7$, представлены на рис. 2: это оксокомплексы ванадия и цинка. В искаженных тетраэдрах VO_4 межатомные расстояния V–O лежат интервале 1.638(2) — 1.806(2) Е. Максимальное значение расстояния V — O = 1.806(2) характеризует связи в диванадатной группе; две равные по величине длины связей V — O = 1.706(2) Е отвечают вершинно-мостиковым контактам V — O — Zn между оксокомплексами ванадия и цинка. Минималь-

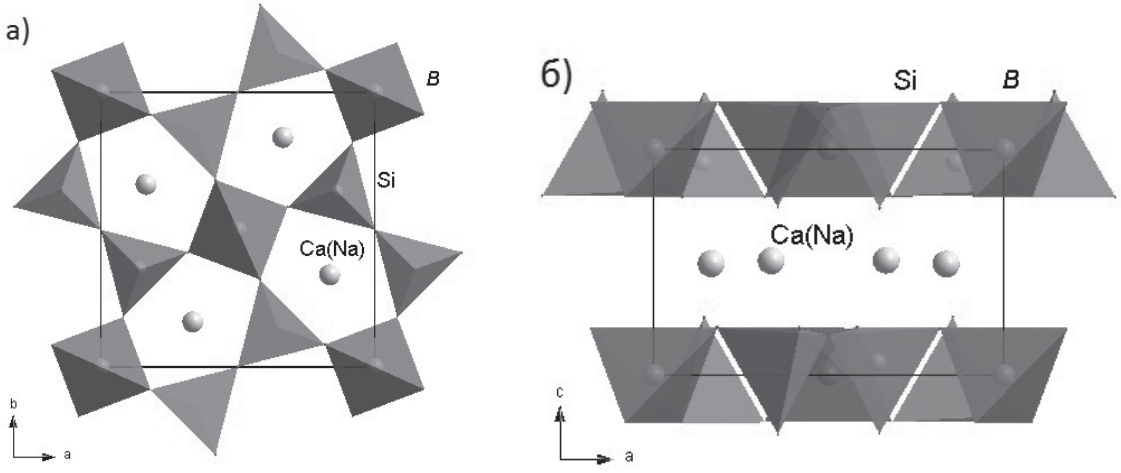


Рис. 1. Кристаллическая структура минералов группы мелилита $(Ca,Na)_2MSi_2O_7$ (M = Mg, Al, Zn, Be, Fe^{2+}, B): проекция ab (а) и вид вдоль оси c (б)

Таблица 1

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты $K_2ZnV_2O_7$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{экв}$
Zn1	0.0	0.5	0.25	0.01565(11)
V1	0.14230(4)	0.85770(4)	0.21262(4)	0.01300(11)
K1	–0.14736(8)	0.85264(8)	0.5	0.0217(2)
K2	–0.17945(17)	0.82055(17)	0.0	0.0306(5)
K2’	–0.224(5)	0.838(5)	0.0	0.0306(5)
O1	0.0	1.0	0.1548(3)	0.0194(6)
O2	0.32467(18)	0.91005(19)	0.15718(14)	0.0204(3)
O3	0.14035(19)	0.85965(19)	0.3568(2)	0.0226(5)

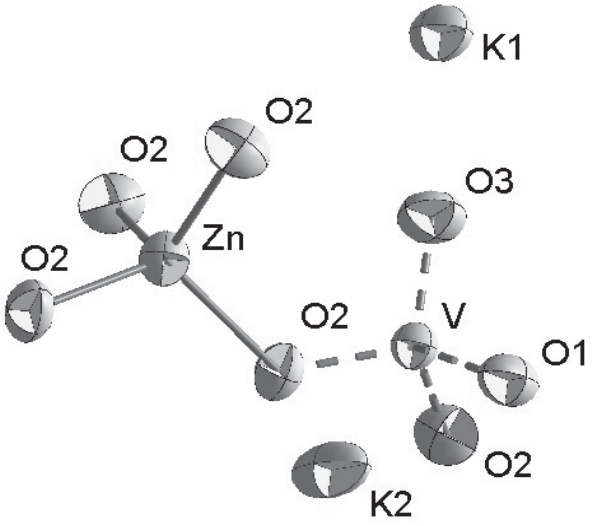


Рис. 2. Типы координации катионов в кристаллической структуре $K_2ZnV_2O_7$: независимый фрагмент структуры — тетраэдры V и тетраэдры Zn; эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90 %

ная длина отвечает связи V — O = 1.638(2) до атома кислорода «висячей» вершины в тетраэдре. Этот атом кислорода участвует также лишь в координации крупных щелочных катионов K^+. Атомы Zn на оси четвертого порядка формируют правильные тетраэдры с одинаковыми расстояниями Zn — O = 1.956(2) Е. Все вершины тетраэдров ZnO_4 поделены с полиэдрами V. Атомы K в двух симметрийно независимых позициях расположены в плоскостях *m* между слоями и координированы 8 атомами кислорода. При этом, один из атомов калия статистически разупорядочен между двумя положениями на расстоянии 0.40 Е в отношении 0.92(1) : 0.08(1).

В кристаллической структуре $K_2ZnV_2O_7$ диванадатные группировки $[V_2O_7]$ объединяясь с тетраэдрами ZnO_4 в 5и-членные кольца, формируют анионные слои параллельные плоскости *ab* и расположенные на уровнях $z \approx$ j и s (рис. 3, а). Каждое 5-членное кольцо образовано тремя тетраэдрами VO_4 и двумя ZnO_4. Крупные щелочные катионы K^+ расположены между V/Zn слоями, связывая их в единую кристаллическую постройку вдоль оси *c* (рис. 3, б). Малый размер V, Zn-колец не допускает миграцию крупных атомов K вдоль (001); диффузию катионов в данной структуре можно ожидать лишь в межслоевом пространстве.

Общая кристаллохимическая формула фосфатов и ванадатов, структуры которых производны от структурного типа мелилита, имеет вид: $^{[8]}A^+_2{}^{[4]}M^{2+[4]}T^{5+}_2O_7$, где A^+ — Na, K, Rb; M^{2+} — Mg, Mn, Zn, T^{5+} — V, P (в квадратных скобках указано к. ч.

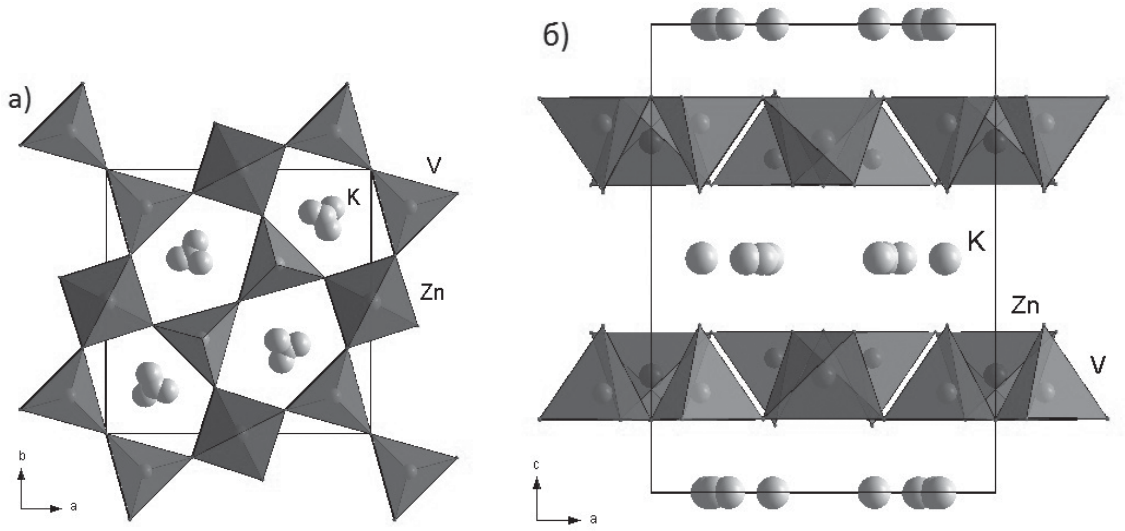


Рис. 3 Кристаллическая структура $K_2ZnV_2O_7$: проекция *ab* (а) и вид вдоль оси *c* (б)

Таблица 2

Кристаллографические характеристики соединений $^{[8]}A^{+}_{2}{}^{[4]}M^{2+[4]}V_2O_7$

Соединение	Параметры э. я. a, c, Å	R_M^{2+}, Å	R_A^{+}, Å	R_A^{+} / R_M^{2+}	Литература
Пр. гр. $P4_2/mnm$, Z = 4					
$K_2MgV_2O_7$	8.38(2), 11.36(2)	0.57	1.51	2.65	3
$K_2ZnV_2O_7$	8.369(2), 11.367(5)	0.60	1.51	2.52	Наши данные
$KRbMnV_2O_7$	8.530(6), 11.466(5)	0.66	1.56	2.36	2
$Rb_2MnV_2O_7$	8.577(6), 11.809(6)	0.66	1.61	2.44	2
Пр. гр. $P\text{-}42_1m$, Z = 2					
$Na_2ZnV_2O_7$	8.271(4), 5.113(2)	0.60	1.18	1.96	1
$K_2MnV_2O_7$	8.609(3), 5.538(4)	0.66	1.51	2.28	2

соответствующего элемента). В табл. 2 приведены основные кристаллографические и некоторые кристаллохимические характеристики ванадатов рассматриваемых структурных типов. Внутри каждой группы в таблице они расположены по мере возрастания радиуса иона B^{2+}.

Сопоставление диванадатов калия с общей формулой $K_2MV_2O_7$ (M = Mn, Zn, Mg) показывает, что структурный тип мелилита характерен для фазы $K_2Mn^{2+}V_2O_7$, тогда как изовалентные, но более мелкие катионы Mg^{2+} и Zn^{2+} инициируют формирование центросимметричных кристаллических построек в рамках элементарных ячеек с удвоенным параметром c. Напротив, уменьшение радиуса атома в A позиции при сохранении состава остальной части структуры, как в случае пары $K_2ZnV_2O_7$ и $Na_2ZnV_2O_7$, приводит к смене центросимметричной структуры на ацентричную. Как следует из данных табл. 2, пределы изотипии диванадатов, в общем случае, определяются величиной отношения ионных радиусов атомов в позициях A и M. Смена структурного типа происходит на рубеже значения $R_A^{+}/R_M^{2+} \approx 2.3$. Так, для соединений с центром инверсии характерны величины отношений ионных радиусов в интервале 2.36–2.65, а для ацентричных фаз аналогичные значения составляют 1.96 и 2.28. Важно отметить, что не известно ни одного соединения, кристаллизующегося в обеих пространственных группах.

Литература

1. *Tyutyunnik A. P., Zubkov V. G., Surat L. L., Slobodin B. V., Svensson G.* Synthesis and crystal structure of the pyrovanadate $Na_2ZnV_2O_7$ // Powder Diffr. J., 2005. V. 20, №3. P. 189–192.

2. *Yahia H. B., Gaudin E., Darriet J.* Crystal Structures of New Pyrovanadates $A_2MnV_2O_7$ (A = Rb, K) // Z. Naturforsch., 2007. B62, №7. P. 873–880.

3. *Мурашова Е. В., Великодный Ю. А., Трунов В. К.* Структура двойного пированадата $K_2MgV_2O_7$ // Журн. неорг. химии, 1988. Т. 33, №6. С. 1593–1595.

4. *Krachodnok S., Haller K. J., Williams I. D.* Improved Synthesis of Alkali Metal Vanadates Using a Hydrothermal Method // Engineering J., 2012. V. 16, №3. P. 19–27.

5. Кристаллическое и некристаллическое состояние минерального вещества. Минералы и минералоиды

Влияние немагнитных примесей на критические свойства магнетиков описываемых решеточными моделями Изинга и Поттса

А. Б. Бабаев[1, 2], А. К. Муртазаев[1, 3]

[1] Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала
[2] Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала; *b_albert78@mail.ru*
[3] Дагестанский государственный университет, Махачкала

Изучение критических свойств магнитных материалов, содержащих примеси и другие дефекты структуры, представляет большой теоретический и экспериментальный интерес [1]. Это обусловлено тем, что большинство реальных твердых тел содержит примеси и другие дефекты структуры, присутствие которых влияет на их физические свойства и, в частности, может существенно влиять на их критические свойства. В связи с этим существует серьезная необходимость знать закономерности влияния примесей на те или иные свойства твердых тел.

Было показано, что вмороженные немагнитные примеси изменяют критические показатели системы, если соответствующий показатель теплоемкости чистой системы положителен (критерий Харриса) [2]. В тоже время имеются основания предполагать, что немагнитные примеси оказывают совершенно другое влияние, вплоть до изменения рода фазового перехода (ФП) на системы описываемых моделями Поттса. При изучении этих вопросов лабораторные и теоретические исследования сталкиваются с большими и труднопреодолимыми проблемами.

В настоящей работе исследовано влияние вмороженных немагнитных примесей на критические свойства в трехмерных изингоподобных моделей (модель Изинга и модель Поттса) в зависимости от концентрации вмороженных немагнитных примесей c, c=1-p на основе однокластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло (МК). В более ранних работах [3, 4] нами была выдвинута и с помощью вычислительного эксперимента подтверждена гипотеза о двухрежимном характере критического поведения трехмерной примесной модели Изинга. Трехмерная разбавленная модель Поттса для случая числа состояний спина q=3 нами была частично исследована в работе [5]. В этой работе было показано, что для трехмерной модели Поттса с числом состояний спина q=3, для которой в отсутствии структурного беспорядка наблюдается слабо выраженный ФП первого рода внесение в систему незначительной доли вмороженных немагнитных примесей c порядка 5 % (c=1-p, p=0.95) достаточно чтобы наблюдалось поведение характерное для ФП второго рода.

Что касается трехмерной разбавленной модели Поттса с q=4, то до сих пор нет достоверных данных о влиянии немагнитных примесей на ФП, не установлен класс универсальности критического поведения, нет сведений о зависимости критических индексов от концентрации немагнитных примесей, особенно когда беспорядок реализован в виде вмороженных немагнитных примесей [6]. Единственным надежно установленным фактом является то что в чистой модели происходит ФП первого рода [6].

При построении модели Поттса с числом состояний спина q=4 необходимо иметь в виду следующие особенности: в узлах кубической решётки расположены спины S_i, которые могут находиться в одном из $q \geq 2$ состояний и немагнитные примеси; немагнитные примеси распределены случайно и фиксированы на различных узлах решетки; энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях или же, если хотя бы в одном узле находится немагнитный атом, и равна |J|, если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях. С учетом этих особенностей гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

где $\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$

и $\rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$.

Исследовались системы с линейными размерами $L \times L \times L = N$, L=20–32. Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L. Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов p=1.00; 0.90; 0.65. Кроме того, проводилось усреднение по различным начальным конфигурациям. В случае p=1.0 для усреднения использовалось 10 начальных конфигураций. Для систем с концентрацией p=0.90; 0.65 осуществлялось конфигурационное

усреднение по 100 и 3000 различным конфигурациям соответственно, причем для каждой примесной конфигурации выполнялось усреднение по длине цепи $\tau = 180\tau_0$.

Для анализа характера ФП наиболее эффективным методом зарекомендовал себя метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [7]:

$$V_L(T,p) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3\langle E^2 \rangle_L^2}, \qquad (2)$$

$$U_L(T,p) = 1 - \frac{\langle m^4(T,p;L) \rangle_L}{3\langle m^2(T,p;L) \rangle_L^2}, \qquad (3)$$

где E — энергия и m — намагниченность системы с линейным размером L.

Выражения (2) и (3) позволяют определить $T_c(p)$ с большой точностью в фазовых переходах первого и второго рода соответственно. Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать тип ФП в системе. Известно, что ФП первого рода характеризуются следующими отличительными особенностями [8]: усредненная величина $V_L(T, p)$ стремится к некоторому нетривиальному значению V^* согласно выражению $V(T, p) = V^* + bL^{-d}$ при $L \to \infty$ и $T = T_c(L)$, где V^* отлична от 2/3, а минимальная величина $U_{L,min}(T=T_{min}, p)$ расходится $U_{L,min}(T=T_{min}, p) \to -\infty$ при $L \to \infty$; максимумы теплоемкости C и восприимчивости χ пропорциональны объему L^d. Кроме того, в случае ФП второго рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера $U_L(T,p)$ имеют четко выраженную точку пересечения. Характерные зависимости кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ от температуры и линейных размеров L для слабо разбавленной модели Поттса с q=4 систем при p=0.90 приведены на рис. 1. Заметим, что из вставки к рис. 1 наглядно видно, что нетривиальная величина, полученная при аппроксимации в соответствии с выражением (4) V^* не стремится к 2/3 при $L \to \infty$. Такое поведение, как отмечалось, характерно для ФП первого рода. Температурные зависимости кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ от температуры для сильно разбавленных систем с разными линейными размерами при p=0.65 приведены на рис. 2. Заметим, что из вставки к рис. 2 наглядно видно, что нетривиальная величина V^* в отличии от слабо разбавленного режима (p=0.90), $V^* \to 2/3$ при $L \to \infty$. Такое поведение как отмечалось характерно для ФП второго рода. Определенные методом кумулянтов Биндера критические температуры $T_c(p)$ для 3D модели Поттса с q=4 равны $T_c(0.90)$=1.4375; $T_c(0.65)$=1.0222; в единицах J/k_B.

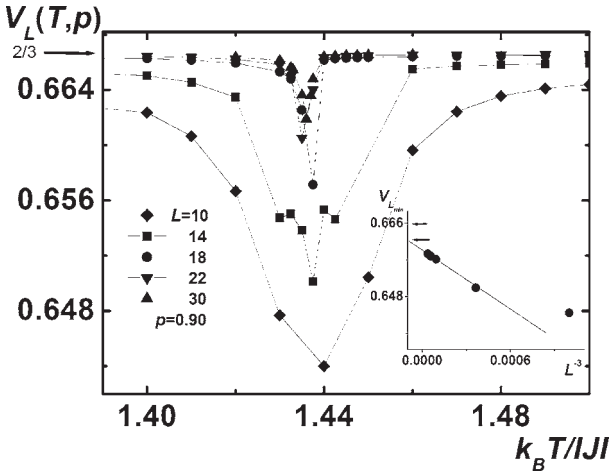


Рис. 1. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ для 3D модели Поттса с q=4 при p=0.90

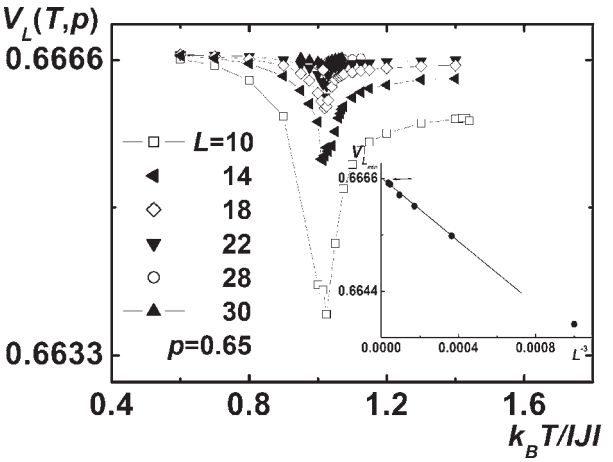


Рис. 2. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ для 3D модели Поттса с q=4 при p=0.65

Для всех рассмотренных систем, в которых наблюдается ФП второго рода, на фазовой диаграмме для этой модели нами на основе теории конечно-размерного скейлинга (КРС) [9] рассчитаны статические КИ теплоемкости α, восприимчивости γ, намагниченности β, и критический индекс радиуса корреляции ν.

Расчет КИ проводился в сильно разбавленном режиме (p=0.65). Для расчета КИ α, β, γ и ν строились зависимости m, χ, C и V_n от L (см. зависимость намагниченности m от линейных размеров L, рис.3).

Анализ данных, выполненный с использованием нелинейного метода наименьших квадратов, позволил определить следующие значения α/ν =–0.187(11), β/ν = 0.691(31), γ/ν = 1.521(30), $1/\nu$ = 1.342(13). Затем, с использованием значений n, полученных в рамках данного исследования, были получены следующие индексы α =–0.139(11), β=0.514(24) и γ=1.133(30). Более подробно эта процедура описана в работах [3, 4].

Таким образом, очевидно, что для 3D модели Поттса с q=3 немагнитные примеси порядка c=0.05, c=1-p приводит к смене ФП первого рода на второй. Для слабо разбавленной модели Поттса (p=0.90) с числом состояний спина q=4 такая смена ФП не происходит. При p=0.65 для последней модели на-

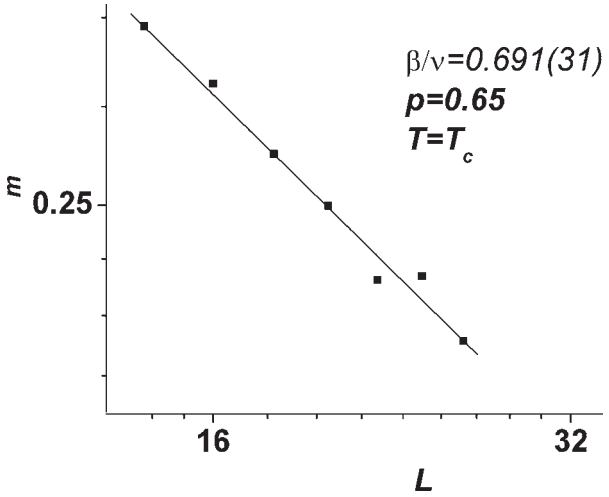


Рис. 3. Зависимость намагниченности *m* от линейных размеров системы *L* для 3D модели Поттса с *q*=4 при $T=T_c$

блюдается поведение характерное для ФП второго рода.

Работа поддержана грантом РФФИ (№13-02-00220-а, №12-02-31428_мол_а) и выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № П559 и № 02.270.11.03.97), «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России» на 2007-2013 годы (госконтракт № 16.552. 11.7051), и при Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.1092 «Разработка и исследование моделей перспективных наноструктур методами компьютерного моделирования».

Литература

1. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. Москва: Мир, 1980. 198 с.

2. *Harris A. B.* // J. Phys C, 1974. V.7. P. 1671.

3. *Муртазаев А. К., Камилов И. К., Бабаев А. Б.* // ЖЭТФ, 2004. Т. 126. С. 1377

4. *Murtazaev A. K., Babaev A.B.* // JMMM, 2009. V. 321, P. 2630.

5. *Муртазаев А. К., Бабаев А. Б., Азнаурова Г. Я.* // ЖЭТФ, 2009. Т. 136. С. 516.

6. Wu F.Y. // *Rev. Mod. Phys.*, 1982. V.54. P.235.

7. *Eichhorn K., Binder K.* // J. Phys. Condens. Matter, 1996. V. 8. P. 5209.

8. *Loison D., Schotte K.D.* // Eur. Phys. J. B, 1998. V. 5. P. 735.

9. *Fisher M.E., Barber M.N.* // Phys. Rev. Lett., 1972. V. 28. P. 1516.

Локальные электропроводящие свойства, состав и структура шунгитов Карелии

Е. А. Голубев

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

Шунгитовый углерод обладает уникальными электромагнитными свойствами, обеспечивающими широкие возможности для его использования при экранировании электромагнитного излучения, в электротермических процессах и т. д. По многим позициям шунгит является аналогом синтетического стеклоуглерода, популярность которого для электротехнических применений растет. Отличие шунгитов от стеклоуглерода заключается, прежде всего, в наличии разнообразных примесей и широком варьировании структурных параметров, обусловленном различными физико-химическими условиями образования в геологической среде. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур [1–5]. На основании результатов структурных изучений шунгитов обосновываются схемы возможных механизмов влияния наноразмерных структур на их электрофизические свойства [6–10]. При этом базирование указанных схем на изучении макроэлектрофизических свойств шунгитов стимулировало изучение электропроводящих свойств шунгитового углерода с локальностью сравнимой с размерами их структурообразующих элементов при помощи сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) методами отображения сопротивления растекания тока и электросиловой спектроскопии.

В качестве образцов использовались образцы наноструктурированных углеродных веществ из основных шунгитовых месторождений и проявлений Карелии. Различия условий образования привело к некоторым отличиям в их молекулярной структуре и надмолекулярном строении, а также элементном и минеральном составах. Исследование электрофизических свойств проводилось с помощью универсального комплекса СЗМ Интегра Prima (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Съемки проводились на свежесколотых высушенных поверхностях шунгитов в комнатных условиях. Структурное состояние изучаемой поверхности контролировалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния, а элемен-

тный состав оценивался методом рентгеноспектрального анализа с помощью спектрометра Link ISIS, сопряженного со сканирующим электронным микроскопом JSM6400 (Jeol, Япония).

Сопоставление топографических изображений и соответствующих им изображений сопротивления растекания с результатами рентгеноспектрального элементного картирования позволило различить вклад структурной и химической составляющей в электропроводящие свойства образцов. Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) позволили определить, что в шунгитах либо преобладает электропроводимость по металлическому типу практически без порогового напряжения, либо имеется существенная величина порогового напряжения, свидетельствующая о полупроводниковом характере электропроводимости. Причем первый тип проводимости свойственен жильным шунгитам, тогда как второй – переотложенным. Среди причин подобного различия наиболее вероятным на данном этапе исследований представляется влияние химического состава образцов либо локальных участков поверхности, на которых проводилось снятие вольт-амперных характеристик [11]. Оценка вклада наноразмерных частиц, слагающих шунгиты, и параметров молекулярной структуры, ранее определенных по данным рентгеноструктурного анализа и электронографии, показывает, что наноразмерные частицы вносят решающий вклад в карту путей растекания тока на поверхности шунгитов. Агрегаты углеродных глобул формируют всестороннюю электропроводящую сеть в шунгитовом веществе, преимущественно в виде цепочек из контактирующих частиц. Для ВАХ образцов из разных месторождений имеются индивидуальные особенности, в частности, несимметричность ВАХ, гистерезисы ВАХ в области как положительных, так и отрицательных подаваемых напряжений. Для ранее описанных структурно-схожих наногранулированных композитов металл-диэлектрик гистерезис ВАХ объясняется процессами поляризации диэлектрической составляющей. В точках снятия таких ВАХ в шунгитах количество примесных диэлектрических элементов (кремния, хлора, азота) локально достигает существенных для изменения электропроводящих свойств значений. Тип проводимости при малых токах существенно определяется интеркаляцией примесных элементов по границам графеновых слоев и наличием минеральных микровключений, и, в значительно меньшей степени, наноразмерными структурными особенностями.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МД-1072.2012.5, Программы Президиума РАН 12-П-5-1027. Автор благодарит С.И. Исаенко (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) за проведение спектроскопии КРС и В.Н. Филиппова (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) за осуществление элементного анализа.

Литература

1. *Зайденберг А. З., Ковалевский В. В, Рожкова Н. Н, Туполев А. Г.* О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журнал физической химии. 1996. № 1. С. 107–110.

2. *Ковалевский В. В.* Структура шунгитового углерода // Журнал неорганической химии. 1994. №. 39. С. 28–32.

3. *Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 243–256.

4. *Юшкин Н. П.* Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // Доклады АН. 1994. Т.337. № 6. С. 800–803.

5. *Голубев Е. А.* Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 155 с.

6. *Парфеньева Л. С., Смирнова И. А., Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Стефанович Г. Б.* Электропроводность шунгитового углерода // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 1. С. 234–236.

7. *Березкин В. И., Константинов П. П., Холодкевич С. В.* Эффект Холла в природном стеклоуглероде шунгитов // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 10. С. 1783–1786.

8. *Берёзкин В. И.* Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе. Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук. Новгород. 2009. 33 с.

9. *Зайцев Г. Н., Ковалевский В. В.* Влияние структуры и влажности шунгитовых пород на их электрические свойства // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 9. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. С. 135–139.

10. *Туполев А. Г., Рожкова Н. Н.* Вклад наноразмерных составляющих в электрофизические свойства углеродных материалов // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 11. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. С. 249–254.

11. *Голубев Е. А.* Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 5. С. 995–1002.

Структурные параметры шунгитов по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии

Е. А. Голубев[1], В. В. Уляшев[1], А. А. Велигжанин[2]
[1] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *golubev@geo.komisc.ru*
[2] НИЦ Курчатовский Институт, Москва и Московский Физико-Технический Институт

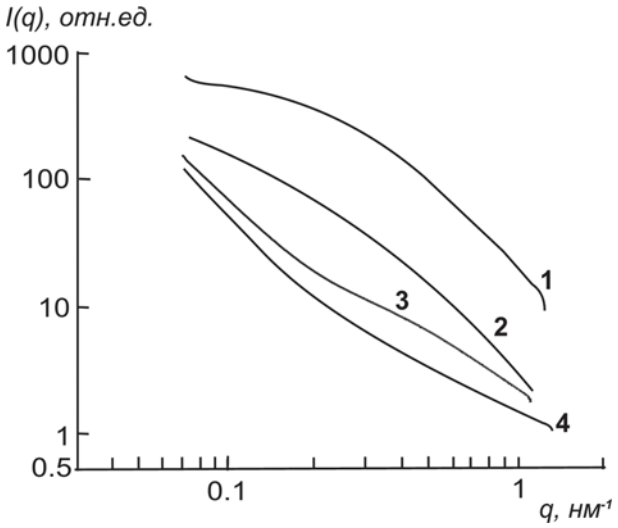
Анализ рассеяния излучений разной природы для исследования шунгитов Карелии [1] применяется уже несколько десятилетий [2–4]. Структурирование углерода в шунгитовых породах привело к формированию углеродных частиц, сложенных пачками деформированных графеновых сеток [3]. Размеры этих частиц варьируются от единиц до десятков нанометров [5, 6]. Для изучения строения в таком размерном диапазоне было использовано малоугловое рассеяние (МУР) [7, 8]. В результате были оценены геометрические параметры структурных элементов для шунгитов из различных месторождений, определены фрактальные размерности, пористость. Однако, неоднозначность интерпретации данных малоуглового рассеяния для неоднородно структурированных объектов, методические трудности при расчете структурных параметров в полидисперсных полифазных системах по кривым МУР задают существенную неопределенность при интерпретации результатов. Использование синхротронного излучения (СИ) позволяет повысить информативность анализа МУР. Здесь будут представлены результаты изучения строения карельских шунгитов методом малоуглового рассеяния с использованием источника синхротронного излучения путем сравнительного анализа результатов различных методик расчета структурных параметров по кривым МУР с дополняющими их данными методов высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (ВРЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Материалом для исследования послужили четыре образца шунгита первой разновидности, сопоставляемые с высшими антраксолитами [1], из месторождений Зажогино, Максово, Шуньга и Чеболакша. Содержание углерода в образцах составляло не менее 95 %. Отбор образцов был обусловлен различиями указанных месторождений по способам и РТ-условиям формирования шунгитового вещества [1]. Малоугловое рентгеновское рассеяние измерено на установке «Дикси» Курчатовского источника синхротронного излучения. Длина волны излучения составляла 0.16 нм. Для обработки результатов синхротронного рассеяния использовалось программное обеспечение GNOM [9].

На рис. представлены экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния q в двойных логарифмических координатах. Традиционно для оценки размеров рассеивающих объектов используется распределение Гинье. По углам наклона зависимостей $Ln(I)$ от q^2 были определены геометрические параметры рассеивающих объектов в исследованных образцах, за исключением образца из Чеболакши. Для него перекрывающиеся участки прямых линий с кривой зависимости $Ln(I)$ от q^2 столь незначительны, что определение размеров рассеивающих объектов оказалось невозможным. Более корректно можно оценить размеры рассеивающих объектов, используя радиус инерции R_g, можно по положению максимумов на зависимости $K(q) = q^2 \cdot I$ от волнового вектора q (именуемых графиком Кратки) [11], а также по распределениям рассеивающих объектов по размерам $D_V(R)$. Формы кривых на зависимости Кратки у всех образцов различны. У образцов из Зажогино и Максово наблюдаются куполообразные зависимости с выраженными одним (у Зажогино) и двумя (у Максово) максимумами. Это свидетельствует о присутствии в образцах полидисперсных систем рассеивающих объектов, на фоне которых явно выделяются объекты определенного (преимущественного) размера. На графике образца из Шуньги кривая представляет собой плато, что можно интерпретировать как проявление равномерного распределения рассеивающих объектов по размерам. Для образца из Чеболакши график имеет вид равномерно возрастающей кривой, не имеющей даже слабовыраженных максимумов. Отсутствие максимумов свидетельствует о том, что либо в образце нет рассеивающих объектов в диапазоне величин от 1 до 45 нм, либо же их количество минимально. Результаты расчетов размеров рассеивающих объектов приведены в таблице.

Прямые наблюдения атомарного строения шунгитов методами ВРЭМ [10] показывают, что рассеивающими объектами размерами до десятка нанометров могут быть как частицы, сформированные пакетами графеновых слоев, так и внутренние и внешние (межчастичные) поры. По ВРЭМ-изображениям оценить форму частиц в данном диапазоне размеров затруднительно в силу многочисленных пересечений слоев, а также потому, что контраст излучения может давать и фазовая граница между

	Зажогино	Максово	Чеболакша	Шуньга
Размеры рассеивателей по $D_V(R)$, $2R$ (нм)	14.3	9.2; 3.2	не опред.	5.6
Размеры рассеивателей по Кратки, $2R$ (нм)	14.4	8.5; 3.9	не опред.	5.4
Размеры рассеивателей по Породу в области q, $2R$ (нм)	26	15	32	38
Размеры рассеивателей по углу наклона функции Гинье, $2R$ (нм)	29.0; 5.7(?)	14.4; 7.0	не опред.	38.0; 6.8; 5.0
Размеры частиц по данным АСМ, $2R$ (нм)	35	75	не опред.	90



Кривые малоуглового рассеяния синхротронного излучения в двойном логарифмическом масштабе: 1 — Максово; 2 — Зажогино; 3 — Шуньга; 4 — Чеболакша

пачками графитоподобных слоев и связующими (межглобулярными) слоями турбостратного углерода. СТМ-изображения показывают обособленные частицы размерами около 10 нм и соразмерные с ними поры. В этом размерном диапазоне определить вклады частиц и пор можно только по косвенным данным, что на данном этапе выходит за рамки работы.

У образцов из Шуньги и Максово размеры рассеивающих объектов на больших углах определяются плотностью упаковки наноразмерных частиц, наблюдаемых с помощью АСМ. Более плотная упаковка частиц у Максово определяет существенно меньший размер пор (14 нм) в сравнении с Шуньгой, где диаметр пор около 40 нм. Для шунгита из Зажогино есть все основания предполагать, что малоугловое рассеяние позволило оценить размер именно частиц, которые по данным МУРР составляют 25–27 нм, а по данным АСМ — около 35 нм. Крупные надмолекулярные частицы шунгитов Максово и Шуньги превышают 45 нм, поэтому мы считаем, что методом МУР были оценены размеры пор, образующихся при укладке надмолекулярных частиц.

Относительно малый размер глобул в шунгите из Зажогино позволил скоррелировать результаты АСМ и МУРСИ. Наблюдаемые на АСМ-изображениях частицы совпадают по размерам с оцениваемыми из результатов малоуглового рассеяния. Формы частиц, определенные по данным микроскопии и малоуглового рассеяния, также схожи.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МД-1072.2012.5, НШ-1310.2012.5, Программы Президиума РАН 12-П-5-1027, проекта УрО РАН 13-5-НП-152. Выражаем благодарность сотрудникам Курчатовского центра за проведение синхротронного эксперимента на оборудовании Центра коллективного пользования «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий» в рамках государственного контракта №16.552.11.7055.

Литература

1. *Филиппов М. М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2002. 280 с.

2. *Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М., Калинин Ю.К.* Структура минерала шунгит-I. // ДАН СССР, 1977. Т. 232. № 5. С. 1189–1192.

3. *Ковалевский В. В.* Структура шунгитового углерода. // Журнал структурной химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.

4. *Алешина Л. А., Кузьмина И. О., Фофанов А. Д., Шиврин О. Н.* Рентгенографическое определение структурных характеристик ближнего порядка в шунгите–I / Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. С.-Пб.: Наука, 1995. С. 104–106.

5. *Юшкин Н. П.* Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // Доклады АН. 1994. Т.337. № 6. С. 800–803.

6. *Голубев Е. А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода / Углеродсодержащие формации в геологической истории (под ред. Н.П. Юшкина и В.И. Рыбакова). Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000а. С. 106–110.

7. *Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В.* Структурная организация фуллере-

ноподобного шунгитового углерода / Сб. науч. трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». Минск: Изд-во НАН Беларуси. 2005. С. 100–107.

8. Avd*eev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L., Rosta L., Garamus V. M., Rozhkova N. N.* Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. V. 44. P. 954–961.

9. *Semenyuk A. V., Svergun D.I* . GNOM—a program package for small-angle scattering data processing. J. Appl. Crystallogr. 1991. V. 24 P. 537–540.

10. *Ковалевский В. В.* Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород: Дис. докт. геол.-мин. наук. Петрозаводск. 2007. 350 с.

11. *Glatter O., Kratky O.* Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc. Ltd, 1982. 515 p.

Авторадиационные повреждения в цирконе по данным компьютерного моделирования и проблемы изоляции радиоактивных отходов

А. Е. Гречановский[1], А. Б. Брик[1], В. В. Радчук[2], Б. Г. Шабалин[3]

[1] ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *grechanovsky@gmail.com*
[2] ИТГИП НАН Украины, Киев, Украина; *valentyn.radchuk@gmail.com*
[3] ИГОС НАН Украины, Киев, Украина; *igns@i.com.ua*

В последние десятилетия в ряде стран наметилась тенденция увеличения использования электроэнергии, вырабатываемой на АЭС. Однако, перспективы развития ядерной энергетики связаны со способностью эффективного обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ). Стеклование, или иммобилизация ОЯТ в стекло, является наиболее распространенным способом обращения с ним. Однако ОЯТ может храниться в таких матрицах не более 30-40 лет. Альтернативой для остекловывания ядерных отходов является утилизация высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) в керамические минералоподобные матрицы.

В настоящее время разработан ряд керамических материалов для утилизации ВАО и плутония. В качестве одной из наиболее перспективных матриц рассматривают силикат $ZrSiO_4$, имеющий природный аналог — минерал циркон. Несмотря на то, что структура циркона переходит из кристаллического состояния в аморфное (метамиктное) состояние под действием авторадиации в результате альфа-распада атомов урана и тория, матрицы на основе циркона по предварительным данным могут удерживать ВАО на протяжении более длительного времени (500-2000 лет в случае загрузки 10 мас. % ^{239}Pu), чем щелочные алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Кроме того, такие матрицы характеризуются высокой химической стойкостью, а также позволяют иммобилизировать ряд актиноидов.

Каждый акт альфа-распада приводит к возникновению альфа-частицы с энергией 4.2–5.5 МэВ и тяжелого атома отдачи с энергией 70–90 кэВ [1]. Процессы формирования и рекомбинации дефектов в поврежденной области, возникающей в результате альфа-распада, как правило, длятся десятки пикосекунд. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием альфа-распада проводят компьютерные модельные эксперименты. Первоначальные результаты были получены с помощью приближения парного соударения [2]. Несмотря на определенные успехи в предсказании количества дефектов и протяженности каскада смещенных атомов (КСА), этот метод не учитывает рекомбинацию дефектов, а также процессы аморфизации, связанные с формированием КСА с высокой плотностью дефектов. Существенное развитие суперкомпьютерных систем позволяет использовать более реалистичные способы моделирования, среди которых – моделирование методом молекулярной динамики (МД).

МД является одним из наиболее мощных вычислительных методов, эффективно применяемых для моделирования физических систем [3]. МД позволяет вычислять классические траектории отдельных атомов и групп атомов, исследовать динамику взаимодействия частиц в конденсированных системах (в том числе в минералах), а также позволяет получать информацию о процессах, происходящих на атомно-молекулярном уровне и на временах порядка нескольких сотен пикосекунд.

На протяжении последних лет был выполнен ряд МД вычислений для структуры циркона [4–6]. В этих работах авторы использовали различные наборы параметров межатомных потенциалов, что приводит к различиям в получаемых результатах. Поэтому **целью данного исследования** было изучение влияния способа получения и типа межатомных потенциалов на кинетику накопления и рекомбинации дефектов, возникающих в цирконе в результате движения в нем атома отдачи.

Методика моделирования. Метод молекулярной динамики состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. Кулоновские взаимодействия вычисляются с использованием эвальдовских сумм. В качестве межатомных потенциалов используются следующие короткодействующие потенциалы Букингема и Морзе [4].

В структуре циркона выбирается фрагмент, содержащий 1–1.5 млн атомов. Один из атомов циркония замещается атомом тория (аналог атома отдачи). На предварительном этапе моделирования фрагмент структуры приводится в состояние теплового равновесия в течение 10 пс при температуре моделирования с использованием различных ансамблей. При этом задается направление движения и скорость атома тория, которая соответствует определенной кинетической энергии. В качестве программы по МД моделированию был выбран программный комплекс DL_POLY [7].

Нами рассмотрено формирование каскада смещенных атомов (КСА) в цирконе для четырёх наборов параметров межатомных потенциалов. Для первого набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 1» [6] взаимодействия Zr-O, Si-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала. Они характеризуются отсутствием диполь-дипольного взаимодействия. Численные параметры, входящие в выражения для потенциалов, были оптимизированы с помощью программного комплекса GULP с использованием экспериментальных значений параметров элементарной ячейки, постоянных упругости и тепловых свойств. Второй набор параметров межатомных потенциалов («Zircon 1-TBP»), кроме межатомных потенциалов из набора «Zircon 1», включал «трёхчастичное взаимодействие» (потенциал изгиба угла связи) в тетраэдре SiO_4. Для третьего набора параметров межатомных потенциалов «Zircon 2» [4] взаимодействия Zr-O и O-O взяты в виде букингемовского потенциала, а взаимодействие Si-O в виде потенциала Морзе. Взаимодействие O-O характеризуется наличием диполь-дипольного взаимодействия. Параметры этого набора потенциалов также оптимизированы с использованием программного комплекса GULP. Четвёртый набор параметров межатомных потенциалов «Zircon 3» [5] значительно отличается от предыдущих потенциалов тем, что часть параметров потенциалов была найдена квантово-химическими расчетами структуры малых фрагментов («из первых принципов»). В то время как все предыдущие потенциалы были получены путем итерационного сближения расчетных и экспериментальных значений структурных и физических характеристик циркона при варьировании параметров потенциалов.

Результаты моделирований показывают, что движение выбитого атома тория с энергией 20 кэВ приводит к его соударению с другими атомами системы. Эти атомы смещаются со своих положений равновесия, начинают движение, и в свою очередь смещают другие атомы. Этот процесс приводит к формированию КСА. Рассчитано количество френкелевских пар (ФП), которые возникают в цирконе в результате движения атома тория. Результаты показывают, что в начале его движения формируется КСА, количество ФП в котором достигает значений от 5300 до 61900 в зависимости от выбора потенциала. Количество ФП в поврежденной области составляет от 480 до 4970.

Проанализировано распределение междоузельных атомов кислорода в цирконе. Показано, что в интервале времени t=0–0.1 пс (баллистический этап) преобладают междоузельные атомы кислорода, выбитые из начального положения равновесия. При этом происходит разрыв связи Si-O, а атом кислорода образует связь с другим атомом кремния или не образует связь ни с одним из атомов кремния. Среднее значение смещения таких дефектов составляет 2–3 Е, вероятность их выживания высока и составляет 34–73 % в зависимости от выбора потенциала.

Максимальное количество атомов с энергией более 10 эВ и 20 эВ достигается в интервале $t \approx 0.07$–0.09 пс. После времени $t = 0.1$ пс (начало теплового этапа) количество атомов с энергией более 10 эВ резко уменьшается. Поэтому атомы с энергией выше средней не смещают отдельные атомы, а рассеивают свою энергию по всему КСА. Это приводит к смещению большого количества тетраэдров SiO_4 в цирконе и формированию большого количества междоузельных атомов кислорода, поскольку атомы в тетраэдрах связаны друг с другом значительно сильнее, чем с другими атомами и разрыва связи Si-O не происходит. Среднее значение смещения таких дефектов составляет 1 Е, вероятность выживания таких дефектов незначительна и составляет 1.5–3.0 % в зависимости от выбора потенциала.

Результаты расчетов показывают, что наилучшее согласие с экспериментальными данными, а также наименьшую смещаемость атомов и наименьшее количество ФП обеспечивает применение потенциала «Zircon 3», который включает часть параметров, выведенных из квантово-химических вычислений взаимодействий Si-O в тетраэдрах SiO_4. По этой причине именно этот потенциал следует использовать в дальнейшем при компьютерном моделировании.

Результаты данного исследования могут быть использованы при решении проблем, связанных с изоляцией и захоронением высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО). В частности эти результаты могут быть использованы для оценки радиационной устойчивости матриц, предложенных для

утилизации ВАО. С помощью проведенного компьютерного моделирования можно проанализировать и спрогнозировать поведение матриц при радиационных воздействиях. Полученные результаты способствуют экономии временных и финансовых ресурсов, и, в конечном счете, способствуют выбору оптимальных матриц для изоляции радиоактивных отходов.

Литература

1. *Robinson M. T.* Basic physics of radiation damage production // J. Nucl. Mater. 1994. V. 216. N 1. P. 1–28.

2. *Smith R. (Ed.).* Atomic and ion collisions in solids and in at surfaces: theory, simulations and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 320 p.

3. *Allen M. P., Tildesley D. J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989. 385 p.

4. *Trachenko K., Dove M.T., Geisler T., Todorov I., Smith B.* Radiation damage effects and percolation theory // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. N 27. P. 2623–2627.

5. *Yu J., Devanathan R., Weber W.J.* Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. Issue 23. P. 3923–3930.

6. *Замятин Д. А., Щапова Ю. В., Ерёмин Н. Н., Урусов В. С.* Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон-коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Тр. ИГГ УрО РАН. 2009. Вып. 156. С. 303–311.

7. *Todorov I. T., Smith W.* DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // Phil. Trans. Royal Soc. A. 2004. V. 362. P. 1835–1852.

Оценка температур графитизации в зонах разломов с помощью рамановской спектроскопии

Ю. В. Данилова[1], С. И. Исаенко[2], Т. Г. Шумилова[2]

[1] ИЗК СО РАН, Иркутск; *jdan@crust.irk.ru*

[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.komisc.ru*

Степень организации углеродных веществ (УВ) известна как надежный индикатор пиковых условий метаморфизма [1, 2]. Используя рамановские спектры, О. Бейссак с соавторами разработали геотермометр максимальных температурных условий, достигнутых при региональном метаморфизме [2]. Температура может быть оценена с точностью до ± 50 °С в диапазоне 330–650 °С.

Нами предпринята попытка применения данного термометра для оценки температур графитизации в зонах глубинных разломов при участии мантийных флюидов. Для расчетов были использованы рамановские спектры УВ из высокоуглеродистых жил ультрабазитов Оспинско-Китойского массива, из углистых карбонатно-силикатных сланцев оспинской толщи, вмещающих ультрабазитовый комплекс, из жил углеродистых апокарбонатных метасоматитов Тункинского разлома и углистых сланцев силикатно-карбонатной толтинской толщи (Восточный Саян). Углеродсодержащие породы из жильных тел в зонах разломов, как и вмещающие их углистые сланцы метаморфитов по минеральным ассоциациям отвечают условиям зеленосланцевой фации метаморфизма. Это позволило вовлечь в процедуру расчета интересующий нас материал.

Степень организации УВ оценивалась с помощью величины R2 = D1/(G+D1+D2), которая соответствует отношению интегральных интенсивностей соответствующих линий и полос в спектрах в области первого порядка (1100–1800 см$^{-1}$). Полоса G (1582 см$^{-1}$) характерна для рамановских спектров графита и соответствует $E_{2g(2)}$ моде — колебаниям в плоскости (002) графита. Полоса D1 (1350 см$^{-1}$) характеризует степень разупорядочения углерода, а полоса D2 (1620 см$^{-1}$), проявляющаяся в виде малоинтенсивного плеча G-полосы, относится к внутрислоевым дефектам [2]. Для характеристики степени организации УВ так же учитывались: полоса D3 (1500 см$^{-1}$), которая появляется в спектрах КР слабо упорядоченных и аморфных УВ; параметр $FWHM_G$ — рассчитанная полная ширина полосы G на ее полувысоте; размер кристаллитов L_a.

При анализе рамановских спектров видно, что для некоторых образцов они характеризуются интенсивной и широкой G-полосой в области около 1600 см$^{-1}$ и $FWHM_G$ до 100 см$^{-1}$ (рисунок, таблица). Полоса D1 интенсивная и в большинстве случаев широкая. Полоса D2 в данных спектрах не проявлена. В тоже время в большинстве спектров присутствует очень широкая полоса D3 в положении около 1500 см$^{-1}$, относимая к межплоскостным дефектам и связанная с аморфным углеродом. На спектрах, зарегистрированных от слабо упорядоченных частиц углерода, между полосами D и G при математическом разложении функцией Гаусса-Лоренца также выделяется D3-полоса. Рассчитанная величина R2 в образцах с таким типом спектров составляет 0.46 (таблица). Перечисленные параметры характер-

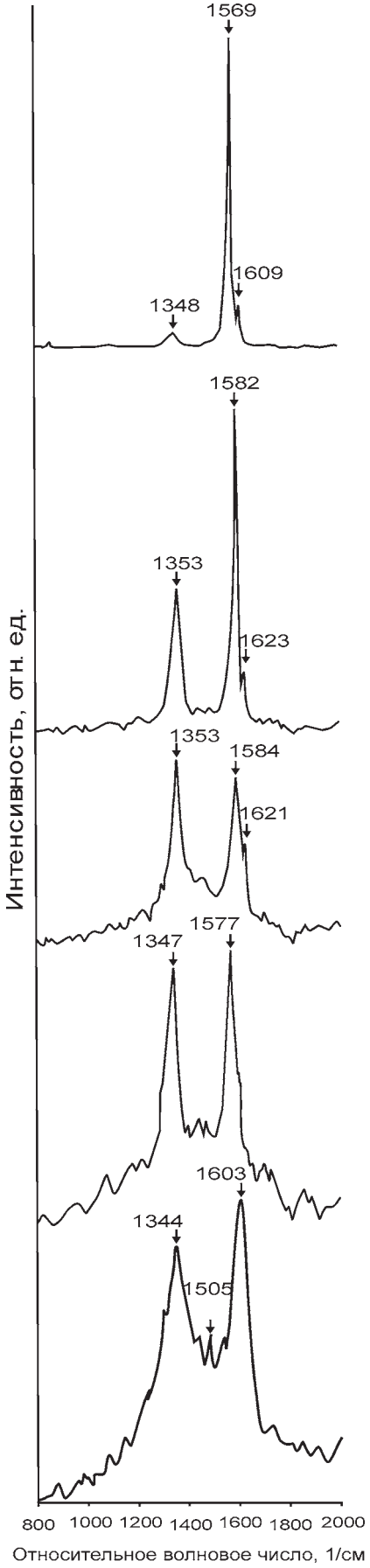
Параметры, полученные из разложения рамановских спектров, размеры кристаллитов L_a по А. К. Феррари и Б. Вопенка [1, 5]

№ образца-№ спектра	G	$FWHM_G$	D1	D2	D3	R2	L_a, нм (по [5])	L_a, нм (по [1])
Углистые карбонатно-силикатные сланцы оспинской толщи								
1117-94/2	1591	54	1348	н. о.	ш.п.	0.46	1-10	1
1117-94/5	1595	60	1356	н. о.	ш.п.	0.46	1-10	2
1117-94/6	1591	45	1356	н. о.	ш.п.	0.46	1-10	2
1117-94/7	1603	63	1344	н. о.	1504	0.46	1-10	1
176-94/1	1587	44	1354	1622	ш.п.	0.30	1-10	9
176-94/2	1585	22	1352	1610	ш.п.	0.30	1-10	10
Обуглероженные ультрабазиты Оспинско-Китойского массива								
298-1/12	1577	53	1347	н. о.	ш.п.	0.46	2-8	2
298-1/21	1586	39	1354	н. о.	н. о.	0.46	1-10	3
298-1/31	1587	43	1354	н. о.	ш.п.	0.46	1-10	3
298-1/32	1587	49	1349	н. о.	ш.п.	0.46	1-10	3
3-8/1	1589	54	1353	1624	ш.п.	0.30	1-10	2
3-8/4	1587	46	1353	1621	н. о.	0.30	1-10	2
3-8/5	1588	53	1355	1622	ш.п.	0.30	1-10	3
3-8/6	1584	66	1348	н. о.	н. о.	0.46	1-10	1
2-10/1	1584	32	1353	1621	н. о.	0.30	2-50	3
2-10/2	1584	36	1354	1624	ш.п.	0.30	1-10	4
2-10/3	1582	27	1352	1611	н. о.	0.30	2-70	8
Углистые силикатно-карбонатные сланцы толтинской толщи								
1-11/4	1604	59	1341	н. о.	1550	0.46	1-10	2
1-11/5	1600	90	1338	н. о.	1488	0.46	1-10	3
1-11/6	1603	97	1346	н. о.	1481	0.46	1-10	1
1-11/7	1596	100	1342	н. о.	1413	0.46	1-10	3
3-11/1	1598	78	1363	н. о.	ш.п.	0.46	5-100	2
Углеродистые апокарбонатные метасоматиты Тункинского разлома								
109-10/1	1582	16	1352	1758	н. о.	0.29	10-100	9
109-10/4	1585	24	1357	1625	н. о.	0.30	3-60	9
100-95/1	1580	28	1351	1614	ш.п.	0.30	2-70	8
100-95/3	1581	23	1351	1614	ш.п.	0.30	2-70	9
107-95/3	1580	22	1343	н. о.	н. о.	0.46	5-100	13
107-95/5	1582	42	1342	н. о.	н. о.	0.46	1-30	5
107-95/8	1582	37	1344	н. о.	н. о.	0.46	1-10	3
318-04/11	1580	24	1353	н. о.	ш. п.	0.46	5-50	9
318-04/31	1576	31	1351	н. о.	ш. п.	0.46	4-20	10
316-04/2	1579	32	1341	1601	1468	0.30	2-10	10
316-04/3	1581	31	н. о.	н. о.	н. о.	н. в.	10-100	>30
316-04/4	1582	29	н. о.	н. о.	н. о.	н. в.	2-100	>30
316-04/10	1569	17	1348	1609	н. о.	н. в.	10-100	>34

Примечание. ш. п. — широкая полоса вблизи 1500 1/см, н. о. — не обнаружено, н. в. — не вычисляется.

ны для всех образцов из углистых сланцев оспинской свиты, вмещающих углеродистые ультрабазиты Оспинско-Китойского массива, а также углистых сланцев толтинской свиты, пространственно удаленных от разлома.

Рамановские спектры образцов, отобранных непосредственно из высокоуглеродистых жил, подвергшихся интенсивной тектонической и флюидной проработке в зонах глубинных разломов, соответствуют более упорядоченной структуре УВ, чем углистых сланцев, о которых шла речь выше. Полоса G находится в положении 1582 $см^{-1}$, а ее параметр $FWHM_G$ в целом варьирует в широком диапазоне — от 16 до 40 $см^{-1}$ что соответствует более высокой степени кристалличности УВ. Полоса D1 прогрессивно уменьшается по величине интегральной интенсивности по мере упорядочения графитовых структур. Полоса D2 начинает появляться в спектрах в виде плеча у G-полосы. Появление D2-полосы в спектре КР связывают с внутрислоевыми дефектами в УВ вследствие присутствия гетероатомов (предположительно O, H, N). D2-полосу также связывают с ростом степени структурного упорядочения вещества в процессе графитизации. Эта полоса выявляется в спектрах КР благодаря малому размеру кристаллитов, кроме того, ее появление зависит от ориентировки частиц по отношению к лазерному лучу и плоскости его поляризации. При упорядочении графитовых структур происходит увеличение размеров кристаллитов в УВ, при этом интенсив-



Подборка рамановских спектров УВ различной степени структурной упорядоченности, возрастающей на рисунке снизу-вверх

ность D1- и D2-полос в спектрах КР первого порядка устремляется к нулю. Поэтому в случае высококристаллического графита размер кристаллитов корректнее оценивать по работам [1, 5].

Полоса D3 отмечена примерно в половине образцов, что указывает на присутствие в УВ аморфной фазы наряду с хорошо упорядоченной. Для большинства исследованных образцов из этой группы, за исключением относительно крупных частиц графита, рассчитанная величина R2 составляет 0.29-0.3 (Таблица). Некоторая часть образцов из разломов показала значение R2=0.46. Различие величины R2 указывает на гетерогенность УВ в тектонических структурах глубинного заложения.

Б. Вопенка и Дж. Д. Пастерис выявили прямую зависимость между степенью структурной упорядоченности УВ и величиной кристаллитов L_a [1]. Действительно при сравнении рассчитанной величины R2 и параметра L_a, который может быть оценен по аналогии с данными из работ [1, 5] по величине $FWHM_G$, наблюдается хорошее согласование между параметрами из таблицы и величиной размера кристаллитов.

Используя геотермометр [2] для корреляций R2-T, можно сделать вывод о том, что в более упорядоченном УВ из тектонических зон (R2=0.29-0.3) графитизация соответствовала температуре 500-530°C, а в образцах из метаморфических пород с низкой степенью структурной упорядоченности УВ (R2=0.46) — интервалу 450–500 °C. Различные значения величины R2 в спектрах УВ жильных тел указывают на достаточно широкие вариации, как по температуре, так и по давлению в локальных условиях, ограниченных масштабами разломов.

Величины R2, рассчитанные с помощью R2-T термометра хорошо коррелируют с данными по размеру кристаллитов и параметрами $FWHM_G$ и D3. Детализация температур графитизации с привлечением термометра может быть произведена в пределах одного углеродизированного объекта, и позволяет сравнивать разнородные по P-T условиям углеродсодержащие комплексы.

Геотермометр [2] применим для оценки температур графитизации в зонах глубинных разломов при участии мантийных флюидов, но, к сожалению, только в ограниченном диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проект № 89), программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-05-00206).

Литература

1. *Wopenka B., Pasteris J. D.* Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American mineralogist, 1993. V. 78. P. 533–557.

2. *Beyssac O., Goffe B., Chopin C.* and *Rouzaud J. N.* Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorphic Geology, 2002 V. 20, N. 9. C. 859–871.

3. *Tuinstra. F., Koenig J. L.* Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys., 1970. V. 53. P. 1126–1130.

4. *Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y.* Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 2004. V. 362. P. 2289–2310.

5. *Ferrari A. C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 2004. V. 362. P. 2477–2512.

6. *Reich S., Thomsen C.* Raman spectroscopy of graphite / Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2271–2288.

Метамиктный и кристаллический циркон и его ЭПР-характеристики

Л. С. Дерский

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАНУ Киев; *cuba@igmof.gov.ua*

Метамиктность, а вернее, метамиктное состояние, ввел в научную литературу Бреггер. Автор этого понятия разделил все минералы на кристаллические, аморфные и метамиктные. К метамиктным он причислил минералы, которые представлены ограненными кристаллами, но по строению и физическим свойствам приближаются к стеклам. Он считал, что вначале все метамиктные минералы образовались как кристаллические, а в процессе роста и геологического времени они метамиктизировались. При этом сохранили первоначальный внешний облик. Минералы, подвергшиеся метамиктизации, перешли из полностью структурного в полностью аморфное состояние. Бреггер считал, что результат метамиктности — это гидратация вещества.

В настоящее время известно много работ по метамиктизации минералов как по экспериментальному исследованию, так и теоретическому рассмотрению этого вопроса. До недавнего времени о процессе метамиктизации и метамиктного состояния минералов и его причинах высказывалось несколько точек зрения. Гольшмидт В. М. в 1936 году предположил, что минералы переходят в метамиктное состояние при трех условиях:

1) ионизирующее излучение воздействует на минерал;

2) связь ионов в кристаллической структуре минерала низкой прочности;

3) в кристалле находятся ионы с переменной валентностью и они способны к «перезарядке».

В работах других исследователей доказывалась иная точка зрения о сущности метамиктного состояния минералов. По их мнению, метамиктность минерала заключается в смещении ионов из разновесных положений в кристаллической структуре. Этот процесс происходит под действием α-излучения и ядер отдачи тория и урана. Возникает напряженность кристаллической решетки минерала, и под действием радиоактивного излучения она превращается в стеклообразное вещество. Под действием α-излучения происходит и окисление ионов, которые находятся в низшем валентном состоянии. В цирконе и торите — цирконий и торий имеют наивысшую валентность — под действием α-частиц присоединяются электроны и вызывают ионизацию атомов. В работе [9, 13] высказано мнение, что нельзя к метамиктным минералам отнести все кристаллические вещества, в результате окисления перешедшие в аморфные.

Однако есть и другая точка зрения на процесс метамиктизации вещества. Другую гипотезу метамиктизации кристаллических веществ выдвинул Корню [16], которую развил Барсанов Г. П. По их теории, метамиктизация происходит по коллоидноподобной природе. Это диспергирование минерала на субмикроблоки, которое происходит под действием ионизирующего излучения. Уменьшение субмикроблоков и их пространственная перегруппировка делают вещество рентгеноаморфным. Подобной точки зрения придерживается Пятенко Ю. А. [14].

Большинство исследователей склоняются к гипотезе, что метамиктизация минералов происходит за счет ионизирующего излучения и искажения кристаллической решетки, что повышенное содержание радиоактивных элементов в структуре минерала и вызывает метамиктизацию вещества. Но многие минералы, которые содержат большое количество радиоактивных элементов, не могут быть метамиктными. Примеры таких минералов: монацит, бреггерит и ксенотим и др. Многие исследователи отмечали, что ионизирующие излучение на минералы действует избирательно. Устойчивость вещества к воздействию излучения обусловлена прочностью межатомных связей. Радиационная устойчивость кристаллического вещества повышается при переходе от ковалентной связи к ионной [17].

Дальнейшее изучение природы метамиктности минералов и новая теория метамиктности происходило под руководством Поваренных А. С. Он пытался количественно оценить зависимость стабильности структуры минерала от действия α-излучения. В основе его теории о метамиктности минералов лежит способность минерала распадаться на окислы и определяется разностью значений электроотрицательности катионов, входящих в структуру минерала.

Костылева Е. Е., исследовавшая циркон и его разновидности, придерживается еще одной версии, что на метамиктизацию минерала влияет внешнее воздействие среды. При полном метамиктном распаде минерала образуется цирконоиды (это смесь ZrO_2 и SiO_2), и в дальнейшем возможен переход в другой минерал — бадделеит. В процессе щелочных гидротерм из минерала выносится SiO_2.

Другие исследователи предполагают, что метамиктизация циркона происходит в процессе дробления и переотложения обломочного материала при образовании глинистых пород [18]. В 1971 году исследователь и экспериментатор Полежаев Ю. М. своей работе [12–13] показал, что измельчение пробы (циркона) механическим путем приводит к метамиктизации минерала.

Иная точка зрения на вопрос о метамиктности минералов была и есть в Пачаджанова Д. Н. и других авторов [11]. Они высказали мнение, что метамиктные минералы не что иное, как неорганические полимеры. Авторы этой идеи выразили мнение, что в минералообразующем растворе длинные полимерные цепочки соединяются друг с другом и затем образуют дефектные монокристаллы. Возможно, что эти цепочки образуют гель, в дальнейшем идет кристаллизация с превращением в агрегат. Эту теорию своими научными работами подтвердила Беляева И. Д. Так, с помощью электронно-микроскопического изучения метамиктных минералов было установлено, что есть сходство с некоторыми полимерами. Она считает, что метамиктные минералы выросли в результате полимеризации минералов под действием ионизирующего излучения [1].

Огромный опыт исследовательских и экспериментальных данных о метамиктном явлении в минералах позволяет сделать вывод, что в настоящее время существует много точек зрения об этом явлении. Эти суждения как дополняют, так и противоречат друг другу. Все исследователи отмечают один из факторов, который присутствует у всех, это переход минерала из кристаллического состояния в метамиктное. Противоречия о физическом явлении метамиктности минералов и его сущности возникают из-за того, что ни один метод не может дать ответ на поставленную задачу. Каждый физический или химический метод исследования имеет свои возможности и пределы чувствительности. Кроме того, исследователи изучали разные минералы с разной геологической историей. Результаты сравнивались, что приводило к другим выводам. Большое значение в исследовании природы метамиктности имеет работа Липовой И. М. Так, впервые при изучении вопроса о метамиктности минерала Липова И. М. собрала обширную коллекцию цирконов и исследовала их разными методами. Комплекс методов и широкая выборка цирконов позволила исследователю объяснить процесс метамиктизации цирконов [7].

Данная работа — это попытка с помощью метода ЭПР определить степень метамиктности изучаемых цирконов, а также найти критерии, которые могли бы быстро и качественно отличить метамиктный циркон от кристаллического циркона.

Коллекция цирконов состояла из 29 образцов. Цирконы были отобраны из гранитов Украинского щита. Все образцы прошли первичную обработку и были отмыты плавиковой кислотой. Цель этой обработки — дробление и сепарация цирконов в одинаковых условиях. Для данной работы была отобрана монофракция (размер 0.07 мм, немагнитная) и навеска образца составляла 15 млг.

Образцы данной коллекции записывались на стандартном ЭПР-спектрометре «РЭ-1306» в трехсантиметровом диапазоне с рабочей частотой 9.3 ГГц. Спектры ЭПР записывались при температуре 300 К. В качестве внутреннего эталона для регистрации спектров ЭПР использовалась примесь Mn^{2+} в кристалле MgO. Количество парамагнитных центров в данной работе выражено в условных единицах. Это отношение интенсивности сигнала ЭПР к сигналу эталона. Также для определения и контроля степени метамиктности использовался рентгеноструктурный метод. Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре «ДРОН-3М» с Со-, Ка-излучением. Положение профиля рефлексов и их интегральная интенсивность определялись в режиме сканирования. Состав кристаллической фазы в изучаемых цирконах (образцах) определялся внутренним стандартом. В качестве стандарта использовали каменную соль, которую добавляли в образец – 10% от веса.

Коллекция цирконов по набору парамагнитных центров разбилась на 3 группы. К первой группе цирконов относились цирконы с характерными ЭПР-центрами это ион-радикалы SiO_3^{3-}, SiO_4^{5-}, SiO_2^{-}, во второй группе цирконов доминировали парамагнитные центры от ион-радикала SiO_3^{3-} и электронно-дырочный центр O^-. И в третьей группе образцов присутствовали ЭПР-центры: E_1'-центр, O_2^{3-} (H^+) и D-центр. Все вышеперечисленные ЭПР-центры, которые наблюдались в изучаемых образцах, хорошо и детально описаны в литературе [2–6, 8–10]. Ион-радикалы SiO_3^{3-}, SiO_4^{5-}, SiO_2 характерны для всех природных цирконов Украинского щита,

которые были представлены для изучения методом ЭПР. Три перечисленных парамагнитных центра характерны для кристаллических цирконов. Их степень метамиктности по результатам ЭПР-исследования колеблется от 5 до 10 %. Эти данные совпадают с результатами рентгеноструктурного анализа. ЭПР-центр характерен для второй группы и описан как электронно-дырочный O^- центр. Более детально этому ЭПР-центру дать характеристику невозможно из-за наложения разных центров друг на друга. Кроме того, этот парамагнитный центр по количеству в условных единицах равен центру SiO_3^{3-}. Чем больше в условных единицах O^- центра в изучаемом образце, тем больше степень метамиктности образца. Вторая группа характеризуется частичной метамиктизацией образцов. По данным ЭПР, степень метамиктности в образцах второй группы колеблется от 30 до 80 %. И на спектрах ЭПР ширина линий от SiO_3^{3-} и O^- центра уширена. Если сравнивать ширину лини спектра от SiO_3^{3-} в первой группе, то она уже, чем во второй. К третьей группе цирконов относятся центры, которые характерны для кварца. Эти парамагнитные центры кварцевого типа описаны в работах [4, 8]. E_1'- центр, $O_2^{3-}(H^+)$ и D-центр характерны для цирконов, которые полностью рентгеноаморфны. Рентгеноструктурный анализ образцов третьей группы подтвердил их рентгеноаморфность. По мере уширения и смещения рефлексов в малоугловую область наблюдается падение значения интегральной интенсивности рефлексов и полное исчезновение их. Из проведенных исследований видно, что при снижении кристаллической фазы размер кристаллитов уменьшается. А размер элементарной ячейки в образцах увеличивается. В образцах второй группы на рентгенограмме отмечались рефлексы не только от циркона, которые уширились и уменьшились, но наблюдались рефлексы от кварца. Это значит, что образовалось несколько фаз: фаза циркона ($ZrSiO_4$), фаза кварца или аморфного кремния (SiO_2).

По данным ЭПР можно сделать предположение, что концентрация O^- центра отражает степень метамиктности циркона и что этот парамагнитный центр и его концентрация могут быть использованы для оценки степени метамиктности при изучении образцов циркона разного генезиса.

На метамиктизацию образцов влияют радиационные нарушения кристаллической решетки. Так, часть парамагнитных центров имеет авторадиационное происхождение. Авторадиация α-частиц в этих центрах выбивает ионы кислорода из кристаллографической позиции. Парамагнитные центры SiO_3^{3-}, SiO_2 связаны с дефектными кремнекислородными тетраэдрами, в которых есть вакансия или вакансии кислорода. При воздействии авторадиации на кристалл циркона в нутрии кристалла образуются аморфные зоны, которые переплетены с кристаллической частью минерала. При этом циркон полностью сохраняет внешний облик. Искаженная структура изучаемого минерала не исчерпывает всего метамиктного состояния. Она характеризует, возможно, только начальную стадию метамиктизации минерала. В процессе формирования циркона кроме метамиктизации и деформации структуры происходят другие изменения. Степень метамиктности оценивают качественно и по данным рентгеновского анализа. По полученным ЭПР-данным можно предложить метод количественного определения метамиктности цирконов.

Литература

1. *Беляева И. Д.* Электронно-микроскопическое исследование метамиктных минералов. М.: Наука, 1971. 123 с.

2. *Брик А. Б., Гамарник М. Я., Матяш И. В., Пономаренко А. Н., Дерский Л. С.* О механизме распада цирконов по их рентгеноструктурным и ЭПР-характеристикам // Докл. АН УССР. 1990. Сер. Б, № 10. С. 6–9.

3. *Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: УИФ Наука, 1982. 198 с.

4. Дерский Л. С., Прошко В. Я. Фаза SiO2 в малаконе // Мин. журнал. 1991. 13, № 2. С. 83–85.

5. *Калиниченко А. М., Прошко В. Я., Дерский Л. С., Матяш И. В., Щербак Д. Н., Гамарник М. Я., Пономаренко А. Н.* О метамиктности циркона по данным радиоспектроскопии // Мин. журнал. 1990. 12, № 2. С. 38–43.

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

7. *Липова И. М.* Природа метамиктных цирконов. М.: Атомиздат, 1972. 158 с.

8. *Лупашко Т. М., Ильченко Е. А., Дерский Л. С., Калиниченко А. М., Багмут Н. Н., Щербак Д. Н.* Преобразование структуры циркона в процессе формирования редкометалльных метасоматитов Желтореченского месторождения, Украинский щит (По данным люминесценции и спектроскопии) // Мин. журнал. 2012. Т. 34, № 1. С. 12–24.

9. *Макаров Е. С.* Физико-химическая причина метамиктизация минералов, в частности – цирконов // Геохимия, 1970. № 1. С. 264–275.

10. *Матяш И. В., Брик А. Б., Дерский Л. С. и др.* О характеристиках авторадиационных дефектов в цирконе по ЭПР порошкообразных образцов // Докл. АН УССР. 1990. Сер. Б, № 3. С. 8 – 10.

11. *Пачаджанов Д. Н., Бандуркин Г. А.* Изв. геол., хим. и техн. наук АН Тадж. ССР. 1963. Вып. 1 (10), С. 40–46.

12. *Полежаев Ю. М.* Количественное определение степени метамиктности цирконов // Зап. Всес. минералог. об-ва, 1974. Вып. 2, Ч. 103. С. 278–

281.

13. Полежаев Ю. М. Измельчение как фактор метамиктизации циркона // Записки Всес. Минерал. Общества. 1971. Вып. 3. С. 366–369.

14. *Пятенко Ю. А.* О поведении метамиктных минералов при нагревании в связи с общей проблемой метамиктизации // Геохимия. 1970. № 9. С. 1077–1083.

15. *Brooker E. J., Nuffield E. W.* Amer. Mineralogist, 1952, 37, № 5–6. P. 363.

16. *Cornu F. Z.* Chem, and Industr. Kolloid. 1959. 4. № 1, s.15.

17. *Pellas P.* Bull. Soc. franc. mineral et crystallogr., 1954. 77. № 1–3. P. 447.

18. *Poidervaart A.* Amer. J. Sci., 1955. 253. P. 433.

Кристаллохимические особенности состояния железа в синтетических кристаллитах оксидов железа по данным мессбауэровской спектроскопии

В. П. Иваницкий[1], Н. А. Дудченко[1], А. Б. Брик[1], Э. В. Польшин[2], Я. В. Редько[3]

[1] ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *ndudchenko@igmof.gov.ua*

[2] ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина; *ernst_polshin@yahoo.com*

[3] Киевский национальный университет технологии и дизайна, Киев, Украина; *ndudchenko@igmof.gov.ua*

Интерес к железо-оксидным наноразмерным материалам связан с их применением в различных областях техники и медицины. Главные требования к таким материалам – их высокие значения намагниченности и узкий профиль распределения наночастиц по размерам. Первый параметр зависит не только от размера частиц, но и их фазового состава, в первую очередь от наличия ферримагнитных фаз. Синтетические магнитные наночастицы биомедицинского назначения обычно представляют собой многофазовые соединения различных оксидов и гидроксидов железа с биоадаптированным покрытием, которое, в том числе, обеспечивает устойчивость их физико-химических свойств в условиях окружающей среды и внешних воздействий.

Нами исследовано три образца, синтезированных методом соосаждения. Растворы сульфата железа (II) (С=40 г/л) и хлорида железа (III) (С=80 г/л) соосаждали раствором аммиака (С=25 %) при температуре 98 °С в течение 120 минут. При этом для образцов 1 и 2 в 25 % раствор аммиака добавляли растворы алкамола и сульфонола (С=1 г/л) соответственно. Средний размер кристаллитов, определенный методом диффракции рентгеновских лучей, составлял 10–12 нм.

Полученные образцы были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии для идентификации железосодержащих фаз, определения валентных состояний и координации катионов железа в их структуре, значений внутренних магнитных полей на ядрах железа. Изучено также влияние механического растирания образцов на стабильность этих параметров. Методом магнитометрии определены значения намагниченности насыщения (M_s) синтезированных образцов. Значения M_s, определенные на магнитометре с датчиком Холла для измерения параметров петли гистерезиса, для всех синтезированных образцов были довольно высокими и составляли, в среднем, 65 А·м^2/кг.

Мессбауэровские спектры (МС) получены при комнатной (300 К) и азотной (77 К) температурах. Обработка спектров выполнена с использованием метода наименьших квадратов по программе Univem2. Как вспомогательная при аппроксимации МС использовалась программа Distri, которая по максимумам вероятностей распределения магнитных полей на ядрах железа позволила определить число составляющих компонент суммарных спектров (рис. 1). Рисунок свидетельствует о существовании в МС, полученных при 300 К, не менее шести разных по вероятности проявления магнитных состояний ионов железа с различными значениями внутренних магнитных полей на их ядрах. Прояв-

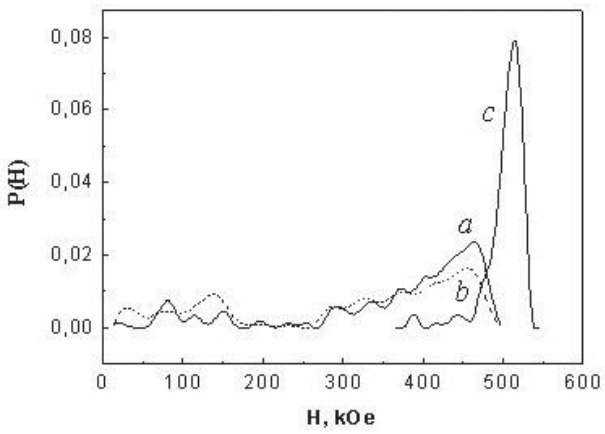


Рис. 1. Вероятности распределения величин магнитных полей на ядрах железа в МС исходного (*a*) и растертого (*b*) образца 1, снятых при температуре 300 К, а также растертого образца при 77 К (*c*)

ление слабоинтенсивных пиков в области низких значений H объясняется релаксационным характером спектра, и связано с присутствием в профиле распределения частиц по размерам некоторой доли частиц с объемами, для которых при данной температуре наблюдения ($T_н$) полное магнитное расщепление их спектров отсутствует. Критерий полного магнитного расщепления МС суперпарамагнитных частичек — $T_н<T_Б$, где $T_Б$ — температура блокировки флуктуаций магнитных моментов [1]. Растирание образца (рис. 1, *b*) сопровождается уменьшением интенсивности первых трех пиков и увеличением последующих. Это связано с уменьшением в общей массе образца вклада наиболее крупных частиц и его увеличением для более мелких. Высокодисперсным частицам, которые могут существовать в однодоменном состоянии, свойственна высокая вероятность флуктуации магнитных моментов. Для них характерно проявление связи между тепловым движением магнитных моментов и магнитным взаимодействием между частицами. Такие частички могут рассматриваться как гиперболизованные примеры реальных кристаллов с развитой поверхностью и особым состоянием поверхностных ионов. С увеличением дефектности таких частичек (например, при растирании) относительный вклад поверхности в формирование магнитного состояния структурных катионов возрастает. Эти причины могут порождать многокомпонентность МС, связанную с неэквивалентностью магнитных состояний катионов даже в пределах одной фазы, что не свойственно природным массивным минералообразованиям и порождает нетрадиционные подходы к интерпретации МС ультрадисперсных частиц.

МС всех трех образцов и характер их поведения при переходе от комнатной до азотной температуры, а также при механическом растирании образцов в агатовой ступке в течение 5 мин близки. Поэтому экспериментальные результаты рассмотрим на примере образца 1. Его МС, полученные при комнатной температуре, представлены секстетами с широкими линиями (рис. 2, *a, b*). Некоторый прогиб МС к центру (наряду с уширением линий поглощения) указывает на их релаксационный характер, что связано с присутствием в профиле распределения частиц по размерам некоторой доли частиц с объемами, для которых полное магнитное расщепление их спектров не наблюдается. Не исключено, что уменьшение температуры спиновой блокировки ниже комнатной обязано ионам железа, связанным с поверхностными высокодефектными слоями частиц. Прогиб в МС растертого образца увеличивается, что свидетельствует о возрастании в общей массе образца наиболее мелких частиц. Изменение относительных площадей выделенных в МС секстетов при переходе от исходного к растертому образцу (рис. 2, *a, b)* качественно коррелирует с изменением вероятностей распределения магнитных полей (рис. 1, *a, b*).

Полученные значения изомерного сдвига (И. С.) и квадрупольного расщепления (К. Р.) для всех 6 секстетов магнитного расщепления МС, полученных при комнатной температуре, близки между собой и характерны для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Близкие к нулю значения квадрупольного расщепления свойственны для шпинельной структуры с кубической симметрией. Это позволяет связать все выделенные секстеты с резонансным поглощением гамма-квантов на ядрах ионов Fe^{3+} в структуре маггемита (γ- Fe_2O_3) [2].

Многокомпонентность спектров близкой природы может быть объяснена существованием множества неэквивалентных позиций Fe^{3+} в структуре маггемита, представленного мелкодисперсными кристаллитами. Одной из причин проявления неэквивалентности состояний может быть существование магнитоупорядоченных разноразмерных нанокластеров в многокомпонентном профиле распределения частиц по размерам. В МС исходного образца (рис. 1, *a*) обращает на себя внимание аномальное соотношение интенсивностей линий уширенного 5-го секстета магнитного расщепления: интенсивность его 2-й и 5-й линий выше таковых для 1-й и 6-й линий. Такое явление не может быть объяснено только присутствием релаксационных эффектов, когда при разрушении магнитной компоненты наблюдается первоочередное схлопывание линий в центральной части спектра. Для объяснения наблюдаемой аномальности естественно допустить текстурирование образцов, когда для частиц маггемита наблюдается игольчатая форма.

Растирание образца (рис. 1, *b*) вызывает нарастание прогиба МС и повышение интенсивности 3-й и 4-й суммарных линий поглощения, связанное с нарастанием релаксационных эффектов и схлопыванием линий, отвечающих переходам $\pm1/2\rightarrow\pm1/2$. Явление аномального соотношение интенсивностей уширенных линий 4-го секстета сохраняется.

В соответствии с результатами реконструкции распределения вероятностей магнитных полей (рис. 2, *c*), низкотемпературный МС образца был аппроксимирован суммой 3-х секстетов резонансного поглощения, каждый из которых описывается значениями К.Р., характерными для ионов Fe^{3+} в шпинельной структуре с кубической симметрией. Это подтверждает сделанное выше заключение об однофазности образца, представленного маггемитом. Некоторые расхождения в значениях полученных параметров каждого из трех образцов могут быть связаны с существованием в них различных профилей распределения частиц по размерам, отличиями в распределении вакансий в структуре маггемита, отклонениями его от стехиометрии состава, вызванными неконтролируемым вхождением воды в структуру при синтезе образцов.

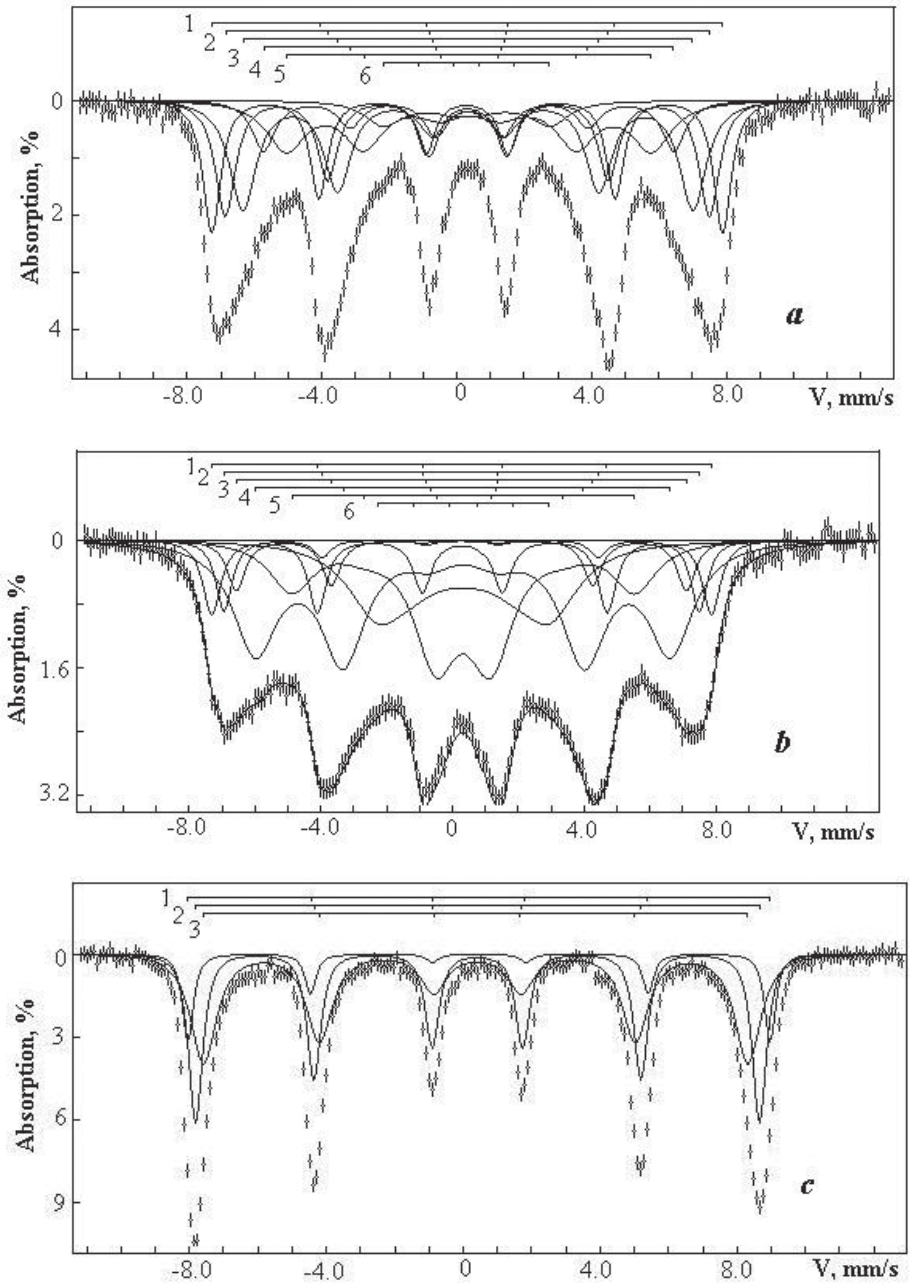


Рис. 2. МС исходного (*a*) и растертого (*b, c*) образца 1, полученные при температурах 300 K (*a, b*) и 77 K (*c*)

Работа выполнена в рамках научного проекта 7/13-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий», а также при частичной поддержке общеакадемического конкурса научных проектов «Конкурс совместных научных проектов НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований 2013 года», проект № 10-05-12 (у).

Литература

1. *Вертхейм Г.* Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. – 172 с.

2. *Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. at al.* Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hidroxides, synthesized by different technologies// Mineral. Journ. 2010. 32, № 1. P. 5–13.

Форма подложки и ее влияние на формирование надмолекулярно упорядоченных структур при осаждении монодисперсных сферических частиц кремнезема

Д. В. Камашев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kamashev@geo.komisc.ru*

Проблема синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных матриц на их основе в последнее время привлекает все больше внимание в связи с возможностью создания на их основе широкого класса новых надмолекулярно структурированных материлов.

Начатые в середине 60-х годов прошлого века исследования по синтезу искусственных аналогов благородного опала привели к созданию практических основ по синтезу монодисперсных сферических частиц и получению надмолекулярных структур на их основе [1]. Однако их применение для получения композитных материалов требует разработки методов по получению более совершенных структур. В связи с этим, проблема разработки методик синтеза монодисерсных сферических частиц кремнезема в широком интервале заданных размеров и получения высокоупорядоченных структур на их основе, вновь приобретает большее значение.

Проблема синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема заданного размера была относительно решена уже давно [1], в настоящее время практически полностью решены вопросы, связанные с особенностями поведения тетраэтоксисилана в реакции гидролиза [2], что позволило значительно повысить как монодисперсность получаемых частиц кремнезема, так и интервал их размеров [3]. В то же время процессам образования надмолекулярных сруктур на основе монодисперсных частиц кремнезема значительное внимание стали уделять совсем недавно [4] в связи с возросшим интересом к микро- и наноструктурированным материалам, оптическим фотонным кристаллам и переспективами их применения в различных областях современной электроники. До настоящего времени проблема получения высокоорганизованных надмолекулярных структур кремнезема остается открытой.

Для решения этой задачи важным является создание современных представлений о процессе образования надмолекулярных структур и определение параметров, оказывающих влияние на степень порядка образующихся опаловых матриц. Имеющиеся в настоящее время представления о формировании надмолекулярных опаловых структур в процессе осаждения сферических частиц кремнезема, как в природных условиях, так и в экспериментальных системах, предполагают два возможных варианта. Согласно первому образование надмолекулярной структуры есть не что иное, как результат «случайного» осаждения сферических частиц одной плотности в среде с другой плотностью, под действием только силы тяжести. Не трудно предположить, что в таком случае в формирующемя осадке будут обязательно присутствовать элементы порядка. Согласно другому представлению образование надолекулярной структуры в процессе осаждения частиц кремнезема есть процесс, схожий с кристаллизацией, где помимо силы тяжести присутствует взаимодействие частиц, как друг с другом, так и с формирующейся на подложке надмолекулярной структурой. Вводится даже термин «надмолекулярная кристаллизация» [4] со всеми вытекающими отсюда следствиями, такими как введение «пересыщения», как характеристики, оценивающей соотношение дисперсной среды к дисперсной фазе в зоне формирования осадка, «рост» надмолекулярной структуры при наличии температурного градиента и так далее [5].

В данной работе нами были проведены эксперименты по осаждению монодисперсных сферических частиц кремнезема в надмолекулярную структуру на подложки различной формы, на основании которых, помимо выявления оптимальных экспериментальных параметров по осаждению частиц в структуру, ставилась задача подтвердить существующие представления о формировании надмолекулярных матриц кремнезема. Вопросы, связанные с влиянием на монодисперсность и размеры частиц кремнезема, а также упорядоченность образующихся на их основе надмолекулярных структур, таких факторов как температура, pH, соотношение компонентов системы, предварительная подготовка реагентов, присутствие примесей, были рассмотрены нами ранее [6]. Также ранее нами были проведены предварительные качественные эксперименты по исследованию формы подложки на формирующуюся надмолекулярную структуру [7].

Монодисперсные сферические частицы кремнезема размером от 200 до 600 нм были получены в

результате гидролиза тертраэтоксисилана (ТЭОС) в этиловом спирте в присутствии аммиака как стабилизатора по методике Стебера-Финка [1], модифицированной нами [6]. Эксперимент был проведен при температурах 10 и 20 °С, значениях pH от 7.5 до 10 и соотношениях компонентов системы C_2H_5OH $–NH_3–H_2O–$ЭОС, представленных на тройной диаграмме (рис. 1).

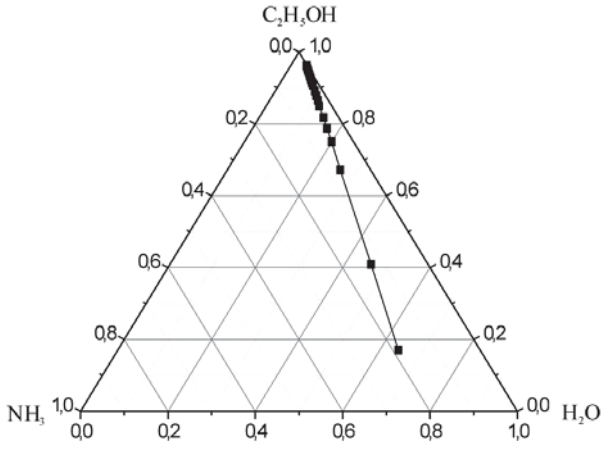


Рис. 1. Область синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема при C(ТЭОС) = 0.280±0.016 моль/дм^3 на тройной диаграмме Гиббса–Розебома для системы: $C_2H_5OH – NH_3 – H_2O –$ ТЭОС

Для исследования влияния формы подложки на формирующуюся структуру нами были проведены эксперименты по осаждению полученных монодисперсных сферических частиц кремнезема в пробирки с различной формой подложки (рис. 2).

Проведение подобных экспериментов ставило своей целью качественное решение двух задач. Первая задача заключалась в создании таких условий осаждения, при которых формирующийся первый слой был бы наиболее упорядоченным, задавая, таким образом, положение последующих слоев (рис. 2, б, г, е, ж). Вторая задача заключалась в установлении влияния концентрации дисперсной фазы в области образования осадка на скорость осаждения и дефектность образующейся надмолекулярной структуры.

Исходное содержание частиц кремнезема в среде в нашем случае не превышало 2 мас.%. В случае конусообразных форм дна (рис. 2, а, в, д), при постоянной линейной скорости осаждения частиц в верхней части системы, в приосадочной области происходило значительное увеличение концентрации частиц кремнезема, тем большее, чем быстрее снижалась площадь сечения, в результате чего создавались условия для формирования надмолекулярной структуры в условиях высокой концентрации дисперсной фазы, в отличие от тех, где площадь сечения не менялась или менялась незначительно (рис. 2, б, г), что приводило к тому, что повышение концентрации частиц кремнезема в области подложки происходило значительно медленнее. Однако подобное различие не привело к значительному изменению скорости образования осадка, более того в случае более высоких «пересыщений» скорость «роста» значительно ниже (1 слой формируется за 10–12 минут), а полученные надмолекулярные структуры обладают меньшей дефектностью и более яркой ирризацией, что характеризуется большим размером кристаллитов (0.2—0.4 мм). В то же время в случае полусферической формы подложки (рис. 2, г) при скорости образования осадка сопоставимой со скоростью осаждения в случае конических подложек ирризация полученных «осадков» минимальна среди всех проведенных экспериментов, размер слагающих структуру кристаллитов находится в пределах 0.1–0.2 мм. Максимальная скорость образования надмолекулярной структуры была зафиксирована в случае подложек с формой дна, приведенной на рисунке 2, ж, она выше в 5–6 раз, чем в остальных случаях, при этом размеры образующихся кристаллитов также достаточно велики 0.3–0.4 мм. Максимальные размеры кристаллитов, более 0.5 мм, наблюдаются в случае ровных подложек (рис. 2, б). Использование в качестве подложки постоянного магнита с вектором магнитного поля, ориентированным вдоль вертикальной оси пробирки, приводит к дальнейшему увеличению кристаллитов (до 1 мм).

Таким образом, исследование влияния формы подложки на формирующуюся надмолекулярную

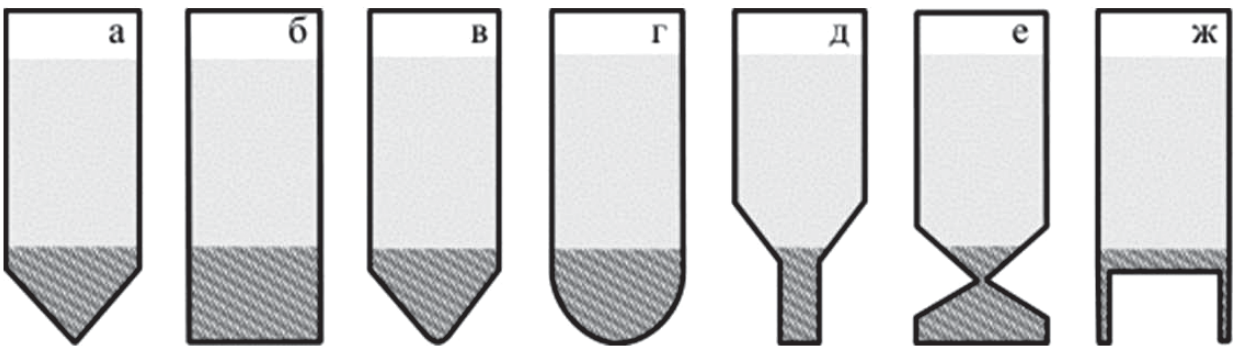


Рис. 2. Различные конфигурации подложки (дна) при осаждении монодисперсных сферических частиц кремнезема. Объем пробирки 15 мл.

структуру показало, что в случае конусовидного дна (рис. 2, а, в, д, ж), обеспечивающего относительно быстрое создание высокого содержания дисперсной фазы в зоне формирования осадка, приводит к снижению скорости формирования надмолекулярной структуры и, как следствие, к образованию более высокоорганизованных матриц кремнезема. Показано положительное влияние магнитного поля на степень упорядоченности надмолекулярных структр и размер слагающих их кристаллитов.

Исследования проведены при поддержке грата РФФИ №11-05-00432-а, гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ №НШ-1310.2012.5, программы ОНЗ РАН №12-Т-5-1022 и проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН №11-5-НП-517.

Литература

1. *Stober W., Fink A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.

2. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы / Новосибирск: Наука, Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184с.

3. *Камашев Д. В., Асхабов А. М.* Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар: Геопринт, 2000.-№.12. С. 7–9.

4. *Калинин Д. В., Сердобинцева В. В.* Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геологи и геофизика, 2000. Т. 41. №. 7. С. 41–55.

5. *Сердобинцева В. В., Калинин Д. В.* Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала. // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. №. 2. С. 188–193.

6. *Камашев Д. В.* Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц // Материалы III Международного минералогического семинара «Новые идеи и концепции в минералогии», Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 185–186.

7. *Камашев Д. В.* Влияние подложки для осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловых матриц // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочесния и эволюции структуры: Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 252–253.

Некоторые соображения о минерале «шунгит» и шунгитовой породе (Медвежьегорский район, Карелия)

В. В. Куликова[1], Ю. К. Калинин[2], В. С. Куликов[1], А. Н. Терновой[1]

[1] Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; *vkulikova@yandex.ru*

[2] ООО НПК «Карбон-Шунгит», Петрозаводск; *shungitnpk@onego.ru*

«Шунгиты», имеющие в последние 40 лет широкую популярность как предмет изучения специалистами, опубликовавшими на эту тему многочисленные труды, так и прикладной интерес для обывателя, остаются крайне противоречивыми объектами. Теперь широко известные от Карелии, начиная от «смолистой горной породы» (по первооткрывателю инженеру Н.К. Комарову (1842 г.) в районе пос. Шуньга) и «минерала» — «крайнего члена в ряду аморфного углерода» — шунгита, по проф. А.А. Иностранцеву (1879 г.), до Казахстана, Крыма, Волыни и др., они образуют ряды, в которых выделены шунгиты 1-й (антраксолиты), 2-й и т. д. разновидностей, а также максовиты, «коксы» и пр. [5, 6, 10 и др.]. Генезис этих образований и структура вызывают оживленные дискуссии, несмотря на имеющиеся довольно обширные сведения о ней. Химический состав пород, геологическое строение месторождений и многое другое также ожидает своей трактовки. Авторам довелось соприкоснуться с ними при попытке разобраться с геологией Онежской структуры для обоснования возможности выявления на ее территории более молодых (верхнерифейских-?, девонских или другого возраста), чем палеопротерозойские, осадков [4, 6].

В современных работах по идентификации «шунгитовой ассоциации» исследовались два препарата шунгита-1 (антраксолита) (Ю.К. Калинин) из района дер. Шуньга (участок «Штольня») в ИГ КарНЦ РАН системой энергодисперсионного микроанализатора «INCA Enerdgy 350» (Oxford, Англия) и сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH» (TESCAN, Чехия). Оба образца предварительно были подвержены сканированию. Образцы представлены стекловатыми с раковистым изломом «шунгитом-1» (антраксолитом) размером 3×1×1.5 см, один из которых ограничен с 3-х сторон практически ровными покрытыми вторичными минера-

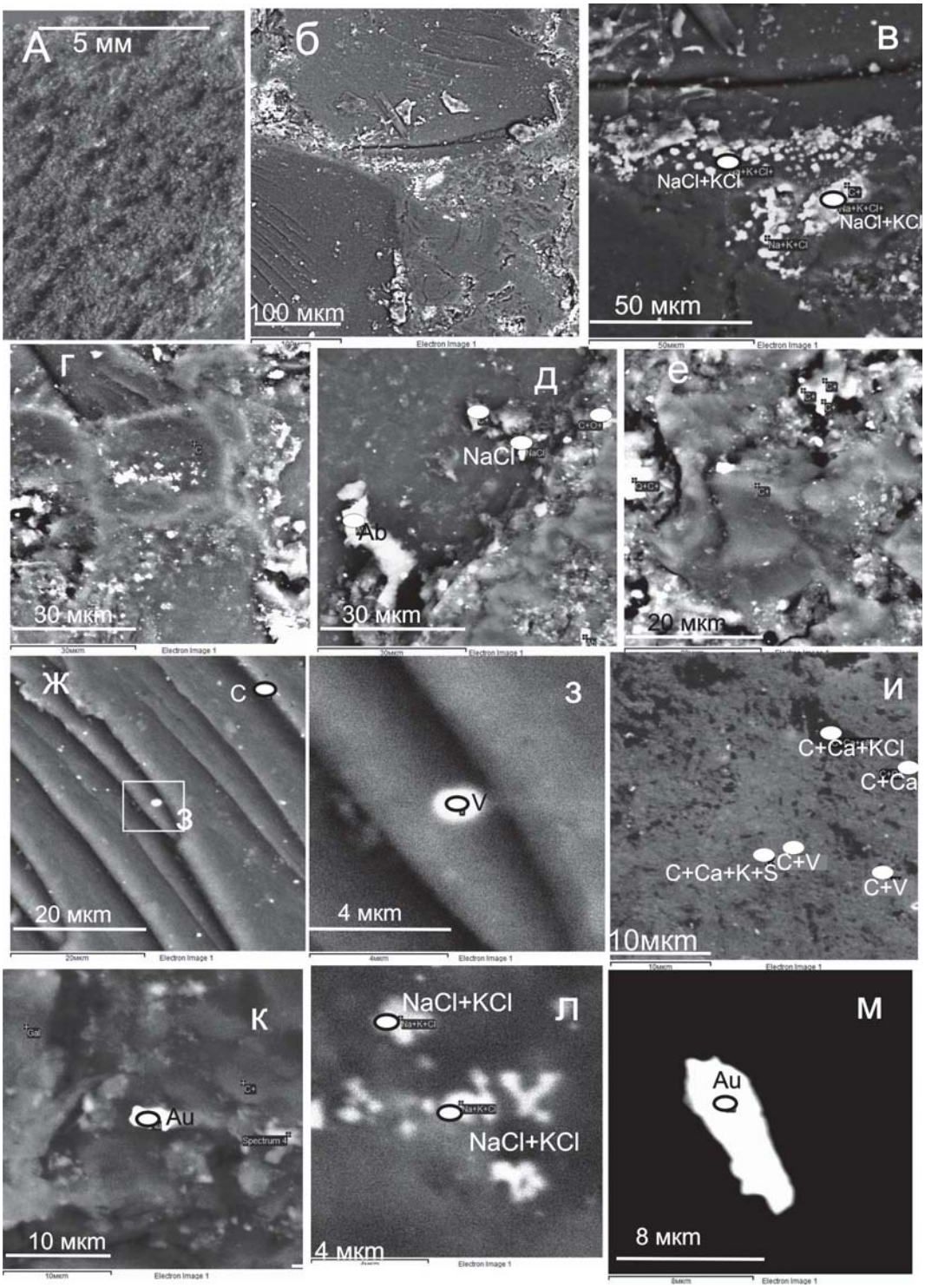


Рис. 1. Образец шунгита-1. а — общий вид с торца, б (в — деталь) — пластинки углерода с поздними «высыпами» сильвина и галита; г, д и е — разные генерации плойчатых пластинок, ж и з — фестончатая структура пластинок С, и — система трещин спайности (?) с солями, ванадием и др., л — кристаллы соли, к и м — пластинки золота на поверхности торца

лами плоскостями (рис. 1), а с 4-й — это блестящий «антраксолит» (шунгит-1) (рис. 1). Установлены следующие особенности внутреннего строения. Ограничивающие поверхности 1-го образца представлены с торца пластинчатым веществом черного цвета — С с общей линейной текстурой (рис. 1, а).

Другая удлиненная сторона образца представлена ориентированными слоями структурированного углерода в виде «раковистых овалов» с примесью серы, хлора, кальция, железа, ванадия в незначительных количествах (рис. 2: 1-3). Структура коломорфная (рис. 2: а и б), фестончатая (рис. 2: б и в), микроаморфная (рис. 2: 2 и 3, г). Аморфные (некристаллические) структуры в современных представлениях не имеют регулярного внутреннего расположения атомов, но построены на базе микроглобул.

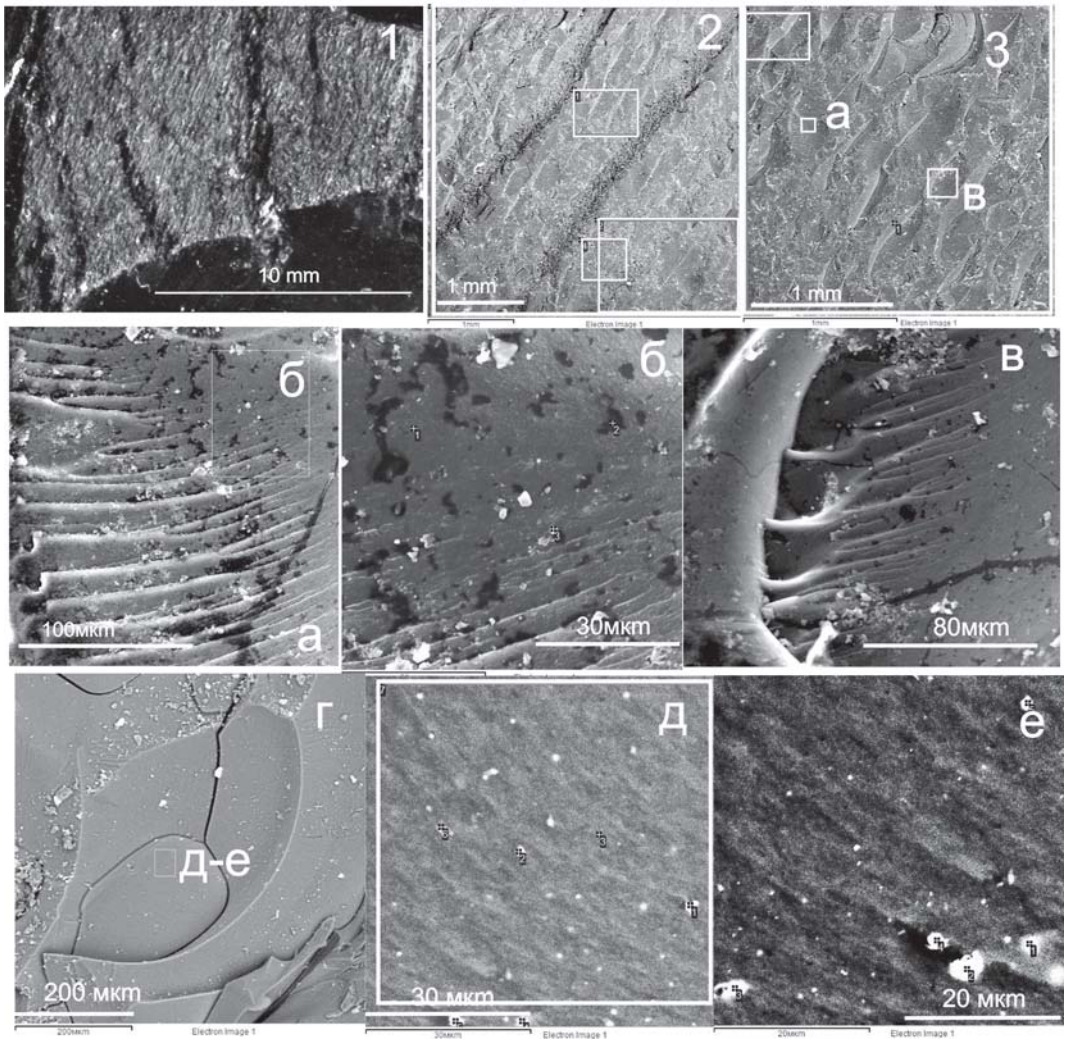


Рис. 2. Строение плоскости отдельности «шунгита-1» (антраксолита и др.). Комментарии в тексте

При анализе препаратов на микрозонде в них (рис. 2: г, д, е) обнаружены аналогичные вышеуказанным с раковистым изломом («опаловая структура»-?) более мелким формам, т. е. *здесь очевидна фрактальная закономерность, ранее не отмечаемая исследователями.*

На сколе образцов поверхности, структуры которых традиционно должны принадлежать к аморфным, при макросканировании характеризуются следующими особенностями (рис. 3:1). Свежие сколы за счет, вероятно, скрытых многоуровневых (фрактальных) фестончатых структур провоцируют на ряде участках сложные формы цветов интерференции (рис. 3: 1, а – в, и), механизм которых ранее описан [3, 7, 11 и др.], где подобные формы в антрасолитах рассматриваются как сфероидолитовая дендритная текстура, а их формирование как результат остаточной кристаллизации структурно упорядоченных сферолитозернистых тактоидов из слабовязкой жидкой фазы.

Обращает на себя внимание «фибрилловая» структура, особенно выразительная в краевой зоне на пересечении стекловатой поверхности с торцовой плоскостью (см. рис. 3: а–ж), сопоставимая с приведенными в [7] (см. рис. 3: ж-1). Внутреннее строение (рис. 3: 2–6) свидетельствует о существовании блоков (или «решетки», спайности), при этом на наноуровне просматриваются самоподобные аналогичные формы (см. рис. 3: 6). По данным [2, 3, 7, 11 и др.], они не получили единого названия, но по описанию близки.

Ранее нами был исследован любезно предоставленный Д.В. Рычанчиком препарат «антраксолита» размером 1.0×0.5 см практически из этой же жилы [4].

Порода представлена сложным агрегатом состава кварц-углерод (шунгит)-пирит-магнетит-железо и др., а также апатитом и монацитом. Внутреннее строение этой смоляно-черной блестящей породы характеризуется смятыми в тончайшие складочки слоечки ассоциации кварца-углерода размером менее 5 мкm (рис. 4). В ней были обнаружены «маты» железистых бактерий в динамике их формирования: от единичных «звездочек» до отдельных «особей» и слоистых, до 5 нанослоев, «матов» (надмолекулярных структур, по [3, 7, 11 и др.]). По своему положению и структуре это «вещество» сопоставимо с вурцилитом (http://earchiv.ru/) — [по фам. Wurtz один из первых исследователей битумов] —

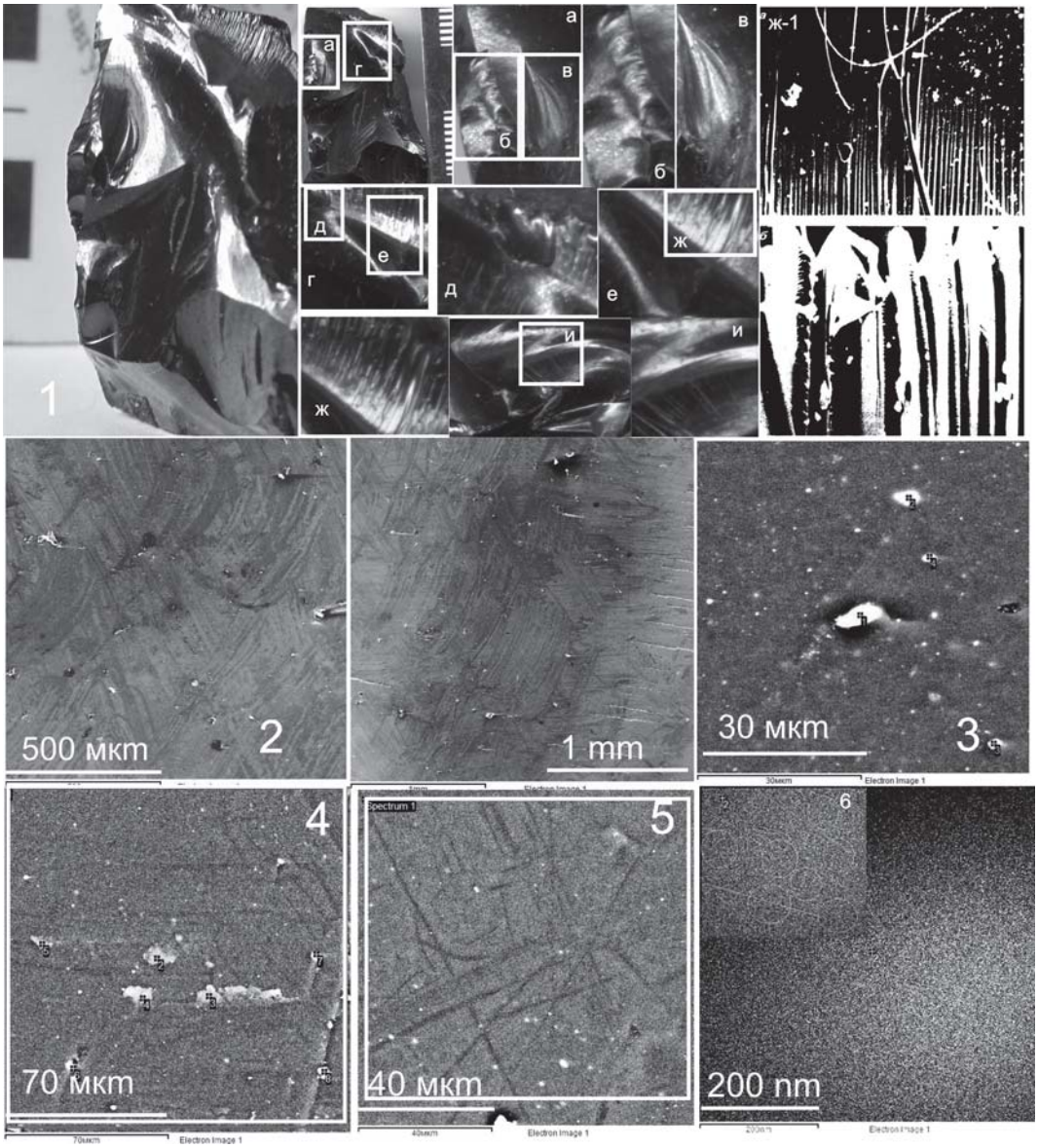


Рис. 3. Аморфная (стекловатая) структура «шунгита-1» (антраксолита и др.) и фибрилловая структуры. Комментарии в тексте

своеобразный жильный *битум*, известный в шт. Юта, (США). Он по составу и свойствам наиболее близок к *элатеритам*, т.к. приурочен к гидротермальным жилам, внутри шунгитовой толщи, так и в трещинах, секущих вмещающие осадки. Состав: C 82,2 %; H 10,9 %; N 1,8 %; S 3,2 %; O 1,9 %, что отличает от исследуемого нами «минерала», где по технологическим причинам пока не установлены H и N, но существенную роль играют Cl, V, KCl, Ca, Fe. Происхождение этого вещества остается на уровне многочисленных гипотез [10], особенно с позиций находок в них, в том числе опубликованных авторами, ряда интерметаллов, Au, Ir и др. [1, 4, 5, 7, 8, 9] и предполагает дальнейшее углубленное изучение.

Литература

1. *Геворкьян В. Х., Сокур О. Н.* Газогидраты — продукт мантийной дегазации //Геология и полезные ископаемые Мирового океана, №1. 2012. С. 52 65.

2. *Голубев А. Е., Глебашев С. Г., Игнатьев С. В., Филиппов В. Н.* Надмолекулярное строение антраксолита месторождения Бакырчик, В. Казахстан // Вестник, 2006. № 4. С. 4–7.

3. *Дымков Ю. М., Юшкин Н. П., Зубов А. И., Павлов Е. Г., Савельев А. С., Филиппов В. Н.* Сферолиты и сферолитовые тактоиды антраксолита // «Геология и Геофизика», Т. 48, 2007. Из http://geo.web.ru/mindraw/bibl22.htm

4. *Куликова В. В.* «Заонежский феномен», или биомаркеры в шунгитах как индикатор особенностей регионального осадконакопления // Проблемы современной палинологии: Материалы XIII Российской палинологической конференции. Т. 1. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 150–158.

5. *Марченко Л. Г.* Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана //Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора

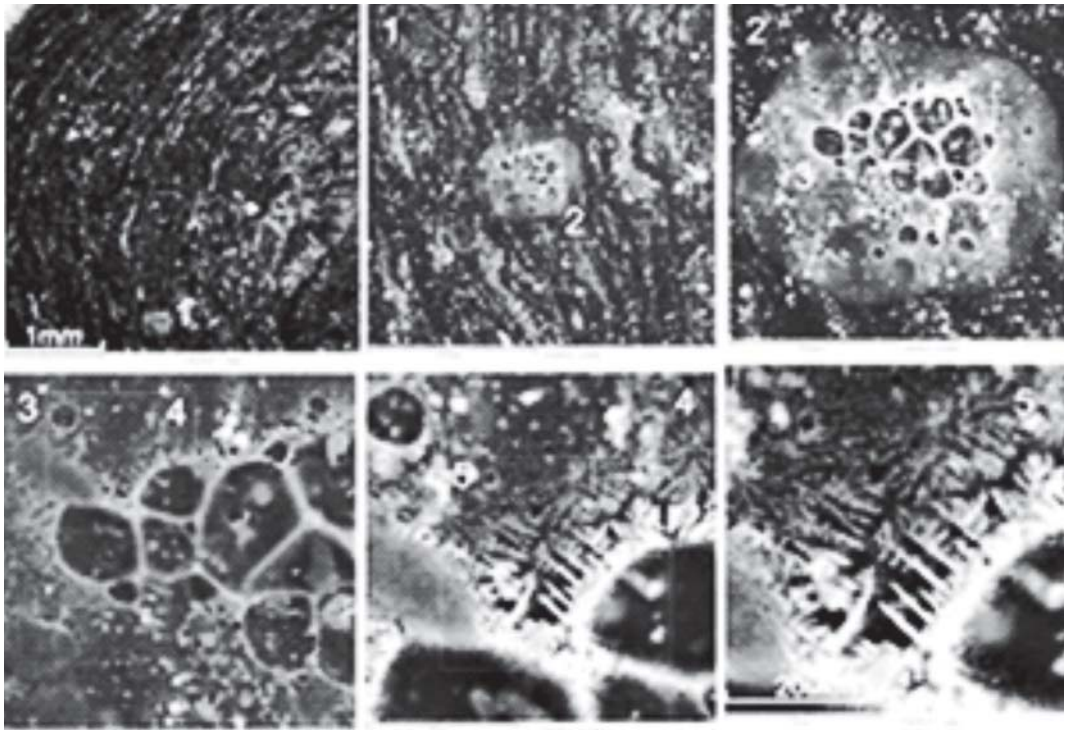


Рис. 4. Тонкоплойчатая структура «шунгита-1» с фрагментом сильвина. Участок «штольня» — дер. Шуньга

геолого-минералогических наук Санкт-Петербург – 2011. 50 с.

6. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения). Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2011. С. 125 – 126.

7. *Пеньков В. Ф.* Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 223 с. из http://www.twirpx.com/file/1032033/

8. *Холодов В. Н.* Грязевые вулканы: распространение и генезис //Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2012, № 4. С. 5–27.

9. *Шнюков Е. Ф., Лукин А. Е.* О самородных элементах в различных геоформациях Крыма и сопредельных регионов // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2011, № 2. С. 5–30.

10. *Юдович Я. Э.* Карельский изотопный феномен: неразгааданная тайна //ЭЮЯ в Вестнике: Геопринт. Сыктывкар. 2012. С. 30–35.

11. *Юшкин Н.П.* Рожденные из кристаллов? http://www.sciencefirsthand.ru/Ushkin_Pilot.pdf.

Мессбауэровские исследования природных железооксидных пигментов

А. Ю. Лысюк., В. П. Лютоев
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *andra227@yandex.ru*

Значительная часть минерального вещества в рудоносных корах выветривания из-за его ультрадисперсности, достигающей нанометровой размерности, и плохой окристаллизованности все еще остается слабо исследованной. Одними из наименее изученных объектов такого рода остаются оксидные пигментные руды, сложенные оксигидроксидами железа [1, 3]. Важные характеристики плохо окристаллизованных оксигидроксидных минеральных веществ могут быть получены методом мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe [5, 6]. Вариации размерных и фазово-структурных характеристик тонкодисперсных оксигидроксидов железа приводят к неоднородному уширению полос в мёссбауэровских спектрах как следствию суперпозиции спектров системы ионов с эффективно непрерывными распределениями сверхтонкого и квадрупольного параметров ядерного зонда [4]. Очевидно, что восстановленные по экспериментальным спектрам частные распределения могут послужить эффективной характеристикой структурного состояния исследуемого тонкодисперсного минерального вещества даже в случае весьма низкой степени его кристалличности.

Нами методом мёссбауэровской спектроскопии с применением данных электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы образцы коричневых и желтых железисто-охристых руд, а также сопряженных с ними плотных (карандашевых) руд, бурых железняков и так называемых беляков — слабо ожелезненных выветрелых горных пород Зигазино-Комаровского железорудного района Южного Урала [2].

Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe в исследуемых пигментах были получены на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре. Изомерный сдвиг определялся относительно α-Fe. Для обработки спектров использовалась процедура построения и анализа функций распределения сверхтонких параметров с использованием программного обеспечения Института геологии и геохимии УрО РАН. В результате были выявлены три достаточно контрастно различающиеся типа мёссбауэровских спектров, определенно соотносящиеся с отдельными разновидностями пигментных руд.

Для спектров первого типа, отвечающих желтымохрам (обр. 101, рис. 1), характерен отчетливый секстет от магнитной фазы гётита (m). График функции восстановленного распределения магнитной сверхтонкой структуры (H_{hf}) имеет в этом случае асимметричный вид. Главный узкий компонент занимает около трети общей площади графика и соответствует хорошо окристаллизованным частицам гётита. Асимметричный широкий компонент спектра отражает присутствие в желтых охрах и сильно диспергированного полуаморфного гидрогётита(m), отличающегося пониженными и распределенными параметрами H_{hf}. В целом, на долю гётита и гидрогётита в рассматриваемых пигментных рудах приходится около 96 % железа. Кроме секстетных компонентов, в мёссбауэровских спектрах желтых охр выявляется малоинтенсивный дублет, который можно отнести к наноразмерным фазам гётита-гидрогётита(s), находящегося в суперпарамагнитном состоянии. Как известно, такое состояние реализуется при комнатной температуре только для частиц железистых гидроксидов размером не более 20 нм [7]. В нашем случае на долю таких минералов в желтых охрах приходится не более 4 % валового железа.

Мёссбауэровские спектры второго типа были получены для коричневыхохр (обр. 110103, рис. 1). Они в основном соответствуют плохо окристаллизованному мелко- и ультрадисперсному гётиту. Для этого минерала характерны широкое варьирование параметров ионов железа и пониженное значение магнитной сверхтонкой структуры. На соответствующем графике значений H_{hf} наблюдаются две широкие моды и узкий экстремум с максимумом при 20 кЭ. При этом упомянутый график не включает область, типичную для полнокристаллического гётита(m). Следовательно, железооксидная фаза в коричневых охрах может быть отнесена к ультрадиспергированному вплоть до нанометрового диапазона размеров гётиту или гидрогётиту. На долю такого минерала здесь приходится около 95 % валового железа. Остальное железо находится в составе наноразмерной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита.

Более плотные разности руд демонстрируют промежуточный между первыми вторым типами мёссбауэровских спектров (рис. 2). График функции восстановленного распределения магнитной сверхтонкой структуры (H_{hf}) карандашевых руд (обр. р3/5) асимметричен и не захватывает области полнокристаллического гётита с H_{hf} около 380 кЭ. Наиболее окристаллизованные крупные частички (24 %), присутствующие в карандашевых рудах, дают пониженн-

ное до 344 кЭ значение сверхтонких магнитных полей. Остальной материал, как и в коричневых охрах, представлен ультрадиспергированным гётитом или гидрогётитом. В этом смысле карандашевые руды являются переходным продуктом от коричневых охр к более поздним желтым охрам, и демонстрируют частичное укрупнение и перекристаллизацию ультрадиспергированых оксигидроксидов железа. Образцы 42 и особенно 43 бурых железняков, развивающихся по карандашевым и смешанным карандашево-охристым рудам, обнаруживают в своих мёссбауэровских спектрах дальнейшее снижение доли ультрадисперсного материала, приближаясь по этому признаку к желтым охрам. Судя по ЯГР-спектрам (рис. 2), в бурых железняках имеются следы дисперсной фазы гематита с величиной H_{hf} более 500 кЭ, на которую приходится не более 4 % общего содержания железа.

Отличительной особенностью спектров третьего типа, характерного для цветных беляков (обр. 031902, рис. 1), является интенсивный дублет и секстетная структура от ионов железа в гематите(m) (40 %). В составе дублета можно видеть, по крайней мере, два компонента. Первый из них, относительно малоинтенсивный (10 %), имеет параметры, аналогичные параметрам дублетов в рассмотренных мёссбауэровских спектрах. Очевидно, что он обусловлен присутствием в беляках ультрадисперсной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита(s). Второй, более интенсивный компонент дублета, для которого характерно значительно меньшее квадрупольное расщепление QS, отвечает ионам железа в слюдистых минералах. В исследуемых беляках доля такого железа достигает 50 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают выводы о том, что пигментные руды представляют собой закономерно-последовательную серию продуктов гидролитического разложения карбонатно-железистых протолитов. Судя по фазовому составу и физико-химическим свойствам оксигидроксидов железа, образование упомянутых руд происходило в последовательности: коричневые охры → карандашевые руды → желтые охры. Бурые железняки и цветные беляки являются, вероятно, побочным продуктом, образованными за счет соответственно аномально ожелез-

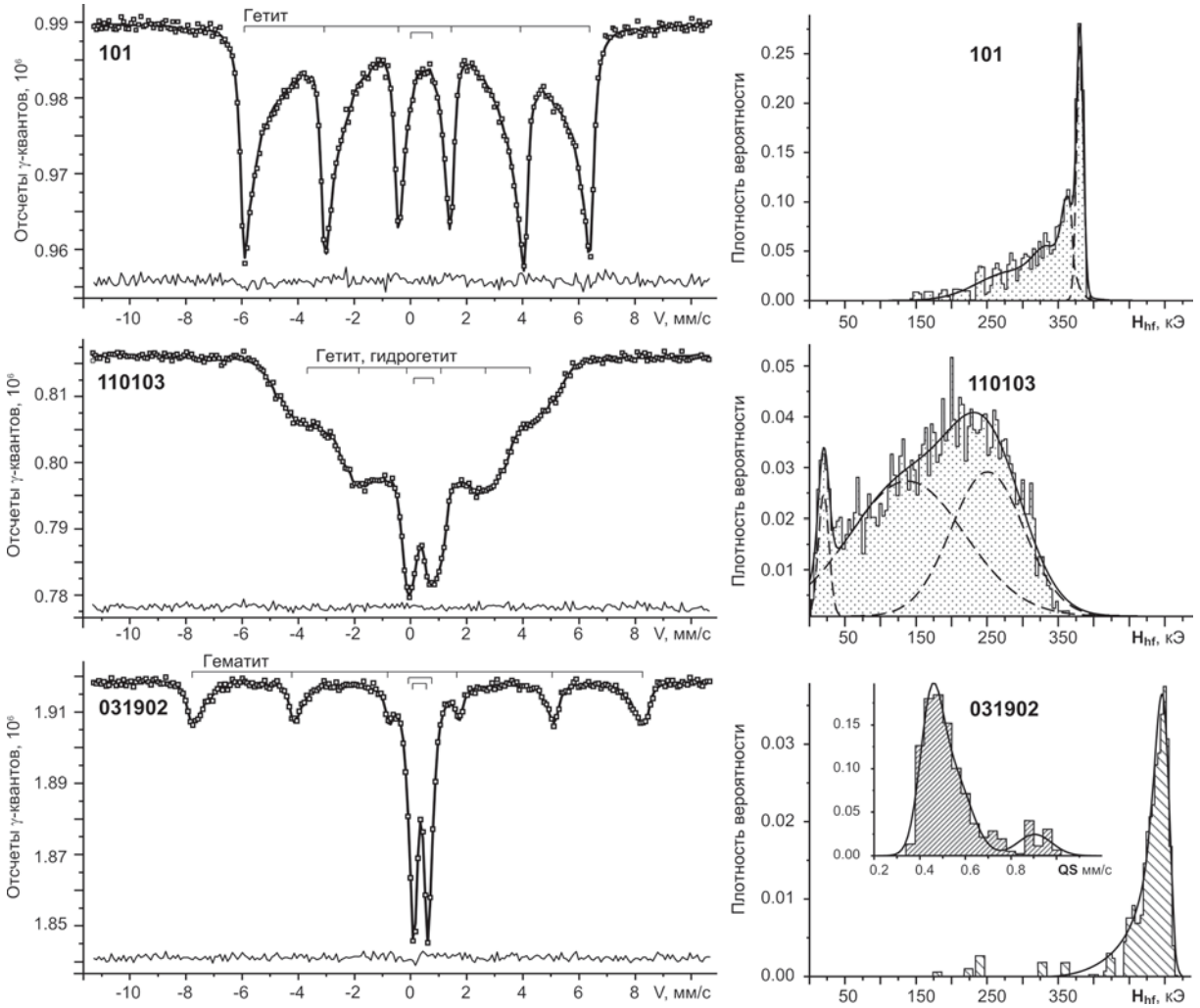


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры (слева) основных разновидностей природных пигментов и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры – H_{hf} секстетов и квадрупольного расщепления дублетов – QS (справа)

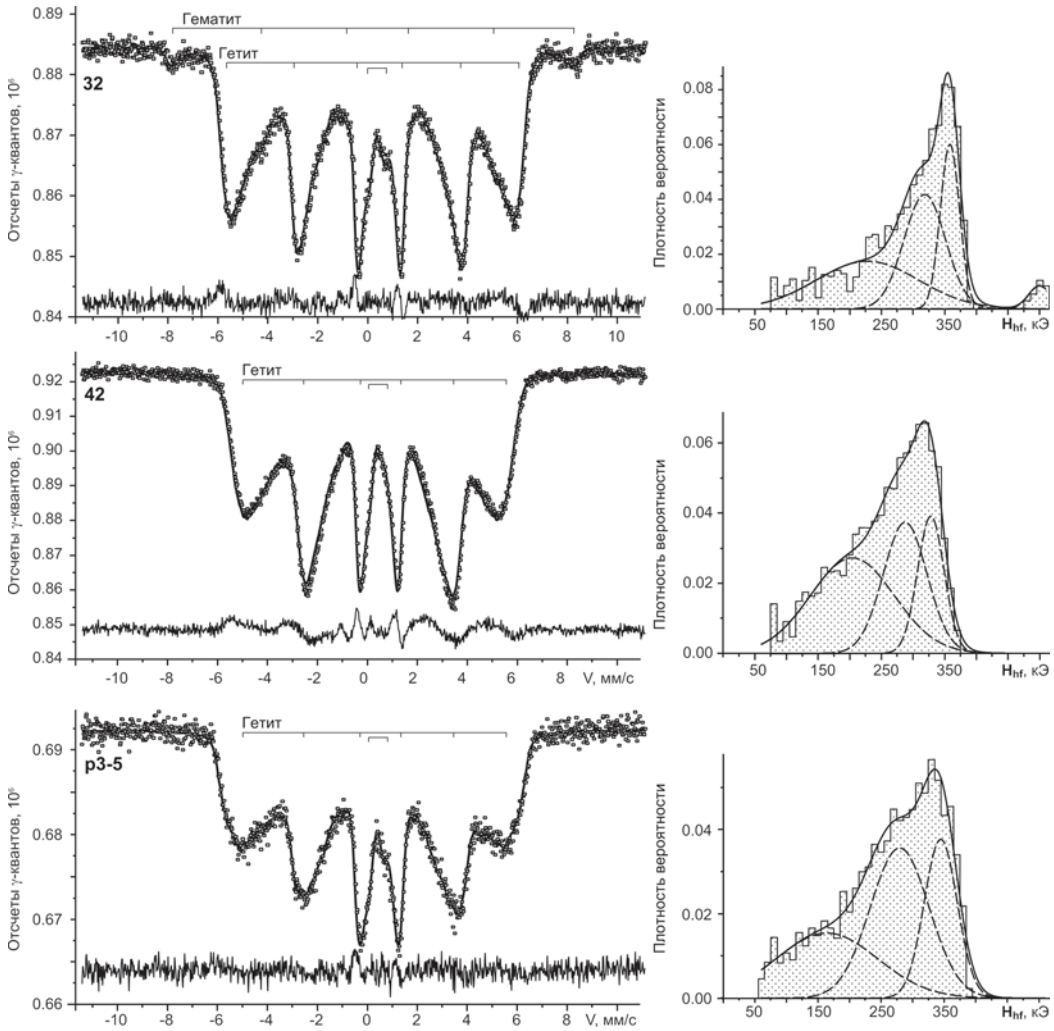


Рис. 2. Мёсбауэровские спектры (слева) плотных (обр. 32 и 42) и карандашевых руд (обр. p3/5) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры – H_{hf} секстетов (справа)

ненных и, напротив, маложелезистых протолитов. Важнейшие особенности пигментных руд обусловлены мезонанометровой дисперсностью, преимущественно глобулярной морфологией индивидов и низкой степенью кристалличности слагающих их железистых оксигидроксидных фаз. Можно с уверенностью предполагать, что увеличение размеров и степени кристаллического совершенства, упомянутых фаз ведет к преобразованию сферических форм полуаморфных оксигидроксидов в идиоморфные кристаллиты α-FeOOH, и, следовательно, к превращению ценного пигментного сырья в рядовые бурожелезняковые руды.

Литература

1. *Грановская Н. В., Кочергин А. В, Шефер В. А.* Природные пигменты для объемного окрашивания // Строительные материалы. 1998. № 6. С. 29–30.

2. *Кочергин А. В.* К проблеме генезиса сложных и дисперсных оксигидроксидных руд железа Зигазино-Комаровского рудного района (Южный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 11. Пермь: изд-во Пермского ун-та. 2008. С. 230–237.

3. *Кочергин А. В., Грановская Н. В., Шефер В. А., Чернов А. Л.* Природные пигменты и наполнители Башкортостана — состояние МСБ и перспективы освоения // Отечественная геология. 2000. № 3. С. 3–7.

4. *Максимов Ю. В., Суздалев И. П., Икорский В. Н. и др.* Супермагнитные нанокластерыFe_2O_3 в силикатных матрицах // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.

5. *Berry F. J., Helgason Ц.* Mцssbauer spectroscopic properties of tin-doped iron oxides // Hyperne Interactions. 2000. V. 126. P. 269–275.

6. *Mшrup S., Ostenfeld C. W.* On the Use of Mцssbauer Spectroscopy for Characterisation of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Soils // Hyperne Interactions. 2002. V. 136. P. 125–131.

7. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 39—70.

Неорганические полимерные структуры и упруго-пластичные состояния геологической среды

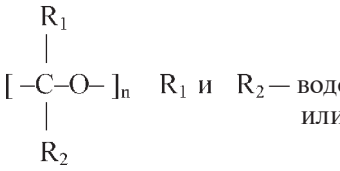
С. Х. Магидов
Институт геологии Дагестанского НЦ РАН; *salavmag@yandex.ru*

Более 90 % времени подготовки землетрясений затрачивается на упругую деформацию в очаговой зоне, что отражается соответственно на показателях окружающей среды, которые можно использовать как предвестники землетрясений [1]. Чтобы повысить надежность прогноза землетрясений необходимо проведение целого комплекса исследований по литомониторингу. Однако без знания механизма формирования напряженной зоны, которая впоследствии превращается в очаг землетрясения, сложно оценивать вероятность тех или иных изменений, а тем более давать надежные прогнозы.

Без знания геохимических особенностей, физико-механических свойств горных пород при соответствующих показателях давления, температуры, механических напряжений и времен воздействия невозможны научно- обоснованные прогнозы. Но многие из этих данных очень сложно получить, поэтому наиболее приемлемым выходом может стать аналоговое моделирование, так как органические и неорганические полимеры имеют сходные свойства в широкой области. Об этом может свидетельствовать и определенное сходство структурных формул некоторых классов органических и неорганических полимеров[2, 3].

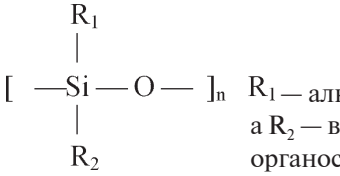
Структурные формулы некоторых классов полимеров

Органические полимеры:



R_1 и R_2 — водород, алкил, алкенил или арил.

Органические полимеры кремния (кремнийорганические полимеры):

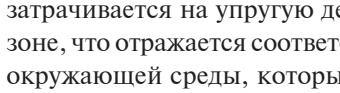


R_1 — алкил, алкенил или арил, а R_2 — водород, алкил или триорганосилил.

Неорганические полимеры:

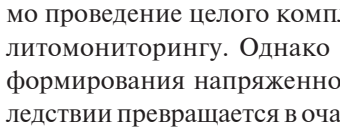
[–Me–O–]$_n$ O — кислород; Me — элемент (алюминий, кремний, бор и др.)

Неорганические полимеры кремния:

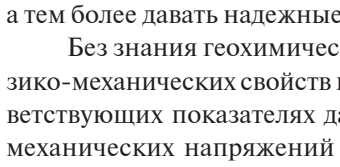


Полимер двуокиси кремния.

Неорганические каучукоподобные полимеры:



Наиболее известный неорганический каучук. **Полидихлорфосфазен** (полифосфонитрилхлорид)



Сульфан (полимерная окись серы). Обладает каучукоподобными свойствами. Деполимеризация начинается при нагреве свыше 300 °C

В вышеприведённом перечне кроме первого класса все остальные относятся к классам высокомолекулярных соединений с неорганическими главными цепями молекул, и о такого рода полимерах было достаточно известно ещё полвека назад. Значительный интерес к исследованиям в данной области проявлялся как у нас, так и за рубежом еще четыре–пять десятилетий назад. Но, к сожалению, изучение неорганических полимеров не получило столь широкого развития как исследование органических полимеров.

Данная подборка свидетельствует о возможности синтеза искусственных неорганических полимеров без всяких органических заместителей, обладающих, тем не менее, каучукообразными, эластическими свойствами. Тем более, подобные полимеры могут образоваться в недрах Земли, в которых реализуется широчайший спектр разнообразных термобарических условий, и имеется достаточное разнообразие неорганического материала различного химического состава и физических модификаций. Дополнительным подтверждением полимерной структуры горных пород является то обстоятельство, что изверженная из недр земли лава находится в вязком состоянии.

Отличительной особенностью неорганических полимеров по сравнению с органическими является сдвиг значений физико-механических показателей в высокотемпературную область, что проявляется в более высоких температурах плавления неорганических полимеров относительно органических,

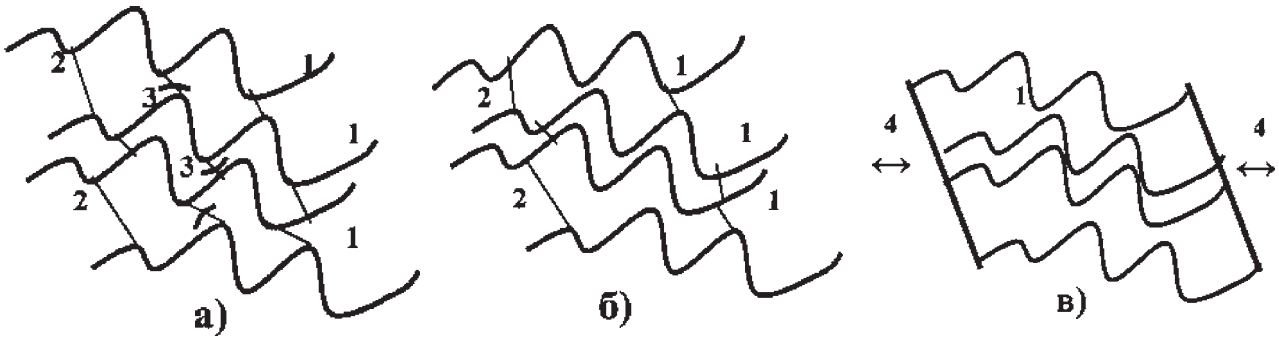


Рис. 1. Изменение структуры неорганических полимеров в зависимости от глубины залегания а) сильно сшитый полимер ; б) редко сшитый полимер; в) не сшитый полимер. 1 — полимерная цепь; 2 — поперечная сшивка; 3 — разрыв сшивки; 4 — векторы направления силы

а также в более высоких значениях прочностных характеристик первых относительно вторых. Другой важной особенностью неорганических полимеров является то обстоятельство, что как пластические, так и упругие свойства у них начинают проявляться при больших временах воздействия и нагрузках, по сравнению с органическими. При этом времена воздействия и величины механических напряжений могут превышать «рабочие» параметры органических полимеров на несколько математических порядков. При определенных сочетаниях давления, температуры механического и временного факторов у некоторых природных неорганических полимеров в земных недрах, могут возникать состояния, сходные с эластическим состоянием органических полимеров. Это тем более вероятно в связи с тем, что уже синтезированы некоторые классы искусственных полимеров, обладающих эластическими свойствами, о чём свидетельствует и вышеприведённая схема. Подтверждением этого положения является и то обстоятельство, что с глубиной растет давление и температура, и данная закономерность позволяет сделать вывод о том, что на определённых глубинах неизбежно должны существовать такие термобарические условия, которые позволяли бы природным неорганическим полимерам проявлять, в том числе, и эластические свойства.[4]

Уже давно известно, что многие горные породы при определенных условиях могут проявлять как упругие, так и пластичные свойства, однако очень скудно представлена научная информация относительно возможности проявления эластического состояния у горных пород, которые в большинстве своем, на дневной поверхности или на небольших глубинах залегания, по сути, являются сшитыми неорганическими полимерами. С ростом глубины залегания земных пород будет происходить и закономерное повышение их температуры, вследствие чего уже на глубинах, превышающих 10 км. могут начать разрываться сшивки в сшитых полимерах (рис 1).

В определённом интервале глубин при соответствующих показателях температуры будет происходить вначале частичное, а затем и полное разрушение сшивок, что, в конечном итоге, приведёт к образованию не сшитых полимеров (в, рис.1), имеющих высокоэластичные свойства при температурах несколько сот градусов. На рис 2 показан проявление эластических свойств отдельными не сшитыми цепями полимеров. Собственно говоря, высокоэластическими свойствами могут обладать не только полимеры, у которых отсутствуют поперечные сшивки, но и малосшитые полимеры, имеющие эластичные фрагменты (рис. 1, б). Некоторые причины, обуславливающие проявление упруго- эластических свойств, могут быть продемонстрированы на примере элементоорганических полимеров. Растягивание может происходить за счет изменения конфигураций полимерных цепей под влиянием растягивающих напряжений. Это касается, прежде всего, органических олигомерных фрагментов полимерной цепи. Изменение конфигурации и удлинение полимера может происходить также и за счёт изменения угла связи элементов, являющихся составной частью элементоорганического полимера.

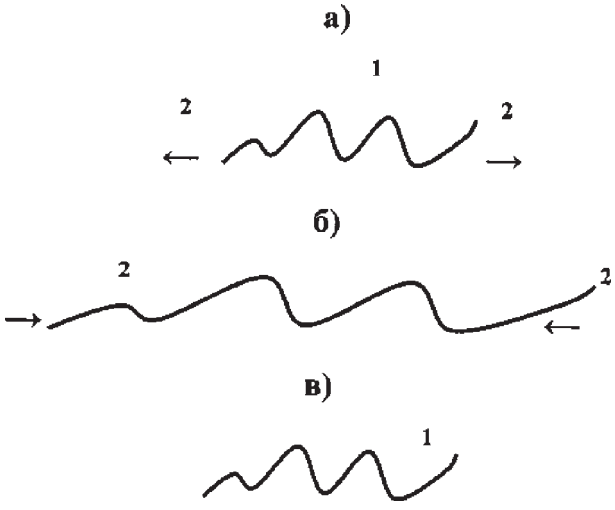


Рис. 2. Проявление упруго- эластических свойств полимеров. а) растягиваемая полимерная цепь; б) растянутая цепь; в) исходное состояние

Гранитная и базальтовая оболочки при высоких значениях термобарических параметров (P-T условия) при медленных тектонических процессах могут, вероятно, подвергаться таким обратимым деформациям, которые можно условно квалифицировать как эластические состояния.

Литература

1. *Pevnev A. K.* On a new Strategy of the Eartquake Forecast//Journal prediction Research, 1995, v.4, № 1, p.123.

2. Неорганические полимеры// Энциклопедия полимеров. М., 1974, Т. 2. С. 363–371.

3. *Андрианов К. А.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.,1962.

4. *Магидов С. Х.* Полимерная модель происхождения землетрясений и проблемы глобальной геоэкологии//Материалы 14 научно-практической конференции по охране природы Дагестана. Махачкала, 1997. С. 236–237.

Малоугловые синхротронные исследования влияния термической обработки на структуру смеси оксида алюминия с полимером

А. П. Петраков[1], Е. Ф. Кривошапкина[2] , Я. В. Зубавичус[3], В. В. Уляшев[4]

[1] Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *petrakov@syktsu.ru*
[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[3] РНЦ «Курчатовский Институт» Москва
[4] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей относится к методу структурного анализа. Этим методом можно исследовать объекты с большим разнообразием структуры: моно- и полидисперсные системы, аморфные тела, полимеры, биологические макромолекулы и т. д. [1].

Цель работы состоит в малоугловом исследовании влияния обжига на структуру материалов на основе Al_2O_3, применяемого в процессе изготовления керамических мембран.

Исследуемые объекты представляли собой пленки золя оксида алюминия смешанного с поливиниловым спиртом, используемого в качестве связующего материала [2]. Пленки обжигались в муфельной печи на воздухе при температурах 180 и 400 °С. Малоугловое рассеяние изучалось на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНЦ «Курчатовский институт».

При расшифровке структуры использовалась модель дисперсной системы в виде матрицы из полимера (поливиниловый спирт) с находящимися в ней частицами оксида алюминия. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновского излучения имели характерный вид падения интенсивности с вектором рассеяния. Обжиг сопровождался увеличением интервала вектора рассеяния s:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2},$$

где λ — длина волны, θ — угол рассеяния. Это указывает на уменьшение линейного размера рассеивающих частиц, который связан с вектором рассеяния соотношением:

$$\delta = \frac{2\pi}{s}.$$

Размер частиц дисперсных сред с большой концентрацией неоднородностей можно оценить по положению максимума (S_m) на графике $s^2 I$ от s, который связан с радиусом инерции: $R_g = \sqrt{3}/S_m$ [3]. В случае рассеяния частицами сферической формы, их радиус связан с R_g формулой: $R = (5/3)^2 R_g$ [1].

Объем рассеивающих агрегатов можно оценить по формуле

$$V = 2\pi^2 \cdot \frac{I(0)}{\theta}.$$

Значение I(0) находится экстраполяцией вблизи 0. θ — инвариант Порода, соответствующий полной энергии рассеяния:

$$\theta = \int_0^\infty s^2 I(s)ds.$$

Радиус частиц, найденный из полученного таким образом объема, подтверждает справедливость предположения о сферической форме рассеивающих объектов.

Малоугловое рассеяние позволяет определить и удельную поверхность частиц:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{\theta_0}\lim_{s\to\infty}\left[s^4 i(s)\right],$$

$$\theta_0 = \int_0^\infty s^2 i(s)ds,$$

$$i(s) = \frac{I(s)}{I(0)}.$$

Из проведенных исследований следует, что размер частиц оксида алюминия уменьшается с удалением как слабо- так и сильно связанной воды.

Литература

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

2. *Петраков А. П., Кривошапкина Е. Ф., Зубавичус Я. В., Уляшев В. В.* Синхротронные исследования керамических мембран. Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-12). Санкт-Петербург: Политехн.ун-тет. 2012. С. 669–671

3. *Василевская Т. Н., Антропова Т. В.* Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния. // ФТТ. 2009. Т.51. В.12. С. 2386–2393.

О фрустумации наиболее простых по минеральному составу и генезису горных пород на примере благородных опалов

М. Ю. Поваренных[1], Е. Н. Матвиенко[2], В. А. Рассулов[3]

[1] Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН; *mpovarennykh@mail.ru*
[2] Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва;
[3] Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М.Федоровского, Москва

Идея о сложении горной породы не только минеральными зёрнами, а и закономерными агрегатами минеральных зёрен, минимальными по размерам, трансляцией которых при помощи симметрийных операций возможно воспроизвести её целиком («элементарными ячейками»), была высказана в конце 70-х годов прошлого века (В. И. Драгунов [8]; В. И. Васильев, В. И. Драгунов, Д. В. Рундквист [4]). К выводу о сущност-ном значении при классификации редкометалльных гранитов их макрооблика («структурной формулы») пришли С. М. Бескин, В. И. Ларин и Ю. Б. Марин (Бескин и др.[1]), которые феноменологически установили закономерную приуроченность разнотипного редкометалльного оруденения к гранитам трёх макрофизиографических типов (так называемым, А-, Б- и В-гранитам). Закономерную агрегативность зёрен кварца в мономинеральных кварцевых породах (наличие устойчивых их ансамблей, содержащих не менее 25 минеральных зёрен), начиная от осадочных несцементированных песков и песчаников до метаморфогенных кварцито-песчаников, установил И. С. Делицин [5, 6]. Попытки визуализировать пространственную регулярность в гранитах и ряде других горных пород с помощью дифракции субмиллиметрового радиоволнового излучения предпринимались Р. Л. Бродской и др. [2, 3]. В работе В. В. Индутного и его коллеги из ИГФМ [13] по структурной петрологии отмечалась примечательная макрофизиография («каркасное строение») кальцифиров Завалья, карбонатитов Черниговской зоны Украинского щита (Приазовье), а также апатит-карбонат-магнетитовых руд Ковдорского месторождения (Кольский полуостров).

В более общем плане академиком М. А. Садовским [24–27] высказывалась идея о дискретности геофизической среды («естественной кусковатости»), для уровня горных пород выражающаяся в наблюдении квантования размеров продуктов их разрушения взрывом, и им была установлена так называемая иерархическая шкала кусковатости с «преимущественными» размерами кусков. Близкие выводы об иерархичности структурной организации геологических тел высказывались Н. З. Евзиковой [9]), а также Н. П. Юшкиным и А. Г. Жабиным о разноуровневом квантовании геологического пространства–времени (Жабин [11]; Жабин, Юшкин [12]). Д. С. Коржинским [14] выдвинуто положение (не конкретизированное в минерально–струкурном плане и без указаний на возможность его визуализации в горных породах) о локально–мозаичном» равновесии в неравновесных природных геологических процессах.

Нам с помощью минералого–петрографических методов изучения вещества удалось установить ранее неизвестное макроскопическое горнопородное явление — первичную кусковатость (или скрытую текстуру) сначала для простых по минеральному составу и генезису, а затем и для полиминеральных и сложных по генезису визуально однородных и нетрещиноватых горных пород (М. Ю. Поваренных [17]; М. Ю. Поваренных, Бескин [21]; M. Yu. Povarennykh at al. [37]). В отличие от феноменологически наблюдавшегося явления дробления горных пород на дискретные гранулометрические фракции (и названного «естественной кусковатостью–блочностью) (Садовский [24–26]; Садовский и др. [27]) нами в *неразрушенных* горных породах визуализиру-

ется *первичная кусковатость* — скрытая текстура, существующая до разрушения и возможно регулирующая его. Поэтому установленное явление предлагается называть **фрустумацией** (от латинского *frustum* — кусок) (М. Ю. Поваренных [18]; М. Ю. Поваренных, Бескин [21]; M. Yu. Povarennykh et al. [37]; М. Ю. Поваренных [19]). Способы обнаружения этого явления описаны нами ранее (М. Ю. Поваренных [17]). Фрустумация, в отличие от текстуры горных пород, которая наблюдается невооружённым глазом, является скрытым (неочевидным) их свойством и выявляется специальными методами. По масштабу проявления (от долей сантиметра до дециметра, а для супертонкозернистых горных пород — от 0.n до n мм) она меньше или равна текстуре. Природа фрустумации в породах различного генезиса в настоящее время изучается, и, по-видимому, может быть связана с такими явлениями, как ликвация, синнезис (Жабин [10, 11]; Жабин, Юшкин [12]) трибо-эффект (Делицин [5]), образование ячеек Бенара (вихрей) (G. Nicolis, I. Prigogine [36]), природные электрогмагнитные эффекты (М. Ю. Поваренных [17]), а также с внешними стрессовыми напряжениями.

С помощью метода лазерной ультразвуковой эхоскопии (ультразвуковой импульсный метод отражённых волн) (Черепецкая, Шкуратник [29]) на установке, смонтированной в Международном лазерном центре МГУ им. М. В. Ломоносова, просканировано 26 отшлифованных дециметрового размера внешне нетрещиноватых и однородных образцов горных пород. По акустическому треку, полученному от образцов в режиме эхоскопии, и значению их толщины с учётом плоскопараллельности вычислялись скорость распространения в них продольных упругих волн и глубины залегания дефектов, картина расположения которых в обработанном с помощью компьютерной программы виде выводилась на дисплей (рис. 1). Для всех исследованных образцов наблюдались разные картины неоднородного внутреннего строения, интерпретируемые как наличие закономерных агрегатов минеральных зёрен (фрустумов), разграниченных между собой системами макроскопической трещиноватости (см. рис. 1).

Характерные размеры и форма фрустумов в исследованных горных породах существенно различаются. Наименьшие по числу их составляющих минеральных зёрен фрустумы из мономинеральных горных пород (в частности, из силицитового кварце-вого ядра танталоносного гранитного пегматита Калбы (Центральный Казахстан): около 20–30 зёрен в сечении (площадь 1–2 см^2) и 70–110 зёрен в объёме. Фрустумы в исследованных полиминеральных танталоносных гранитах (Этыкинском амазонит–альбитовом и Зашихинском щелочном) содержат более 1000 минеральных зёрен калиевого полевого шпата, кварца, альбита, литиевой слюды и акцессорных минералов. Соотношение между усреднёнными размерами фрустумов («элементарными ячейками» горных пород) и выполняющими их минеральными зёрнами (элеменарными компонентами) для большинства из исследованных наиболее простых по минеральному составу и генезису пород составляет ~ $\boldsymbol{K}_{\text{фруст}} = 100 \div 150$. Морфология фрустумов и способ выполнения ими горнопородных тел, судя по исследованным образцам, подчас весьма прихотливая, и для её описания, возможно, придётся применять теорию фракталов (B. B. Mandelbrot [35], Шумков и др. [31]) и высшую симметрию — гомологию (Михеев [16], Шафрановский [30]). Ожидается, что наиболее благоприятными модельными горными породами для изучения явления фрустумации будут такие супертонкозернистые их представители, как опоки, мергеля и опалы (включая благородные) (Кульчицкая и др. [15], Тишкина [28], Sanders, [23, 33] и др. [38, 39]) (рис. 2 и 2, а). С помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии было выяснено, что «...благородные опалы и осадочных, и вулканогенных пород сложены однородными по размеру частицами кремнезёма почти сферической формы с диаметром от 150 до 450 нм. Сферы эти по своему внутреннему строению не однородны, а сложены мелкими глобулями и являются, таким образом, вторичными образованиями. В осадочных благородных опалах первичные глобули имеют размеры около 50 нм и укладываются внутри вторичной сферы правильными концентрическими слоями (таких слоёв в сфере может на-

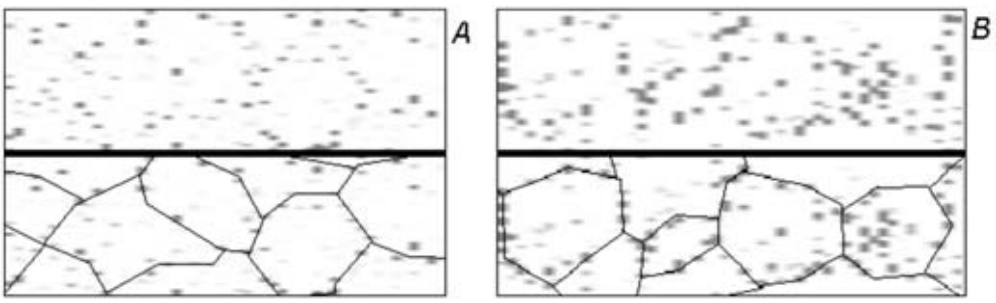


Рис. 1. Визуализация скрытой текстуры (фрустумации) простых по минеральному составу горных пород: **A** — кибик–кордонского мелко–среднезернистого кальцит–доломитового мрамора, **B** — кыштымского мелко–среднезернистого гранулированного кварцита. Толщина образцов: 13 и 12 мм, соответственно. Верхняя часть рисунка — исходная картина, нижняя — ретушированная

Рис. 2. Фрустумация в благородном опале (искусственном, приготовленном по технологии Наказуми, Япония): **А1** — иризация (игра цвета, «play of colour») при естественном освещении; **А2 —** ретушированные границы разных фрустумов в УФ-излучении (белые контуры); **Б** — фрустумы, выявленные в опалах при УФ-излучении. Длина кабашонов — 3 мм. Форма фрустумов — прихотливая, их размер — от 0.3 мм до 1.3 мм. Фото В.В. Морошкина (ВИМС)

считываться до 6). В благородных опалах из вулканических пород первичные глобули имеют размеры около 10 нм и расположены внутри вторичной сферы беспорядочно» [7]. Уже эти вторичные сфероподобные частицы кремнезёма слагают участки (кластеры, фрустумы) с однородным по объёму (монодисперсным) распределением их по размеру и дифрагирующим свет в соответствии с преобладающим размером вторичных сфер (при 400÷600 нм — цвет в холодных тонах, при 600÷800 нм — в тёплых). Эти участки (фрустумы), однородно дифрагирующие свет и дающие, таким образом, иризацию однородного цвета (игру цвета — «*play of colour*»), могут варьировать в широких пределах как по своим размерам (0.05÷1.5 мм), так и по форме (от сфероподобной, «грануломорфной» до прихотливой амёбовидной и перистой). Соответственно, будут называться «структуры и текстуры» (*patterns*) разных благородных опалов: *pinfire* (мелкие разноцветные точечные цветовые пятна, по размеру похожие на булавочные уколы), *harlequin* (более крупные цветовые пятна, как лоскутное одеяло), *rolling flash* (цветовые сполохи, как бы перекатывающиеся по телу опала). Вариации по размерам и форме фрустумов зависят, повидимому, от условий консервации (периоды без сильных землетрясений и локальных перепадов давления) первичных и вторичных глобулей кремнезёма.

Для искусственных благородных опалов (приготовленных по технологии Наказуми, Япония) размер фрустумов, визуализированных с помощью длинноволнового УФ, варьировал в пределах 0.3–1.3 мм, а их форма была весьма прихотливой (рис. 2, б).

Объяснение описанного явления возможно, по нашему мнению, лишь при использовании **синергетического подхода** в науке о горных породах и представлении их как результат возникновения фрустумов (первичных ансамблей, парагенезисов минеральных зёрен) и их кооперативного поведения в отличие от представления о горной породе, как о простом наборе минеральных зёрен. Рассмотрение фрустумации горных пород как их синергетического свойства, по-сути, может способствовать включению теории Д. С. Коржинского в более общую теорию диссипативных структур И. Р. Пригожина [36] и теорию Ф. Л. Рамсея (Graham a. o. [34]). Фрустумация, возможно, является макроскопической визуализацией так называемого «локально-мозаичного равновесия» в заведомо неравновесных горных породах; и она даёт представление не только о нижнем размерном пределе этих отдельных элементов «мозаики», но и о форме и характере границ этих своеобразных **горнопородных фаз**. Аналогом (из неравновесной термодинамики) первично возникших ансамблей минеральных зёрен (фрустумов) в горных породах являются ячейки (вихри) Бенара с их когерентным (скоррелированным) поведе-нием миллионов молекул жидкости, охватывающим макроскопические расстояния (и объёмы) порядка сантиметров и более, и чувствительностью к пространственным граничным условиям.

Литература

1. *Бескин С. М., Ларин В. Н., Марин Ю. Б.* Редкометалльные гранитовые формации. Л: Недра. 1979. 280 с.

2. *Бродская Р. Л.* Онтогенический анализ магматических горных пород // Минерало-гический журнал. 1989. Вып. 5. С. 3–10.

3. *Бродская Р. Л., Виноградов Е. А., Голованов В. И., Ирисова Н. А., Черепанов В. А.* Обнаружение пространственной периодичности в структуре горных пород методами диф-ракции и радиовидения // Препринт 19. Инт Общей физики АН СССР. М. 1991. 7 с.

4. *Васильев В. И., Драгунов В. И., Рундквист Д. В.* «Парагенезис минералов» и «формация» в ряду образований различных уровней организации // Зап. ВМО. 1972. Часть CI. Вып. 3. С. 281–289.

5. *Делицин И. С.* Структурообразование кварцевых пород. М.: Наука. 1985. 191 с.

6. *Делицин И. С.* Элементарная ячейка горных пород и механизм их самоорганизации // Идея развития в геологии: Вещественный и структурный аспекты. Новосибирск. 1990. С. 273–280.

7. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск: Наука. 1987. 173 с.

8. *Драгунов В. И.* Онтологические аспекты геологии / В кн.: Проблемы развития совет-ской геологии (Тр. ВСЕГЕИ. Нов. серия. Т.177). Л. 1971. С. 48–69.

9. *Евзикова Н. З.* Общие принципы структурной организации геологических тел // Тру-ды Конгр.-98 «Фундаментальные проблемы естествознания». Т. II. 2000. С.-Петербург. С. 24–38.

10. *Жабин А. Г.* Синнезис и дифференциация течения в магматических расплавах // Зап. ВМО. 1971.Ч. 100. № 5. С. 578–589.

11. *Жабин А. Г.* Диагностика синхронности продуктов минералообразования // Минера-логический журнал. 1979. Т. 1. №1. С. 42–56.

12. *Жабин А. Г., Юшкин Н. П.* Синтез и квантование пространстваЇвремени в процессах природного минералообразования // ДАН. 1991. Т. 318. № 1. С. 164–168.

13. *Индутный В. В., Кулик Д. А.* Пространственное строение минеральных фаз в горных породах // Докл. АН УССР. 1982. Вып. 10. С. 10–13.

14. *Коржинский Д. С.* О равновесии при процессах минералообразования // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1965. № 2. С. 128–131.

15. *Кульчицкая А. А., Возняк Д. К., Калиниченко А.М., Павлишин В. И.* О природе воды в опале // Минералогический журнал. 1995. Т. 17. № 1. С. 56–70.

16. *Михеев В. И.* Гомология кристаллов. Гостоп-техиздат. 1961. 208 с.

17. *Поваренных М. Ю.* О пространственной регулярности («элементарной ячейке») гор-ных пород //Биохимические карбонаты антропогеновых озер и источников. Пермь. 1989. С. 138–151.

18. *Поваренных М. Ю.* О фрустумации (свойстве первичной кусковатости, фрагмента-ции) горных пород и её влиянии на их дробимость и возможность крупнокускового обогащения // Труды Годичного собрания Российского Минералогического общества. СПб. 2006. С. 168–176.

19. *Поваренных М. Ю.* Об установлении нового свойства горных пород — скрытой тек-стуры // Докл. АН. 2008. Том 419. № 2. С. 233–236.

20. *Поваренных М. Ю.* Изучение скрытой текстуры горных пород, как нового макроскопического явления, комплексом минералого–петрографических методов // Охрана окружающей среды и минеральных ресурсов.2013. М.: ВИНИТИ РАН. С. 2–50 (в печати).

21. *Поваренных М. Ю., Бескин С. М.* Применение современных технических и аналити-ческих средств выявления первичной кусковатости (фрустумации или образования «элементарной ячейки») горных пород // Труды I Всероссийского семинара по техноло-гической минералогии. Петрозаводск. 2006. С. 138–145.

22. *Поваренных М. Ю., Жабин А. Г.* Фрустумация (первичная кусковатость) горных пород как проявление квантования–зернистости горнопородного уровня простремени // Уральский геологический журнал. 2007. № 5 (59). С. 51–60.

23. *Поваренных М. Ю., Рассулов В. А., Иньков В. Н., Коваленко С. А., Вересов А. Г.*. Выяв-ление первичной кусковатости (фрустумации) горных пород с помощью лазерной уль-тразвуковой эхоскопии, фотолюминесценции и ряда других методов изучения веще-ства // Горный информационноЇаналитический бюллетень. 2008. № 6. С. 223–232.

24. *Садовский М. А.* Естественная кусковатость горной породы // ДАН СССР. 1979. Т. 247. Вып. 4. С. 829–831.

25. *Садовский М. А.* О распределении размеров твердых отдельностей // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 69–72.

26. *Садовский М. А.* Геофизика и физика взрыва. Избр. Труды. М.:Наука. 1999. 349.с.

27. *Садовский М. А., Болховитинов Л. Г., Писаренко В.Ф.* О свойствах дискретности гор-ных пород // Препринт ИФЗ АН СССР. 1981. Вып. 1. С. 15–28.

28. *Тишкина В. Б.* Генезис благородного опала в вулканитах северянской свиты (При-орский край). Автореферат. диссертации на соискание канд. геол.-мин. наук. Вла-ивосток. 2006. 27 с.

29. *Черепецкая Е. Б., Шкуратник В. Л.* Методика оценки структуры и свойств горных пород на образцах методом лазерной ультразвуковой спектроскопии: Отдельные статьи Горного информационно–аналитического бюллетеня. 2004. № 11. 24 с. М.: Изд-во Московского государственного горного ун-та. 2005.

30. *Шафрановский И. И.* Симметрия в природе. Л.: Недра. 1985. 168 с.

31. *Шумков С. И., Бунин И. Ж., Терехова С. Е., Зверев И. В., Долгова М. О.* Фрактальная природа процесса дезинтеграции частиц угля при взаимодействии с метаногенной ассо-циацией микроорганизмов // Докл. АН России. 1998. Т. 360. № 5. С. 652–654.

32. *Darragh P. J., Gaskin A. J., Terrell B. C. & Sanders J. V.* Origin of precious opals // Nature. 1966. № 209. P. 13–16.

33. *Eyles W. C.* The book of opals. 1976. Tokyo. 7-th ed. 225 p.

34. *Graham R. L., Rothschild B. L., Spenser J. H.* Ramsey Theory. London: John Willey & Sons. Second Ed. 1990. 420 p.

35. *Mandelbrot B. B.* The fractal geometry of Nature. San-Francisco: Freeman. 1982. 461 p.

36. *Nicolis G., Prigogine I.* Self–Organization in Non–Equilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. New York: J. Willey & Sons. 1977. 345 p.

37. *Povarennykh M. Yu., Rassulov V. S., Lobzova R. V.* Frustumation (Fragmentation, Lumpiness, «Rock Unit Cells» Formation) — the First Ddiscovery of the Rock Universal Property. Proc. XI Int. Congress Mathem. Geology (Liege, Belgium, September 3-8, 2006). CD-ROM D/2006/0480/31.

38. *Sanders J. V.* Colour of Precious Opal // Nature. 1964. N. 204. P. 1151–1153.

39. *Segnit E. R., Anderson C. A. & Jones J. B.* A scanning microscope study of the morphology of opal // Search. 1970. Vol. 1. N 1. P. 349–351.

Процессы испарения и термодинамические свойства перовскита $CaTiO_3$

С. И. Шорников

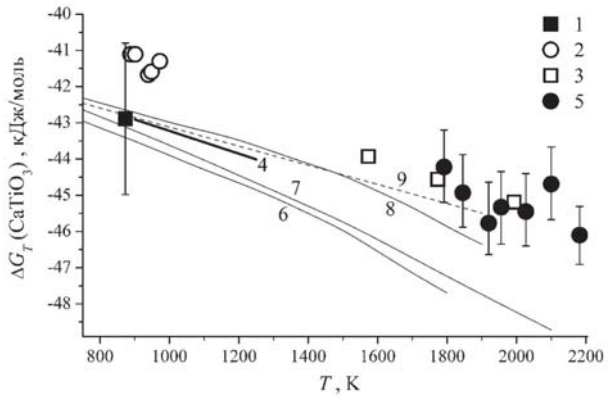
ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН, Москва; *sergey.shornikov@gmail.com*

Титанат кальция — перовскит $CaTiO_3$ представляет интерес для петрологии титаносодержащих пород и различных областей техники — металлургии титана и его сплавов, производства керамических материалов и огнеупоров, вяжущих и сегнетоэлектрических материалов, высокоглиноземистых и титановых цементов. Обладает высокой химической и термической стойкостью — температура плавления равна 2243±5 [1]. Следует отметить значимость для космохимии высокотемпературных исследований физико-химических свойств перовскита, входящего наряду с другими соединениями системы $CaO–MgO–Al_2O_3–FeO–TiO_2–SiO_2$ в состав вещества белых включений в метеоритах.

Термодинамические свойства перовскита изучались различными экспериментальными методами (таблица, рисунок): калориметрией в бомбе [2] и растворения в кислотах и солях [3–5], адиабатической калориметрией [6], методом э. д. с. [7–10], а также рассчитывались на основании имеющихся термохимических данных, например, в работах [6, 11–13].

Как следует из табл. 1, наблюдаются отличия в величинах энтальпий (ΔH_T) и энтропий (ΔS_T) образования перовскита из простых оксидов между данными, полученными методом э. д. с. [9, 10], и результатами термохимических расчетов [11, 12], превышающие величины погрешностей, приведенных авторами. Значения энергий Гиббса образования $CaTiO_3$ из простых оксидов (ΔG_T), найденные в работах [7] и [8], имеют значительную погрешность, что не позволяет сделать правильного вывода для разрешения отмеченных расхождений (см. рисунок). Хотя расхождения невелики и составляют приблизительно 2 кДж/моль (таблица, рисунок), тем не менее, эта термодинамическая информация нуждается в уточнении, поскольку с ростом температуры отмеченное различие будет возрастать. Термохимические расчеты, выполненные в работе [13], по мнению самих авторов, довольно приблизительны и могут служить только в качестве оценки.

Что касается информации о процессах испарения перовскита, то она скудна и практически исчерпывается результатами масс-спектрометрического исследования равновесия в газовой фазе с участием молекул (CaO), (TiO_2) и ($CaTiO_3$) в диапазоне температур 2287–2466 K [14]. Однако источником этих газовых молекул являлся не перовскит, а стехиометрические смеси оксида титана TiO_2 и карбоната кальция.



Энергия Гиббса образования перовскита из простых оксидов, определенная методом э. д. с.: 1 — в работе [7], 2 — в работе [8], 3 — в работе [9], 4 — в работе [10] и масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: 5 — в настоящей работе; а также рассчитанная из термохимических данных: 6 — в работе [11], 7 — в работе [12], 8 — в работе [6] и 9 — в работе [13]

Энтальпии и энтропии образования перовскита из простых оксидов

Метод исследования	T, K	ΔH_T, кДж/моль	ΔS_T, Дж/(моль · K)	Ссылка, год
HF калориметрия растворения	298		1.80±0.71	[3], 1946
HF калориметрия растворения	298	–40.48±0.42		[4], 1954
Калориметрия в бомбе	298	–41.84±1.88		[2], 1964
Адиабатическая калориметрия	298	–40.48±1.65		[6], 1999
Термохимические расчеты	298	–40.75±1.04	2.47±0.41	[11], 1995
Термохимические расчеты	298–1900	–40.48	2.64	[13], 2011
$2PbO \cdot B_2O_3$ калориметрия растворения в капле	801	–37.72±0.73		[5], 1998
Э. д. с.	888–972	–37.05±3.28	4.62±3.54	[8], 1964
Э. д. с.	900–1250	–40.07±0.05	3.15±0.05	[10], 2009
Термохимические расчеты	1500–1800	–37.19±0.14	5.85±0.09	[11], 1995
Э. д. с.	1573–1993	–39.25±0.15	2.99±0.08	[9], 1979
Термохимические расчеты	1600–2100	–38.23±0.04	5.00±0.02	[12], 1995
Масс-спектрометрический эффузионный Кнудсена	1791–2182	–39.51±0.80	2.87±0.36	Данная работа
Термохимические расчеты	1900	–36.20		[6], 1999

Цель настоящей работы заключалась в изучении процессов испарения перовскита и уточнении термодинамической информации о перовските в области высоких температур.

В настоящей работе масс-спектрометрическим методом было исследовано испарение образцов перовскита из молибденовой эффузионной ячейки Кнудсена в температурном интервале 1791–2182 K. Условия синтеза образцов, а также подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [15].

Идентификация состава газовой фазы над перовскитом свидетельствовала о протекании следующих реакций:

$$[CaTiO_3] = (CaTiO_3) \quad (1)$$
$$(CaTiO_3) = (CaO) + (TiO_2) \quad (2)$$
$$(CaO) = (Ca) + (O) \quad (3)$$
$$(TiO_2) = (TiO) + (O) \quad (4)$$
$$(TiO) = (Ti) + (O) \quad (5)$$
$$(O_2) = 2(O) \quad (6)$$

(конденсированная фаза обозначена квадратными скобками, газовая — круглыми).

Парциальные давления ($p(i)$) перечисленных выше компонентов газовой фазы над перовскитом были найдены по уравнению Герца-Кнудсена. Корректность определения величин p(O) над перовскитом была проверена с использованием данных [16] о значениях констант равновесий реакций в газовой фазе (3), (4) и (5).

Активности оксидов $a(i)$ и $ДG_T$ перовскита были рассчитаны по соотношениям:

$$a(CaO) = p(CaO) / p^\circ(CaO) = p(Ca) \cdot p(O) / p^\circ(Ca) \cdot p^\circ(O) \quad (7)$$
$$a(TiO_2) = p(TiO_2) / p^\circ(TiO_2) = p(TiO) \cdot p(O) / p^\circ(TiO) \cdot p^\circ(O) \quad (8)$$
$$\Delta G_T = S\ RT У \ln a(i), \quad (9)$$

где $p(i)$ и $p^\circ(i)$ — парциальные давления компонентов газовой фазы над перовскитом и простым оксидом, соответственно. Значения ΔH_T и ΔS_T перовскита были рассчитаны методом наименьших квадратов из температурной зависимости ΔG_T в приближении постоянства этих величин в исследуемом интервале температур.

Найденные в настоящей работе термодинамические свойства перовскита (таблица, рисунок) коррелируют с результатами работ [7–10], выполненных методом э. д. с. при более низких температурах, и с термохимическими оценками [6, 13].

Литература

1. *DeVries R. C., Roy R.* Phase equilibria in the system $BaTiO_3$-$CaTiO_3$ // J. Amer. Ceram. Soc., 1955. V. 38, no. 4. P. 142—146.

2. *Панфилов Б. И., Федосьев Н. Н.* Теплоты образования метатитанатов кальция, стронция и бария // ЖНХ, 1964. Т. 9, № 12. С. 2685—2692.

3. *Shomate C. H.* Heat capacities at low temperatures of the metatitanates of iron, calcium and magnesium // J. Amer. Chem. Soc., 1946. V. 68, no. 6. P. 964—966.

4. *Kelley K. K., Todd S. S., King E. G.* Heat and free energy data for titanates of iron and the alkaline-earth metals / U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1954. No. 5059. 37 p.

5. *Linton J., Navrotsky A., Fei Y.* The thermodynamics of ordered perovskites on the $CaTiO_3$–$FeTiO_3$ join // Phys. Chem. Miner., 1998. V. 25, no. 8. P. 591—596.

6. *Woodfield B. F., Shapiro J. L, Stevens R., Boerio-Goates J., Putnam R. L., Helean K. B., Navrotsky A.* Molar heat capacity and thermodynamic functions for $CaTiO_3$ // J. Chem. Thermodyn., 1999. V. 31, no. 12. P. 1573—1583.

7. *Taylor R. W., Schmalzried H.* The free energy of formation of some titanates, silicates and magnesium aluminate from measurements made with galvanic cells involving solid electrolyte // J. Phys. Chem., 1964. V. 68, no. 9. P. 2444—2449.

8. *Резухина Т. Н., Левицкий В. А., Френкель М. Я.* Термодинамические свойства вольфраматов бария и кальция // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1966. Т. 2, № 2. С. 325—331.

9. *Попов С. Г., Левицкий В. А., Сколис Ю. Я., Карлин В. В.* Исследование термодинамической устойчивости гексаалюмината кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$ и его взаимодействие с окислами Ti, Cr и Zr // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1979. Т. 15, № 7. С. 1237—1241.

10. *Jacob K. T., Abraham K. P.* Thermodynamic properties of calcium titanates: $CaTiO_3$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, and $Ca_3Ti_2O_7$ // J. Chem. Thermodyn., 2009. V. 41, no. 6. P. 816—820.

11. *Robie R. A., Hemingway B. S.* Thermodynamic properties of mineral and related substances / U. S. Geol. Surv. Bull., 1995. No. 2131. 461 p.

12. *Barin I., Sauert F., Schultze-Rhonhof E., Sheng W. C.* Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1993. 1739 p.

13. *Бердников В. И., Гудим Ю. А., Картелева М. И.* О термодинамических свойствах сложных оксидных систем // Изв. ВУЗ. Черн. мет. 2011. № 8. С. 7—10.

14. *Лопатин С. И., Семенов Г. А.* Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XI. Титанаты щелочноземельных металлов // ЖОХ, 2001. Т. 71, № 10. С. 1607—1611.

15. *Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Чемекова Т. Ю.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе Al_2O_3–SiO_2 // ЖФХ, 2000. Т. 74, № 5. С. 775—782.

16. *Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука, 1982.

From biomass to glassy carbon and carbynes: evidence of possible meteorite impact shock coalification and carbonization

K. Ernstson[1], T. G. Shumilova[2], S. I. Isaenko[2], A. Neumair[3], M. A. Rappengluck[3]

[1] Faculty of Philosophy I, University of Wurzburg, Germany; *kernstson@ernstson.de*

[2] Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russian Federation; *shumilova@geo.komisc.ru*

[3] Institute for Interdisciplinary Studies, Gilching, Germany; *andreas.neumair@arcor.de, mr@infis.org*

Introduction: Coalification defines the process in which vegetable matter like wood and peat becomes converted into coal of increasingly higher rank with anthracite, and in some cases graphite, as the final product, and that in geology leads to the formation of coal deposits. Simulation of natural coalification has been performed in the laboratory, and industrial coalification from biomass within hours is known as hydrothermal carbonization. Here, we present observations that suggest the possibility of a much shorter coalification in a natural environment by a kind of shock metamorphism in a meteorite impact event. Shock metamorphism of organic matter has so far been addressed only very subordinately (e. g., [1]).

Observations: The Holocene Chiemgau impact event is considered to have produced a large meteorite crater strewn field in southeast Bavaria, Germany ([2], and ref. therein). The impact is documented by abundant impact melt rocks and various glasses, shock-metamorphic effects like planar deformation features (PDFs) and diaplectic glass, geophysical anomalies and ejecta deposits, and substantiated by the abundant occurrence of metallic, glass and carbon spherules, accretionary lapilli, and of strange matter in the form of iron silicides like gupeiite, hapkeite and xifengite, and various carbides like, e.g., moissanite SiC. From dating archeological objects the impact must have happened more than 2500 years BP in the Bronze Age/Celtic era.

In the Chiemgau area in part very peculiar carbonaceous matter has abundantly been found both embedded in impact ejecta horizonts and as surficial finds, and most remarkable a suite of increasing coalification could be established. The suite begins with pure and relativly fresh wood, branches and twigs, sharply broken into small fragments and splinters and embedded as in part densely packed components in diamictite layers that are interpreted as impact ejecta. The most common carbon matter is charcoal more or less regularly intermixed in polymictic impact breccias. A second class of carbonaceous matter comprises dense, very hard black glassy fragments up to the size of a few centimeters. Between charcoal and glassy carbon, a broad variety of carbonaceous fragments is observed that obviously reflects intermediates in a series from wood/charcoal to glassy carbon. We observe: a monomictic charcoal breccia composed of finely grinded and firmly caked charcoal particles; crumbly however hard, very dense and partially glass-like carbonaceous matter with a few intermixed charcoal particles; pieces that combine merging charcoal and glassy carbon; stratified and very tough glassy carbon reminding of primary wood fiber, and, on a millimeter scale, alternately stratified and glassy carbon; centimeter-sized pieces of a strongly vesicular glassy carbon matter regularly interspersed with mostly platy carbon particles with remnants of wooden structure (Fig. 1A, B); pieces of this vesicular carbon matter with inclusions of wood particles, glass fragments and glass bubbles; polymictic breccias of wood and charcoal-like fragments and carbonate particles in the vesicular glassy carbon matter (Fig. 1, C); a very dense and hard glassy carbon piece with trapped fossil skeletons of various diatoms, and algae-like structures in magnetite-rich aggregates (Fig. 1, D).

Charcoal has regularly preserved the typical cellular structure but is no longer flammable and frequently seen only in the form of fossilized imprints on the glassy carbon matter. The diatoms-containing glassy carbon has ben studied under the SEM (Fig. 2), revealing a composition of the matrix of mostly C and O and traces of Na, S, Fe, Si, Al. K, Cl and Ca. For comparison, the EDX

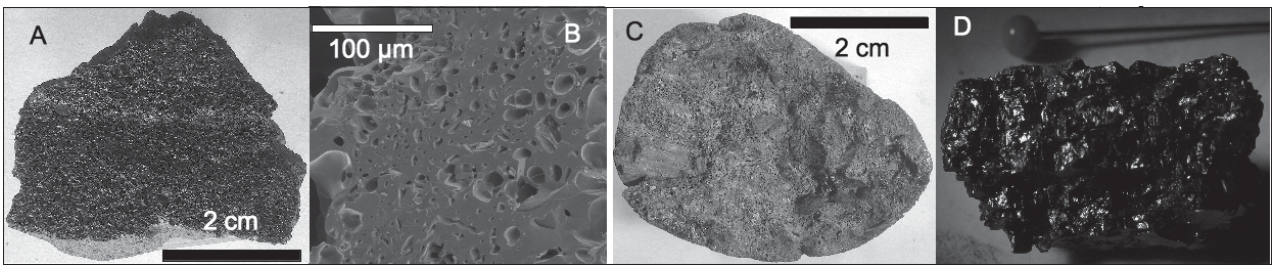


Fig. 1. A: Strongly vesicular carbon matter and SEM image of the dense matrix; C: polymictic carbonaceous breccia; D: glassy carbon with diatoms and algae-like structures (see Fig. 2)

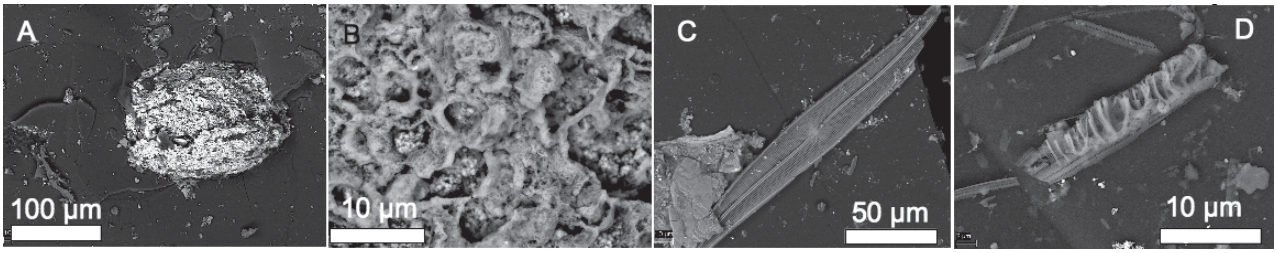


Fig. 2. Dense glassy carbon matter (see Fig. 1D) containing magnetite-rich inclusions (A) with algae-like structures (B), and diatoms (C, D) that are in part strongly fractured

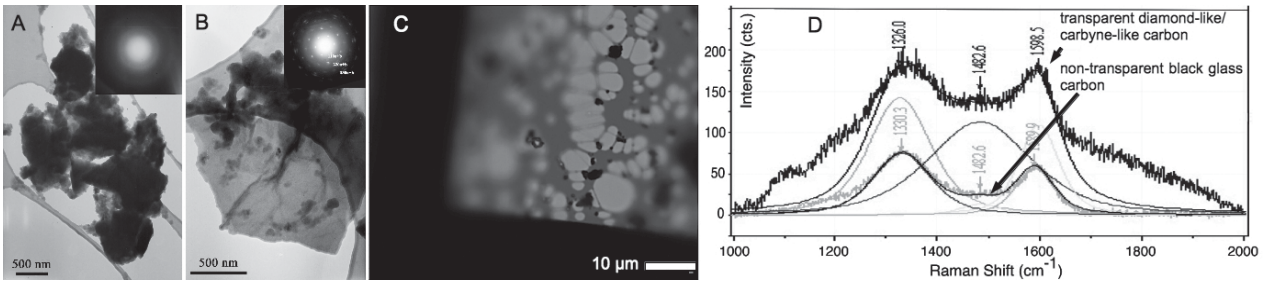


Fig. 3. A, B: TEM BF and SAED patterns of carbon particles from the sample in Fig. 1B. A: amorphous. B: co-oriented mono-crystalline slightly textured б- and в-carbynes. C: DLC or carbyne-like carbon submicrometer-sized optically transparent inclusions within the glassy carbon matrix. Reflected light. D: Raman spectra of the carbon matter.

analysis for another glassy carbon piece reveals mostly carbon, a high amount of oxygen (up to 25 wt. %), small amounts of Al, Si and Ca, and traces of Na, Mg, S, Cl, K and Fe, that is very similar in composition. Raman spectra of the sample show greatly disordered elemental carbon mostly in an amorphous state.

The special group of the strongly vesicular carbonaceous matter widely distributed in the impact strewn field (Fig. 1, A, B, Fig. 3) has more intensively been analyzed by a complex of high resolution Raman spectroscopy, X-Ray diffraction, electron scanning and atomic force microscopy, transmission electron microscopy and differential thermal analysis [3]. AFM data show various structures - from almost amorphous with rare globular inclusions up to fully nano-globular structure.

TEM shows irregular, flattened particles with triangular shape and nanosized globular elements (Fig. 3, A, 3, B). Particles occur as both well ordered and absolutely amorphous matter as seen by electron diffraction (SAED). From SAED patterns (Fig. 3, B) the crystalline variety is monocrystalline carbon - carbyne, most preferably the б-carbyne modification. In a single case в-carbyne was met together with б-carbyne in coherently connected structure (Fig. 3, B). Submicrometer-sized optically transparent inclusions prove to be diamond-like carbon and/or carbyne-like carbon (Fig. 3, C) Raman spectra of which are seen in Fig. 3, D. Their in part octahedron morphology (Fig. 3, C) may point to pseudomorphs after diamond as a result of recrystallization.

Discussion. The observations of the various carbonaceous finds strongly suggest they belong to a certain process of coalification beginning with vegetation mostly in the form of wood, passing the stage of charcoal, and ending with the dense glassy carbon. Even higher stages of coalification are documented by the occurrence of carbynes and diamond-like/carbyne-like carbon. From Whittaker's phase diagram (e. g., [4]), about 4–6 GPa and 2.500–4.000 K PT conditions of carbyne formation can be deduced. Also the DLC/carbyne-like carbon formed under high temperatures [5] possiby as pseudomorphs after diamond. This high PT carbon matter does not correspond to any known natural earth material with regard to the full complex of data [6]. An industrial production whether intentionally or accidentially does not make sense.

Summarizing the observations, the find of carbon matter in various modifications up to highest stages of an obvious coalification in young, Holocene geologic environs excludes any long-term processes known from coal deposit formation. Glass-like carbon has been shown to evolving from cellulose by thermal decomposition at 1.000–3.200 °C [7, 8], but the question remains how such a process could have run in nature. In the present case, it doesn't need much imagination to reasonably explain the exotic carbon matter to have originated from the Chiemgau Holocene impact event. From computer simulations a roughly 1.000 m sized impactor is suggested to have been a low-density disintegrated, loosely bound asteroid or a disintegrated comet to account for the extensive strewn field. The incoming cosmic projectile must have encountered a densely arborous landscape also hosting large areas of bogs and peat deposits. This giant reservoir of organic matter exposed to impact shock and explosion could have been the source for the observed coalification, although the most part of the vegetation probably simply burned. For the time being it is largely unresolved what happened in detail. The intriguing matter with indication of extreme PT conditions may speak in favor of an immediate shock transformation from organic matter to high-rank carbon. This is substantiated by wood and char-

coal fragments in direct contact with dense glassy and high-PT carbon allotropes. In shocked rocks, the coexistence of strongly shocked minerals and minerals largely unaffected is a common observation and may be explained by the strongly nonlinear process of shock propagation. This may apply also to the observation that algae aggregates and diatom skeletons could have survived the formation of the glassy carbon.

Conclusion: The observations of high-PT carbon allotropes in direct contact with organic matter suggest a special type of shock effect in nature that may be observed also with older impacts.

References

1. *Korochantsev A. V., Badjukov D. D., Sadilenko D. A.* Shock metamorphism of organic matter // Meteoritics & Planetary Science. 2001. V. 36, No.9, P. A104.

2. *Ernstson K., Mayer W., Neumair A., Rappenglück B., Rappenglьck M. A., Sudhaus D., Zeller K. W.* The Chiemgau Crater Strewn Field: Evidence of a Holocene large impact event in Southeast Bavaria, German // Journal of Siberian Federal University, Engineering & Technologies V.1, 2010. P. 72–103.

3. *Shumilova T. G., Isaenko S. I, Makeev B. A., Ernstson K., Neumair A., Rappenglück M.* A. Enigmatic poorly structured carbon substances from the Alpine Foreland, southeast Germany: evidence of a cosmic relation // 43rd Lunar and Planetary Science Conference, March 19–23, 2012, 1430.pdf.

4. *Lamperti A. and Ossi P.M.* Energetic condition for carbyne formation // Chemical Physics Letters. 2003. V. 376. P. 662–665.

5. *Xu-Li D., Qing-Shan L., Xiang-He K.* Optical and Electrical Properties Evolution of Diamond-Like Carbon Thin Films with Deposition Temperature // Chinese Physical Letters. 2009. V. 26 (2), P. 027802–4.

6. *Shumilova T.G.* Mineralogy of native carbon. Ekaterinburg: UB RAS Press, 2003 (in Russian).

7. *Kaburagi Y., Hosoya K., Yoshida A., Hishiyama Y.* Thin graphite skin on glass-like carbon fiber prepared at high temperature from cellulose fiber // Carbon. 2005. V. 43(13), P. 2817–2819.

8. *Harris P. J. F.* Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // Philosophical Magazine. 2004. V. 84, No. 29, P. 3159–3167.

Stable isotope data on the genesis of yushkinite in Pay-Khoy

J. C. Melgarejo[1], J. Proenza[1], J. Perona[2], A. Camprubi[3], C. Canet[3], J. Sole [3], P. Alfonso[4], J. Tritlla[5], N. P. Yushkin[6]

[1] Dept. Cristallografia, Mineralogia, Dipтsits Minerals, Universitat de Barcelona, Barcelona, Catalonia, Spain; *joan.carles.melgarejo.draper@ub.edu*

[2] CCT, Universitat de Barcelona, Barcelona, Catalonia, Spain; *jperona@ub.edu*

[3] Depto. de Geoquimica, Instituto de Geologia, Universidad Nacional Autynoma de Mйxico Ciudad Universitaria. Mйxico, D. F; *mineralogia@gmail.com*

[4] Dept. Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Edifici MN1 (EPSEM),Catalonia, Spain; *pura@emrn.upc.edu*

[5] REPSOL YPF, Madrid, Spain; *jordi.tritlla@repsol.com*

[6] Komi Geology Science Center, Syktyvkar, Russia

Introduction

Yushkinite is an extremely rare vanadium sulfide. Up to the present moment yushkinite has been found only in an outcrop of the Pay-Khoy ridge [1]. This area lies within the Nenets Autonomous Okrug, 500 km NW of Syktyvkar, Russia. Some recent publications provided new data on its crystalline structure [2]. The aim of this contribution is to provide genetic information on these rare associations, using samples obtained during an expedition to the Pay-Khoy area along with Dr. Yushkin. This contribution aims to be a hommage to its memory.

Geological setting

The Pay-Khoy ridge is a mountain range trending NW-SE at the northern end of the Ural Mountains [3]. The Pay-Khoy ridge forms a curved orogen along with the Ural Mountains, the Vaygach Island and the Novaya Zemlya archipelago. However, the Pay-Khoy ridge and the Novaya Zemlya island were deformed during the Cimmerian Orogeny, between the Late Triassic and Early Jurassic [4], whereas the Urals were formed during the Uralian Orogeny, during the Late Carboniferous-Permian [5]. The Pay-Khoy range has a Late Proterozoic basement composed by volcanic-sedimentary rocks, covered by a sedimentary sequence of Paleozoic age, up to 5.5 km thick [6, 7]. The sedimentary series largely consists of organogenous sediments, mainly limestones and calc-schists in the Devonian and shales in the Carboniferous. Some pyrite and baryte beds are interbedded with these black shales.

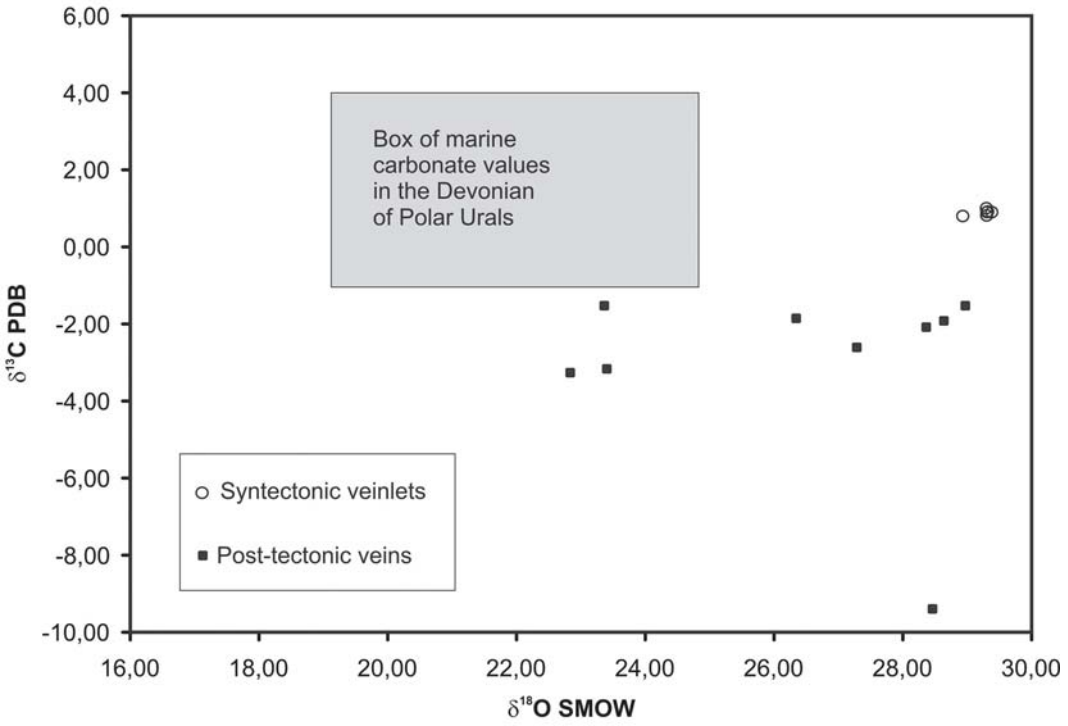


Fig. 1. Representation of the stable isotope values of C and O of the calcite veinlets from Pay-Khoy, compared with the stable isotopic composition of the hosting carbonates (extracted from [7])

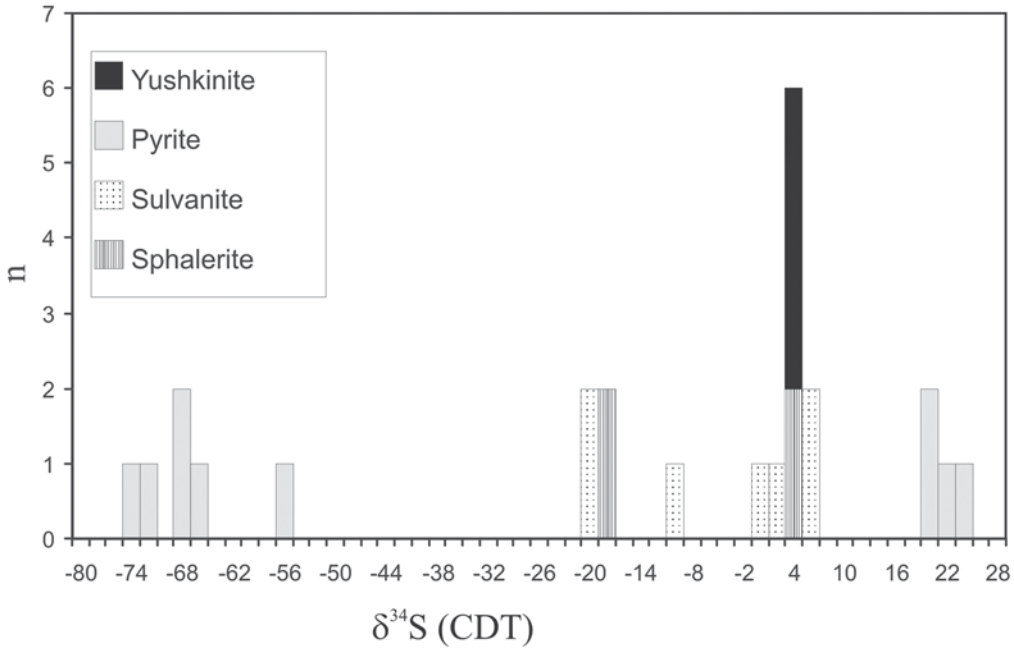


Fig. 2. Representation of the stable isotope values of $\delta^{34}S$ of the veinlets from Pay-Khoy, compared with the stable isotopic composition of the stratiform pyrite of the Paleozoic series

Structure of the vanadium mineralizations

Two types of vanadium sulfide occurrences are found in Pay-Khoy: a) in syn-tectonic veinlets in the necking zones of boudinage structures; b) in late-tectonic veins.

Syn-tectonic veinlets are found in the flanks of the kimmerian folds, and are produced when less-competent organic calc-schist beds are interbedded with plastic black schists. In this situation, boudinage is produced in the less-competent beds, with development of a necking zone ad creation of veinlets in the space between the boudins. Veins have up to 4 cm in width, and the length is restricted by the thickness of the less-competent bed. Vein infilling is composed by fibrous crystals growing perpendicularly to the direction of the vein extension, and consists largely of white calcite, with minor yushkinite and yellow Cd-rich sphalerite, and rarely with scarce sulvanite. Crystal size if less than 1 mm in width, but crystals may be up to 4 cm in length. In many cases they are bent.

Late tectonic veinlets are found either in the flanks or the hinge lines of the folds. Veins are large, and may be up to 20 cm in width. Vein infilling consists of unoriented coarse crystals (up to 5 cm in maximal dimension), without drusical or geodical porosity. Anhedral white calcite is the dominant mineral, and is accompanied by lesser anhedral milky quartz, euhedral {100}crystals of sulvanite and lesser amounts of Mn-rich reddish sphalerite and Fe-rich black sphalerite.

Methodology

Sulphides and carbonates from the two different veinlets were carefuly separated. CO_2 extraction was done in a Thermo Finnigan Carbonate Kiel Device III, which reproduces in an automated way the McCrea (1950) method. Carbonate is attacked with 100 % phosphoric acid at a 70 °C. The reaction time is 3 minutes for each sample. The Carbonate Device is coupled to an isotope ratio mass spectrometer Thermo Finnigan MAT-252, in which the produced CO_2 is analysed. Results were calibrated with NBS-18 and NBS-19 international standards. The analytical error was less than 0.02 for $\delta^{13}C$ and 0.06 for $\delta^{18}O$.

Isotopic analyses for sulfides were done in a Finnigan CHN Elemental Analyser, were sulphide samples were burned and the sulphur of the samples is transformed into SO_2. The Elemental Analyser is coupled to an isotope ratio mass spectrometer Thermo Delta Plus XP, in which the produced SO_2 is analysed. Results were calibrated with IAEA S1, IAEA S2, IAEA S3 and NBS-123 international standards. The analytical error was less than 1.5.

Results

The two populations of vein infilling produced different results in the stable isotopes of the corresponding minerals. $\delta^{34}S$ analyses of pyrite from the hosting series were obtained for comparison.

Analyses of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in white calcite from the syntectonic calcite veinlets returned values in a narrow range, respectively close to 1 ‰ and 29 ‰ (fig. 1). In contrast, values of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in white calcite from the post-tectonic calcite veinlets have a wide range of variation. The dominant group have $\delta^{13}C$ values between −3.3 ‰ and −1.55 ‰ and $\delta^{18}O$ values 28.98 ‰ and 22.84 ‰; however, a sample produces strongly negative $\delta^{13}C$ values (−9.39 ‰) and $\delta^{18}O$ values of 28.48 ‰ (fig. 1).

Stratiform pyrite bands from the host sediments returns $\delta^{34}S$ values in a wide range, from heavy values as 28 ‰ to light values as −74 ‰ (fig.2). Yushkinite and yellow sphalerite from the syntectonic veinlets returned values in a narrow range around 4 ‰, and sulvanite and sphalerite from the postectonic veins has values between 5 ‰ and −20 ‰.

Discussion

The wide values of $\delta^{34}S$ in the pyrite from the series suggest that S could be produced by bacteriogenic reduction of marine sulfate in a closed system, but a systematic sampling along the stratigrafic series should be necessary. The narrow range of of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in calcite and $\delta^{34}S$ from the syntectonic veins suggest that these carbonates and S were produced by redisolution of sulfides from the inmediate hosting beds. By the contrast, the wide variations in the post-tectonic veins suggest that S and carbonate suffered a large transport, and could be obtained by leaching of sediments of the series.

References

1. *Makeev, A. B., Evstigneeva, T. L., Troneva, N. V.* Yushkinite, $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg,Al)(OH)_2]$, a New Hybrid Mineral. Mineral. Zh. 1984, 6(3), pp 91–97.

2. *Mo∧lo, Y.* Re-examination of yushkinite: chemical composition, optical properties and interlayer charge transfer. Mineralogical Magazine, 1999, 63(6), pp. 879–889.

3. *Koval'chuk, N. S., Makeev, A. B.* Typomorphism and Parasteresis of Yushkinite, the Pai-Khoi Anticlinorium. Geology of Ore Deposits, 2008, 50(7), pp. 503–517.

4. *Lindquist S.J.* The Timan-Pechora Basin Province of Northwest Arctic Russia: Domanik – Paleozoic Total Petroleum System. U.S. Geological Survey Open-File Report, 1999, 99-50-G, 40 pp.

5. *Nikishin, A.M., Ziegler, P.A., Stephenson R.A., Cloetingh, S.A.P.L., Fume, A.V. , Fokin, P.A., Ershov, A.V., Bolotov, S.N., Korotaev, M.V., Alekseev, A.S., Gorbachev, V.I., Shipilov, E.V., Lankreijer, A., Bembinova, E.Yu.,. Shalimov, I.V.* Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution. Tectonophysics 268 (1996), 23-63.

6. *Koeberl, Ch., Sharpton, V. L., Harrison, T. M., Sandwell, D., Murali, A. V., Burke, K.* The Kara/Ust-Kara twin impact structure; a large-scale impact event in the Late Cretaceous. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 247 (1990), 233-238.

7. *Yudina, A. B., Racki, G., Savage, N. M.,Racka, M.* The Frasnian-Famennian events in a deep-shelf succession, Subpolar Urals: biotic, depositional, and geochemical records. Acta Paleontol. Pol. 2002, 47(2), pp 355–372.

6. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования

Натриевый мэйджорит: экспериментальное изучение фазовых равновесий, твердых растворов и структурных особенностей при 7–20 ГПа

А. В. Бобров[1], А. М. Дымшиц[2], Л. Бинди[3], Ю. А. Литвин[4]

[1] МГУ, Москва; *archi@geol.msu.ru*

[2] ИГМ СО РАН, Новосибирск; *a.dymshits@gmail.com*

[3] Университет Флоренции, Флоренция, Италия; *luca.bindi@unifi.it*

[4] ИЭМ РАН, Черноголовка; *litvin@iem.ac.ru*

Вопросы вхождения щелочей в состав минералов высокого давления, равно как и их распространенность в условиях верхней мантии и переходной зоны, вызывают повышенный интерес экспериментаторов и минералогов. Примесь натрия в гранатах была впервые установлена Н. В. Соболевым и Ю. Г. Лаврентьевым [1] по результатам изучения представительной коллекции этого минерала из включений в алмазах, алмазоносных ксенолитов эклогитов и перидотитов, а также высокобарических метаморфических комплексов. К настоящему времени гранаты с существенными содержаниями натрия (более 1 мас. % Na_2O) обнаружены во многих алмазоносных провинциях мира, включая Южную Африку, Бразилию, Гвинею и Якутию (см., например, обзор [2]). В этих гранатах устанавливается также избыточное (относительно 3 ф. е.) содержание кремния, что позволяет относить их к Na-содержащим мэйджоритовым гранатам. В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения модельных магматических систем с участием натрийсодержащих мэйджоритовых гранатов в широком диапазоне давлений и температур, а также рассмотрены условия образования и структурные особенности их крайнего члена — натриевого мэйджорита $Na_2MgSi_5O_{12}$ [3].

Опыты проводились на тороидальной установке высокого давления типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН, а также на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» в Университете Тохоку (Сендай, Япония). Монокристальное рентгеновское изучение структуры и параметров ячейки некоторых фаз в продуктах экспериментов проводилось в Департаменте наук о Земле Университета Флоренции (Италия) на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius – CAD4.

В экспериментах при стандартизированных давлениях 7.0 и 8.5 ГПа и температурах 1200–1800 °С исследованы алюмосиликатные системы, в которых на основе высоких концентраций натрия прогнозировалось образование Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в широком диапазоне стартовых составов. По результатам нормативного пересчета составов систем, экспериментально изученных в настоящей работе, в них устанавливается присутствие нормативного нефелина, а для системы пироп–Na-мэйджорит — Na_2SiO_3.

Система пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ *(Prp) — жадеит* $NaAlSi_2O_6$ *(Jd)* в упрощенном виде моделирует состав природных эклогитов. Она была выбрана нами в связи с находками структур распада мэйджоритовых гранатов, в которых ориентированные вростки представлены пироксеном жадеит-энстатитового состава [4]. Ликвидусная кристаллизация граната в этой системе происходит в широком диапазоне составов (20–80 мол. % *Prp*) [5]. Образовавшиеся гранаты характеризуются устойчивой примесью Na_2O (до 0.8 мас.% при 8,5 ГПа и до 0,6 мас.% при 7 ГПа) и повышенным содержанием Si (3.016–3.166 ф. е.). По мере приближения температуры к эвтектической (~1500 °С) в гранате возрастают содержания Si и Na. Наиболее богатыми натрием оказываются гранаты, кристаллизующиеся в близэвтектических составах ($Prp_{20}Jd_{80}$).

Характерно, что составы синтезированных гранатов не совмещаются с трендом пироп–жадеит, а следуют изоморфной серии пироп–$Na_2MgSi_5O_{12}$. Это указывает на невозможность вхождения Na в гранат в форме жадеита, хотя, как было показано выше, жадеитсодержащие пироксены присутствуют в виде структур распада в высокобарических гранатах. Именно поэтому систему пироп–жадеит следует рассматривать как псевдобинарную, поскольку Na входит в гранат в виде минала $Na_2MgSi_5O_{12}$, а пироксен образует жадеит-энстатитовую (*Jd–En*) серию твердых растворов (с участием молекулы Эскола $Mg_{0,5}AlSi_2O_6$).

Система пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ *— Na-мэйджорит* $Na_2MgSi_5O_{12}$ *(*Na*Maj)* также является псевдобинарной, так как при $T > 1450$ °С и $P < 15.4$ ГПа $Na_2MgSi_5O_{12}$ разлагается с образованием ассоциации коэсита и богатого натрием пироксена. В гранатах, которые кристаллизуются в системе *Prp*–Na*Maj* при умеренных параметрах (7.0 и 8.5 ГПа), содержится примесь натрия (>0.32 мас. % Na_2O) и избыток кремния (>3 ф. е. Si). При этом с ростом давления концентрации Na и Si увеличиваются, а Al — понижается. Кроме того, содержание Na и Si в гранате варьирует в зависимости от температуры. Вблизи ликвидусной кривой (T =1840 °С) равновесное содержа-

ние Na-минала в гранате составляет 6,9 мол.%. Содержание Na в гранате повышается с понижением температуры. Максимальное содержание компонента $Na_2MgSi_5O_{12}$ в гранате (14.2 мол. % или 1.5 мас. % Na_2O) отвечает температуре солидуса — 1760 °С и получено для стартового состава $Prp_{50}Na Maj_{50}$.

Дальнейшее увеличение давления (11–20 ГПа) положительно сказывается на насыщаемости граната Na компонентом. При давлениях 11–15 ГПа в продуктах опытов совместно с гранатом и стишовитом наблюдался пироксен жадеит-энстатитового состава. При давлениях выше 16 ГПа пироксен не был установлен, а количество стишовита было крайне низким (не более 5–7 об. %). Гранаты с наиболее высокими концентрациями Na_2O (>5 мас.%) формируются вблизи солидуса и образуют субидиоморфные кристаллы, пространство между которыми заполнено небольшим (<5 об.%) количеством закаленного расплава. Понижение температуры приводит к появлению в продуктах опытов совместно с гранатом мелких выделений богатой натрием фазы, отвечающей по составу твердому раствору $Na(Mg_xSi_xAl_{1-2x})SiO_4$ ($0<x<0.5$). Эта фаза, по-видимому, соответствует $NaAlSiO_4$ (со структурой кальциоферрита) с различной примесью компонента $MgAl_2O_4$. Наиболее важным результатом проведенных опытов является установление полной взаимной растворимости компонентов в ряду пироп–Na-мэйджорит.

Фазовые отношения в *карбонатно-силикатной системе пироп–Na_2CO_3* изучались при $P = 8{,}5$ ГПа и $T = 1200$–1700 °С. Система характеризуется эвтектическим взаимоотношением компонентов, причем минералом ликвидуса в диапазоне составов 15–100 мол.% *Prp* является гранат. Как и в силикатных системах, гранат, кристаллизующийся на ликвидусе, представляет собой сложный твердый раствор пиропа, мэйджорита и Na*Maj*. Из этого следует, что система пироп–Na_2CO_3 также является псевдобинарной. Содержание примесного Na в гранате максимально (до 1 мас.% Na_2O) при $T = 1200$ °С, т. е. в близсолидусных условиях. Интересно отметить, что, несмотря на ненасыщенность исходной системы кремнеземом, полученные гранаты при всех условиях кристаллизации характеризуются избыточным содержанием Si (до 3.045 ф. е. Si). При содержаниях пиропа в исходной смеси менее 15 мол.% гранат как ликвидусная фаза уступает место Mg-содержащему Na карбонату, а затем его ассоциации с пироксеном: $2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + Na_2MgSi_5O_{12}$ (гранат) + $Na_2CO_3 \rightarrow 4NaAlSi_2O_6 + 3MgSiO_3$ (пироксен) + ($MgCO_3 + 3MgO$) (расплав).

Установление $Na_2MgSi_5O_{12}$ в качестве крайнего члена Na-содержащего мэйджоритового граната определило постановку экспериментальных задач по синтезу натриевого мэйджорита с целью установления параметров его термодинамической стабильности и определения структурных особенностей. Кристаллическая структура Na-мэйджорита, синтезированного в системе $Na_2MgSi_5O_{12}$ при 17.5 ГПа и 1700 °С, была исследована методом монокристаллической рентгеновской дифракции [3]. Установлена его тетрагональная сингония с пространственной группой $I4_1/acd$ и параметрами ячейки $a = 11.3966(6)$, $c = 11.3369(5)$ Е, $V = 1472.5(1)$ Е^3. Структурное положение Na и Mg характеризуется разупорядочением в позициях X (средняя длина связей 2.308 Е для обеих позиций), а атомы Si упорядочены в обеих позициях Y (средняя длина 1.793 Е) и Z (средние значения 1.630 и 1.624 Е).

Итак, проведенные исследования доказали, что Na-содержащий мэйджоритовый гранат совместим с богатыми натрием щелочными силикатными и карбонатно-силикатными расплавами. Образование Na-содержащего мэйджоритового граната и его состав определяются рядом факторов, к числу которых наряду с составом расплава относятся давление и температура. С ростом давления во всех системах наблюдается повышение содержания натрия в гранате. Кроме того, для всех изученных систем показано, что при снижении температуры относительно ликвидусных значений гранат последовательно обогащается натрием, так что самые высокие концентрации натрия в гранате наблюдаются вблизи солидуса систем. Четкая корреляция между содержаниями Na и Si в таких гранатах позволяет рассматривать в качестве механизма их образования обобщенную схему гетеровалентного изоморфизма типа (Mg, Ca, Fe) + Al → Na + Si, при которой формирование Na-содержащих мэйджоритовых гранатов связано с появлением в их составе минала $Na_2MgSi_5O_{12}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-05-00426 и 12-05-31351) и Гранта Президента РФ (НШ-5877.2012.5).

Литература

1. *Sobolev N. V., Lavrent'ev Ju. G.* Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures // Contib. Mineral. Petrol., 1971. V. 31. P. 1–12.

2. *Stachel T.* Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. // Eur J Mineral., 2001. V. 13. P. 883–892.

3. *Bindi L., Dymshits A. M., Bobrov A. V., Litasov K. D., Shatskyi A. F., Ohtani E., Litvin Yu. A.* Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: the structure of $Na_2MgSi_5O_{12}$ synthesized at 17.5 GPa and 1700 °C // Amer. Mineral., 2011. V. 96. P. 447–450.

4. *Haggerty S. E., Sautter V.* Ultra-deep (>300 km) ultramafic, upper mantle xenoliths. // Science, 1990. V. 248, P. 993–996.

5. *Бобров А. В., Дымшиц А. М., Литвин Ю. А.* Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным // Геохимия, 2009. № 10. С. 1011—1026.

Синтез микроволокон состава диоксид циркония — диоксид церия

А. Ю. Бугаева, И. В. Лоухина
ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *bugaeva-ay@chemi.komisc.ru, loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

Высокая температура плавления, коррозионная стойкость и устойчивость к окислению поликристаллических волокон диоксида циркония обуславливает широкий спектр их применения в качестве носителей катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов в композиционных материалах различного состава [1–3].

В литературе описаны следующие способы получения поликристаллических волокон диоксида циркония: прядением полимерных растворов [4], сухим прядением вязких золей, синтезированных из органических солей циркония в растворе полимера [5], из оксихлорида циркония с уксусной кислотой и сахарами или пероксидом водорода [6]. Сформованные волокна высушивают и затем обжигают. Основными недостатками перечисленных методов являются высокая стоимость органических солей циркония и гелирование золей, что затрудняет или делает практически невозможным прядение волокон.

Наиболее экономически целесообразным является способ импрегнирования (пропитки) полимеров растворами неорганических солей, так как для его осуществления используются недорогие виды возобновляемого растительного сырья и отходы текстильной промышленности [1] .

Целью данной работы являлось изучение формирования волокон диоксида циркония частично стабилизированных диоксидом церия, полученных импрегнированием природного полимерного волокна золями составов ($x CeO_2/(1-x)ZrO_2$ $-x = 0 \div 0.220$) при термообработке.

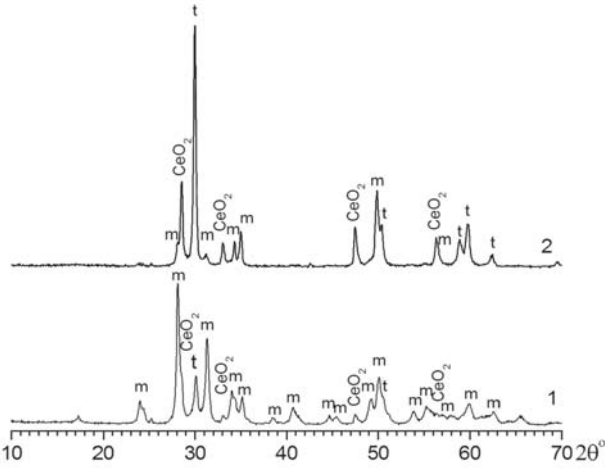
В качестве исходных веществ использовали растворы оксихлорида циркония и хлорида церия. Размеры частиц дисперсной фазы ($d_{ср}$) золей в среднем составляли 18–20 нм.

Хлопковое волокно, пропитанное золями, высушивали и обжигали на воздухе. Полученные образцы обозначали следующим образом: хлопковое волокно, импрегнированное золем диоксида циркония — ZrO_2; хлопковое волокно импрегнированное смешанным золем диоксида циркония с диоксидом церия (мольная доля диоксида церия 0.046) — $ZrO_2/0.046CeO_2$; хлопковое волокно, импрегнированное смешанным золем диоксида циркония с диоксидом церия (мольная доля диоксида церия 0.220) — $ZrO_2/0.220CeO_2$.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа установлено влияние диоксида церия, как стабилизирующего агента, на термические превращения диоксида циркония, полученного импрегнированием хлопкового волокна. Показано, что увеличение мольной доли диоксида церия приводит к снижению температуры образования модификаций диоксида циркония.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают присутствие тетрагональной и моноклинной модификаций диоксида циркония в синтезированных микроволокнах (см. рисунок). Увеличение количества вводимого диоксида церия в структуру волокон диоксида циркония приводит к росту количества тетрагональной фазы.

Изучение микроволокон методами оптической и сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о следующем: длина микроволокон более 200 мкм, размер в поперечном сечении микроволокон состава $ZrO_2/0{,}046CeO_2$ составляет до 3 мкм, состава $ZrO_2/0.220CeO_2$ до 7 мкм. В синтезированных образцах на ряду с волокнистыми наблюдаются и трубчатые образования.



Рентгенограммы микроволокон, полученных при температуре 1250 °С, отвечающие составам: 1 — $ZrO_2/0.046CeO_2$, 2 — $ZrO_2/0{,}220CeO_2$ (m — высокотемпературная моноклинная фаза ZrO_2, t — высокотемпературная тетрагональная фаза ZrO_2)

Заключение

Впервые синтезированы микроволокна диоксида циркония частично стабилизированного диоксидом церия ($ZrO_2/0.046CeO_2$ и $ZrO_2/0.220CeO_2$) способом импрегнирования хлопкового волокна золями составов ($x CeO_2/(1-x)ZrO_2$ $-x = 0 \div 0.220$) с их пос-

ледующей термообработкой. Установлено, что увеличение мольной доли диоксида церия приводит к росту количества тетрагональной фазы диоксида циркония.

Литература

1. *Ермоленко И. Н., Ульянова Т. М., Витязь П. А., Федорова И. Л.* Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.

2. *Мэтьюз Ф., Ролингс Р.* Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.

3. *Пахомов Н. А.* Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.

4. *Yogo T.* Synthesis of polycrystalline zirconia fibre with organozirconium precursor // Journal of Materials Science, 1990. V. 25, № 5. P. 2394–2398.

5. *Singh S., Singh V., Vijayakumar M., Bhanu Prasad V. V.* ZrO_2 fibers obtained from the halide free synthesis of non-beaded PVA/Zr n-propoxide electrospun fibrous composites // Ceramics International, 2013. V. 39, № 2. P. 1153–1161.

6. *Xu P., Xinfu W., Fu S., Xu J.* Preparation of zirconia-yttrium fibres from steady precursor by sol-gel technique // Advanced Materials Research, 2012. V. 535–537. P. 2087–2091.

Экспериментальное изучение взаимодействия и плавления модельного перидотита с флюидом H_2O-NaCl при 6 ГПа

В. Г. Бутвина, О. Г. Сафонов

ИЭМ РАН, Черноголовка; *butvina@iem.ac.ru*

В условиях стабильности алмаза и кимберлитовых расплавов вплоть до глубин переходной зоны KCl и NaCl являются важнейшей составляющей сложных карбонатно-силикатных, карбонатитовых и карбонатно-солевых флюидов-расплавов, включения которых известны в алмазах (напр. [1]). На глубинах 45–75 км хлориды составляют водно-углекисло-солевые флюиды, на присутствие которых указывают находки Cl-содержащих апатитов, амфиболов и слюд, а также водно-солевых включений в минералах нодулей шпинелевых перидотитов в базальтоидах различных геотектонических обстановок и тектонически внедренных в кору массивов верхнемантийных перидотитов [2–5].

Процессы взаимодействия перидотитов с хлоридсодержащими флюидами мало изучены экспериментально, а выводы о влиянии хлоридных компонентов флюидов на фазовые соотношения в верхнемантийных ассоциациях часто основываются на экстраполяции результатов экспериментальных исследований при давлениях менее 2 ГПа в системах, не относящихся к перидотитовым (напр. [6]). Экспериментальные данные Л. Чу с соавторами [7] по плавлению эквимолярной смеси Mg_2SiO_4+$MgSiO_3$ в присутствии H_2O+KCl при 5 ГПа показали, что температура начала плавления этой ассоциации повышается с увеличением концентрации KCl в системе, что авторы связывают с эффектом снижения активности воды [8]. Эти эксперименты относятся к модельной системе, несодержащей такие важные для перидотитов компоненты как Al_2O_3, CaO, Na_2O, которые могут быть определяющими при взаимодействии перидотитов с водно-хлоридными флюидами. Например, Al в значительной мере связывается со щелочами, несомыми хлоридами, в составе сложных комплексов в растворах, что, прежде всего, дестабилизирует богатые Al силикатные минералы. Ранее нами было показано [9], что при 1.9 ГПа флюиды H_2O-KCl приводят к исчезновению из перидотитовой ассоциации ортопироксена с глиноземистыми фазами — гранатом, шпинелью и амфиболом, но заметно не затрагивают клинопироксен и оливин. Конечным продуктом этих реакций является клинопироксен-оливин-флогопитовый парагенезис, обуславливающий снижение температуры плавления. Иначе говоря, эффект химического взаимодействия хлоридов с силикатными минералами пересиливает эффект снижения активности воды. Воздействие NaCl нами не изучалось детально, но, по-видимому, эффект этого компонента при относительно низких давлениях во многом определяется стабильностью паргаситового амфибола. При давлениях же более 3 ГПа амфибол не стабилен, и эффекты NaCl на фазовые соотношения в водосодержащем модельном перидотите менее очевидны.

С целью изучения влияния NaCl на преобразование богатого Al_2O_3, CaO, Na_2O водосодержащего перидотита при давлениях более 3 ГПа проведены эксперименты по взаимодействию модельного перидотита $Fo_{57}En_{17}Prp_{14}Di_{12}$ с флюидом H_2O-NaCl при давлении 6.0 ГПа и температурах 1050-1450 °C (см. таблицу). В качестве стартового материала для экспериментов использовались смеси окислов, $Mg(OH)_2$ и жадеита (мг): SiO_2 (37.04); Al_2O_3 (3.66); CaO (3.62); $Mg(OH)_2$ (48.30); MgO (4.14), $NaAlSi_2O_6$ (3.24). В эту смесь добавлялся NaCl в 0.8 мас. %, что

Условия проведения и продукты опытов по взаимодействию модельного перидотита с флюидами H_2O (15 мас.%) и H_2O-NaCl при 6.0 ГПа

№ опыта	NaCl, мас. %	NaCl/ (NaCl+H_2O)	T, °C	Время (часы)	Фазовый состав продуктов опытов
PHN6-6	0	0	1100	100	Fo+Cpx+Opx+Grt
PHN6-5	0	0	1150	105	Fo+Cpx+Opx+Grt
PHN6-1	0	0	1240	120	Fo+Opx+Cpx+Grt+Q
PHN6-4	0	0	1250	120	Fo+Cpx+Opx+Grt+Q
PHN6-2	0	0	1300	120	Fo+Opx+Amp+Q
PHN6-7	0	0	1340	120	Fo+Cpx+L
PHN6-8	0	0	1400	120	Fo+Cpx+Q
PHN6-3	0	0	1450	90	Fo+L
PHN6-14	0.8	0.05	1050	120	Fo+Cpx+Opx+Grt+L
PHN6-12	0.8	0.05	1150	120	Fo+Cpx+Opx+Grt+L
PHN6-11	0.8	0.05	1200	120	Fo+Cpx+Opx+Grt+L
PHN6-10	0.8	0.05	1250	90	Fo+Cpx+Grt+L
PHN6-9	0.8	0.05	1300	120	Fo+L
PHN6-16	0.8	0.05	1350	130	Fo+Cpx+L
PHN6-15	0.8	0.05	1400	120	Fo+L

Примечания: Q — продукты закалки расплава.

при содержании воды 15 мас. % в системе соответствует мольной доле X_{NaCl} = NaCl/(NaCl+H_2O) во флюиде 0.05. Эксперименты проводились на установках наковальня с лункой в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) с использованием платиновых ампул с толщиной стенки 0.2 мм.

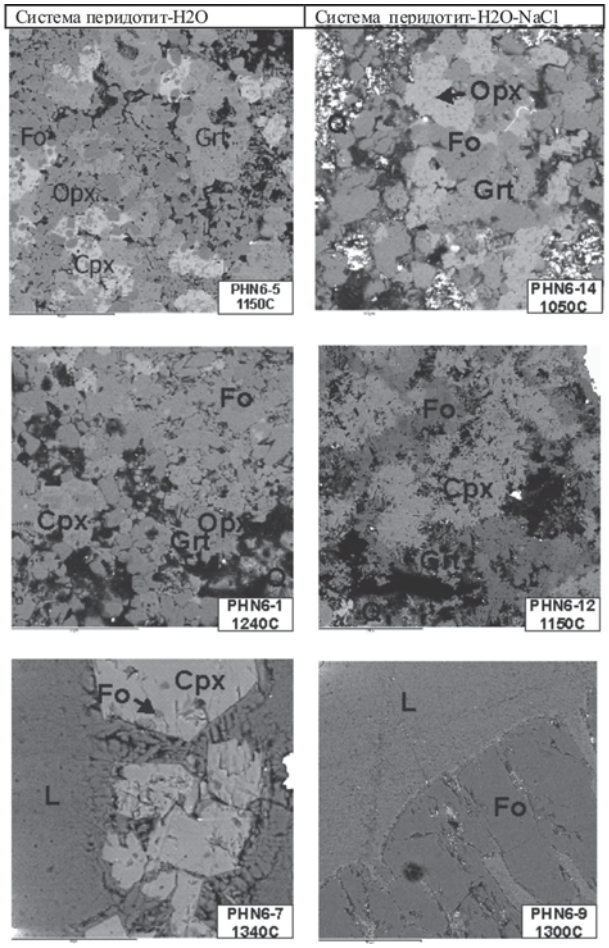
В отсутствии NaCl в водном флюиде в субсолидусе перидотита сосуществуют форстерит, глиноземсодержащий ортопироксен, клинопироксен и пироп-гроссуляровый гранат (рис. 1). Плавление начинается при температурах порядка 1200—1300 °C. Для клинопироксена характерно небольшое увеличение жадеитовой составляющей с повышением температуры. Добавление NaCl в систему приводит к понижению температуры плавления примерно на 100—150 °C. Однако вблизи солидуса сосуществуют все те же фазы: форстерит, клинопироксен, ортопироксен и гранат (см. рисунок), хотя количество ортопироксена и граната несколько уменьшается. Тем не менее, составы пироксенов заметно отличаются от состава этих фаз в системе, не содержащей хлор. Так, содержание алюминия в ортопироксене снижается. Сам же ортопироксен присутствует лишь в виде включений в клинопироксене. Клинопироксен характеризуется заметно более высокими концентрациями Na и Al (жадеитовой составляющей). Эти взаимоотношения составов пироксенов могут быть охарактеризованы следующими равновесиями с участием водно-хлоридного флюида:

(1) 1/4 Mg-Ts + 7/4 En + 1/2 NaCl + 1/4 H_2O = Fo + 1/2 Jd + 1/2 HCl,

(2) 1/4Prp + 5/4 En + 1/2 NaCl + 1/4 H_2O = Fo + 1/2 Jd + 1/2 HCl

(3) 1/4 Grs + 11/4 En + 1/2 NaCl + 1/4 H_2O = Fo + 3/4 Di +1/2 Jd + 1/2 HCl

(где Mg-Ts — Mg-молекула Чермака, $MgAl_2SiO_6$ в ортопироксене, En — энстатит, Fo — форстерит,



Продукты экспериментов в системе перидотит-H_2O-NaCl при 6.0 ГПа

Prp — пироп, Grs — гроссуляр, Di — диопсид, Jd — жадеит).

Эти реакции указывают на дестабилизацию ассоциации ортопироксена и граната в присутствии водно-хлоридного флюида.

Итак, проведенные эксперименты показали, что добавление NaCl в систему не влияет заметно на фазовые отношения в субсолидусе модельного перидотита по отношению к водосодержащему перидотиту в отсутствие NaCl. Однако изменение составов минералов, главным образом, увеличению жадеитовой составляющей в клинопироксене, приводит к снижению температуры плавления системы, содержащей хлорид. Данные эксперименты еще раз подтвердили наш вывод [9] о том, что влияние щелочных хлоридов на плавление комплексных перидотитовых ассоциаций во многом определяется характером их химического взаимодействия с силикатными фазами, эффект которого может пересиливать эффект снижения активности воды в водно-солевом флюиде [7].

Работа выполнена при поддержке: МД–222. 2012.5, РФФИ 13-05-0035, 12-05-31017_мол_а.

Литература

1. *Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D. R., Harris J. W., Navon O.* A new model for evolution of diamond-forming fluids: evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // Lithos. 2009. V. 112. P. 660–674.

2. *Andersen T., O'Reilly S. Y., Griffin W. L.* The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia: implications for mantle metasomatism // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1984. V. 88. P. 72–85.

3. *Ионов Д. А., Бушляков И. Н., Коваленко В. И.* Минералы-концентраторы галогенов в верхней мантии: содержание F и Cl в мантийных флогопитах, амфиболе и апатите из вулкана Шаварын-Царам в МНР // В книге «Глубинные ксенолиты и строение литосферы». Москва. Наука. 1987. С. 117–127.

4. *Agrinier P., Mŭvel C., Bosch D., Javoy M.* Metasomatic hydrous fluids in amphibole peridotites from Zabargad Island (Red Sea) // Earth Planetary Science Letters. 1993. V.120. P. 187–205.

5. *Frezzotti M.-L., Ferrando S., Peccerillo A., Petrelli M., Tecce F., Perucchi A.* Chlorine-rich metasomatic $H_2O–CO_2$ fluids in amphibole-bearing peridotites from Injibara (Lake Tana region, Ethiopian plateau): Nature and evolution of volatiles in the mantle of a region of continental flood basalts // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. V. 74. P. 3023-3039.

6. *Stalder R., Kronz A., Simon K.* Hydrogen incorporation in enstatite in the system $MgO–SiO_2–H_2O–NaCl$ // Contribution to Mineralogy and Petrology. 2008. V. 156. P. 653-659.

7. *Chu L., Enggist A., Luth R.W.* Effect of KCl on melting of Mg_2SiO_4-$MgSiO_3$-H_2O system at 5 GPa // Contribution to Mineralogy and Petrology. 2011. V. 162. P. 565–571.

8. *Aranovich L.Y., Newton R.C.* H_2O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1997. V. 127. P. 261–271.

9. *Сафонов О. Г., Бутвина В. Г.* (2013) Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O-KCl: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза. Петрология (в печати).

Типоморфные особенности углеродного вещества, синтезированного из флюида C-O-H состава при 600–800 °C и 500–1000 атм

Л. А. Иванова[1], Т. Г. Шумилова[2], В. Я. Медведев[1], С. С.Шевчук[2], С. И. Исаенко[2], М. В. Марчук[1]

[1] ИЗК СО РАН, Иркутск; *liva@crust.irk.ru*

[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.komisc.ru*

В последние годы изучению дисперсного углеродного вещества флюидогенных систем уделяется особое внимание в связи с тем, что с ними часто связаны повышенные концентрации благородных и редких металлов, которые могут образовывать промышленные скопления. При том, что для метаморфогенного углеродного вещества уже давно выяснены типоморфные закономерности в зависимости от РТ-условий образования, флюидогенное углеродное вещество остается очень слабо изученным. В связи с этим проведение экспериментальных исследований по синтезу и выявлению типоморфных особенностей флюидогенных углеродных веществ является актуальным.

В качестве модельных экспериментов нами проведен пиролиз углеродистого вещества C-O-H состава при разных повышенных температурах и давлениях. В качестве исходного вещества на данном этапе был выбран этиловый спирт (C_2H_5OH), который пиролизом хорошо разлагается на стехиометрические компоненты. В результате пиролиза спирта получены углеродные вещества (УВ) различного типа.

Эксперименты проводились в стандартных лабораторных автоклавах в термоградиентных условиях при следующих параметрах: T=500–800 °C, P=500–1000 атм, температурный градиент — 50–100 °C, длительность — 72 часа. Восстановленный углеродсодержащий флюид в исследуемом интервале давлений образовывался в результате термического разложения этилового спирта. Температурный градиент создавался за счет разницы температур в верхней и нижней частях автоклава, давление определялось коэффициентом заполнения автоклава флюидом заданного состава. Фазовый состав флюида предварительно рассчитывался с помощью программного комплекса «Селектор». По расчетным данным содержание компонентов флюида для T=500–600 °C и P=1000–2000 атм: 24 % консолидированного углеродного вещества, 76 % газовой фазы, состоящей преимущественно из метана и водорода с незначительными количествами более тяжелых углеводородов от C_2H_6 до $C_{10}H_{22}O$. Контроль образования компонентов флюида осуществлялся методом газового хроматографического анализа.

Конденсированное углеродное вещество было получено и предварительно анализировалось методами рентгенофазового (РФ — З. Ф. Ущаповская) и термического (ДТА — Н. В. Нартова) анализов в ИЗК СО РАН. Детальные исследования структурно-вещественных и морфологических особенностей проведены в центре коллективного пользования ИГ Коми НЦ УрО РАН с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ — С. С. Шевчук) в совокупности с микрозондовым анализом (МЗ — С. С. Шевчук); рамановской спектроскопии (КР — С. И. Исаенко); ИК-спектроскопии (ИКС — М. Ф. Самотолкова) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ — М. В. Горбунов).

Согласно данным комплекса проведенных исследований основная масса продуктов синтеза представляет собой слабоупорядоченные углеродные вещества графитового типа (см. таблицу), различающиеся между собой морфологией и размерами обособлений, деталями строения на субмолекулярном уровне и некоторыми особенностями в элементном составе.

Изученные образцы согласно полученным данным подразделяются на относительно низкотемпературные 600–700 °C (полученные при более высоком давлении — 1000 атм) — 3447-1 и 3447-2 и явно отличающийся от этих двух образцов высокотемпературный продукт 3331, полученный при 800 °C и более низком давлении — 500 атм.

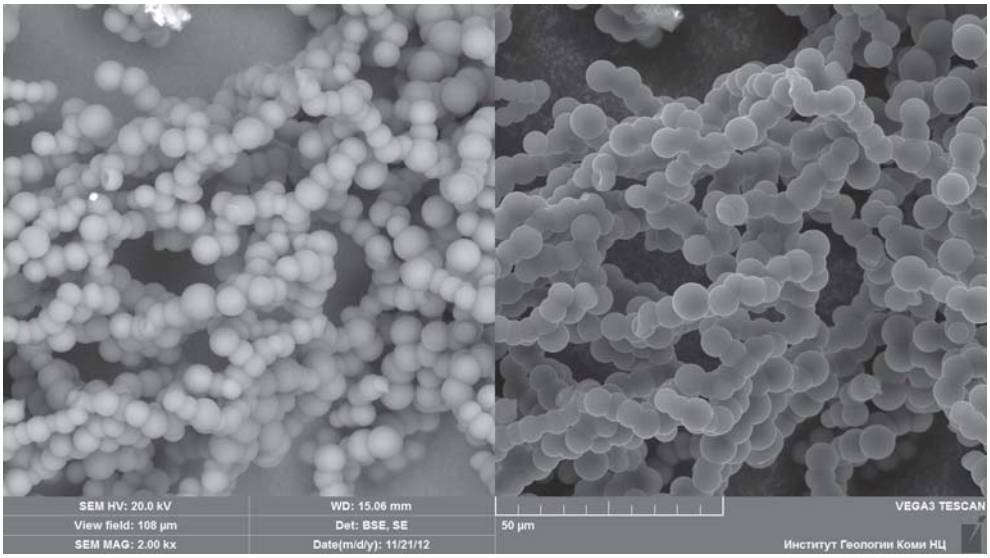
Морфологически углеродное вещество проб 3447-1 и 3447-2 представлено глобулами с диаметрами 4-20 мкм (образец 3447-1) и 5-10 мкм (образец 3447-2), которые преимущественно собраны в цепочки разной длины (см. рисунок). Образец, полученный при 700 °C, характеризуется более неоднородным строением. Наблюдаемые особенности микрорельефа вызваны радиально-лучистым строением глобул.

Элементарный состав углеродного вещества, по данным микрозондового анализа, представлен в обеих пробах практически чистым углеродом — порядка 99 %, кислород присутствует в количестве не более 1 %. При этом в образце 3447-2 иногда встречаются глобулы диаметром около 1 мкм, которые характеризуются существенно большим содержанием кислорода, количество которого достигает 8 %.

Комплекс проведенных исследований показал, что образцы 3447-1 и 3447-2 представлены **слабоупорядоченым углеродным веществом преимуществен-**

Характеристики углеродного вещества

N обр.	Условия эксперимента, температура, давление	Температурный интервал выгорания, максимум экзотермического эффекта, МТЭ	Потеря массы при выгорании, %	Диагностика УВ
3447-1	600 °С, термоградиент, 1000 атм	460–700 °С, МТЭ — 620 °С	87	Слабоупорядоченное УВ преимущественно графитоподобного типа с сажеподобной структурой и существенным количеством линейного углерода
3447-2	700 °С, термоградиент, 1000 атм	400–670 °С, МТЭ — 600 °С	90	То же
3331	800 °С, термоградиент, 500 атм	400–720 °С, МТЭ — 540 °С, 610 °С	24	Стеклоподобный углерод



Глобулы, собранные в цепочки, образец № 3447-2, данные СЭМ в разных режимах: в режиме упруго отраженных электронов (слева), в режиме вторичных электронов (справа).

но графитоподобного типа с сажеподобной структурой и присутствием существенной доли углерода карбинового типа и аморфного углерода, не исключается также возможное присутствие некоторой доли sp^3-углерода. Линейно-вытянутый характер срастания глобул предположительно вызван присутствием линейного углерода, обеспечивающего однонаправленные сшивки глобул между собой. Можно предположить, что изначально формировались тонкие волокна, на которые впоследствии «нанизываются» глобулы, аналогично механизму, описанному В. Гиром с соавторами [1], хотя синтез в последнем случае был проведен при существенно более высоких температурах, достигающих плавления углерода, тем не менее, определенные аналогии могут быть выявлены при более детальном изучении. Подобные образования, но с существенно меньшими глобулами, были также получены из ацетилен-этаноловых смесей [2].

Согласно имеющимся спектроскопическим данным и проведенному сравнительному анализу с другими углеродными веществами можно констатировать, что УВ образца 3331 относится к **графитоподобному веществу аналогичному стеклоподобному углероду**. Данный образец характеризуется большим морфологическим разнообразием углеродных частиц по сравнению с предыдущими двумя образцами. В продукте синтеза встречены отдельные глобулы идеальной формы, вытянутые (эллипсоидные) образования, уплошеные толстые корки с радиально-волокнистым строением, корки с наросшими глобулами и элипсоидными формами, массивные ксеноморфные образования с отрицательным формами рельефа (пемзовидные). Глобулы и эллипсоидные формы в отличие от предыдущих образцов, полученных при более низких температурах, почти не образуют цепочечных срастаний, а встречаются, как правило, либо обособленно, либо нарастают единичными или многочисленными группами на поверхности корок, где имеют как точечное, так и весьма плотное практически сплошное нарастание. Отмечены также случаи, когда глобулы произрастают

внутри корки и выдаются в последствие над ее поверхностью. По элементному составу, определенному с помощью микрозондового анализа углеродное вещество этого морфологического типа представлено также практически чистым углеродом — порядка 99 % и менее 1 % кислорода.

В структурном отношении согласно анализу данных рамановской спектроскопии образцы 3447-1 и 3447-2 характеризуются более совершенным строением и большей крупностью упорядоченных блоков при существенном присутствии аморфной составляющей по сравнению с образцом 3331, который характеризуется меньшим размером La и меньшим упорядочением в пределах графеновых плоскостей при отсутствии заметного количества аморфного вещества.

Несмотря на малое количество образцов, выявляется тенденция к уменьшению параметра La графеновых слоев при повышении температуры синтеза и количества аморфной составляющей. В то же время, следует отметить, что в результате синтеза во всех трех случаях получен пиролитический углерод **преимущественно** неграфитизируемого типа, что, вероятно, в большей степени определяется характером исходного вещества. Так как исходное вещество для всех трех типов продуктов было одинаковым, наблюдаемые структурные и морфологические различия, по-видимому, вызваны особенностями PT-условий в процессе синтеза.

В результате проведенных экспериментов впервые получены комплексные данные о структурно-морфологических особенностях, вещественном и фазовом составе углеродного вещества флюидогенного типа, образовавшегося в известных экспериментально заданных термодинамических условиях — в диапазоне температур 600–800 °С и давлений 500–1000 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта совместных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035) и СО РАН (проект № 89).

Литература

1. *De Heer W. A., Poncharal Ph., Berger C., Gezo J., Song Zh., Bettini J., Ugarte D.* Liquid Carbon, Carbon-Glass Beads, and the Crystallization of Carbon Nanotubes.// Science. 2005. v. 307. 11 february. P. 907–910.

2. *Esarte C., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. U.* Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene–ethanol blends under flow reactor conditions. // Fuel Processing Technology. 2009. 90. P. 496–503.

Кластер: от термина свободного пользования к статистически обоснованному объекту

В. В. Кириллова[1], Ю. А. Ткачев[2],

[1] Сыктывкарский лесной институт; *kirillenokvv@mail.ru*

[2] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; *tkachev@geo.komisc.ru*

Кластер — понятие, относящееся к размещению объектов в пространстве. Пространство может быть физическим, а также абстрактным, координаты которого — признаки, например, результаты химических анализов проб. Далее подразумеваются кластеры *точечных* объектов. Подразумевается также, что определено *k*-мерное пространство, в котором размещены точки — объекты *изучаемой совокупности*. Так, точки силикатных анализов проб (на 10 компонентов) располагаются в 10-мерном единичном гиперкубе. В дальнейшем в это утверждение по отношению к химическим анализам будет внесена существенная поправка, связанная с тем, что сумма компонентов в пробе всегда равна единице (100 %).

Между точками определены *расстояния*. Они могут быть введены различными способами, т. е. могут рассматриваться пространства различной *метрики*. Наиболее естественно использовать *евклидовы расстояния r*, определяемые по формуле

$$r = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} (x_{i1} - x_{i2})^2},$$

где *k* — размерность пространства, *i* — номер координаты (содержание *i*-того компонента), 1, 2 — номера пары точек, между которыми рассчитывается расстояние. Очевидно, что минимальное расстояние равно нулю, а максимальное теоретически для упомянутого случая силикатных анализов — диагонали 10-мерного гиперкуба $\sqrt{10} \approx 3.16$.

Для каждой точки изучаемой совокупности имеется два особых расстояния — *ближайших*. Одно — ближайшее от этой точки до самой к ней близкой, другое — расстояние от некой другой точки до рассматриваемой, если она к этой другой является ближайшей. Пусть к точке *i* ближайшей является точка под номером *j*; запишем это в следующем виде: *bl(i, j)*. В общем случае имеет место соотношение: если *bl(i, j)* и *bl(i, k)*, то в общем случае $k \neq i$. Но если

$k = i$, то в этом частном случае точки называются *взаимно ближайшими*.

После этих предварительных замечаний можно ввести строгое определение кластера. Оно должно обеспечивать статистическую проверку гипотезы о наличии в изучаемой совокупности точек *содержательных кластеров*. Тем самым предполагается, что в любой изучаемой совокупности точек могут существовать группы сближенных точек, образовавшиеся в результате случайных флуктуаций в размещении точек. Такие группы назовем *случайными кластерами*. Очевидно, что формальными статистическими методами отличить содержательные кластеры от случайных невозможно. Поэтому статистической проверке подлежит важная гипотеза о *превышении числа наблюдаемых кластеров над их количеством при случайном размещении точек*. Итак, *кластер — статистически значимая группа сближенных точек*.

Основные характеристики кластера — *число точек* в кластере *n*, и относительная *плотность* кластера (ρ) (удобнее всего выраженная средним расстоянием до ближайшей соседней точки кластера). Существенное значение при *кластеризации* имеет размерность пространства, в котором расположены точки. В соответствии с данным определением под статистической значимостью понимается вероятность того, что в изучаемой совокупности имеются содержательные кластеры, другими словами, что вероятность появления наблюдаемого числа только случайных кластеров пренебрежимо мала.

Нулевую гипотезу без претензий на строгую математическую формулировку можно записать так H_o:$\forall Cl \in M\{Cl_{случ}\}$, (каждый наблюдаемый кластер входит в множество случайных кластеров) при альтернативе H_a: $\exists Cl \in M\{Cl_{содер}\}$, (существуют кластеры, входящие в множество содержательных), где Cl — наблюдаемый кластер, $M\{Cl_{случ}\}$ — множество случайных кластеров, $M\{Cl_{сод}\}$ — множество содержательных.

Только при условии отклонения нулевой гипотезы можно говорить о *наличии в изучаемой совокупности содержательных кластеров*. Количество наблюдаемых кластеров в совокупности точек, размещенных случайно, прямо зависит от численности совокупности и от заданного наперед критического расстояния между ближайшими точками, объединяющими их в один кластер. Для каждой комбинации численности точек в кластере и критического расстояния существует вполне определенное математическое ожидание числа кластеров. Оно является важнейшей статистической характеристикой случайной совокупности точек.

Процесс диагностики кластера начинается с поиска точки, ближайшая соседка которой удалена от нее на расстояние, меньшее заданного критического, и заканчивается, когда больше не находится точек, приближенных хотя бы к одной точке данного кластера на расстояние, меньшее критического. Число точек *n* кластера входит в его обозначение: «*n*-точечный кластер или, короче, *n*-кластер. Разделить *n*-кластер можно различными способами на несколько кластеров меньшей численности, но при подсчете их числа он учитывается как один *n*-точечный. При кластерном анализе *N*-точечной совокупности случайно распределенных точек мы получим набор чисел *n*-кластеров $n=2..N$, причем, как показало моделирование, 3–4-точечных кластеров почти никогда не наблюдается даже при больших *N*, но при критической плотности кластера, равной плотности во всей совокупности из *N* точек, все точки объединятся в очень малое число очень многоточечных кластеров. Многократное моделирование позволяет дать оценку математического ожидания числа и доли *n*-кластеров при всех *n*.

Приведем результаты кластеризации изученной нами совокупности точек — центров зерен кварца гранита (таблица, рис. 1).

В кластеризации существует ряд специфических проблем, одной из которых является проблема масштаба, точнее — выбора единиц измерения по координатным осям признакового пространства. Например, при кластеризации результатов силикатного анализа проб калий и натрий содержатся в пробах в единицах процентов, алюминий и кремний — в десятках. Расстояния между точками в признаковом пространстве будут зависеть главным образом от элементов, содержания которых в абсолютном измерении колеблются максимально, а роль малых элементов будет сводиться к нулю.

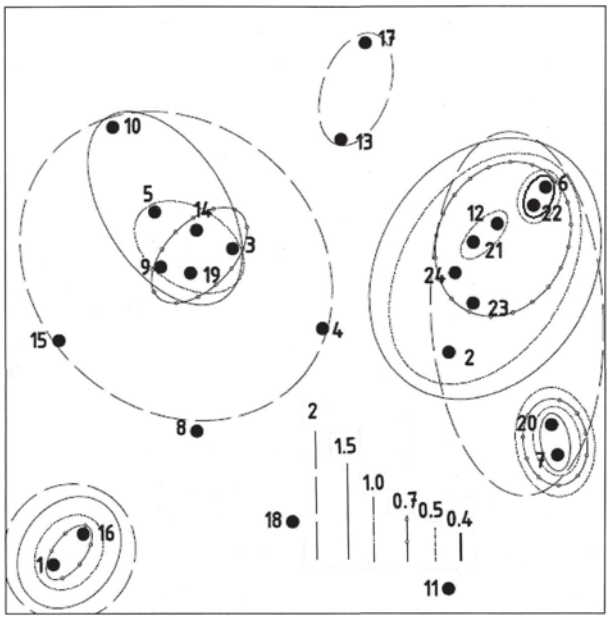


Рис. 1. Изменение числа и состава точек в кластерах в зависимости от критического расстояния (в долях среднего «ближайшего» расстояния между точками), по которому выделялись кластеры (показаны вертикальными отрезками). Данные соответствуют таблице

Состав кластеров в совокупности из 24 точек (центры зерен кварца на облицовочной плитке гранита рапакиви)

Критические расстояния в долях от среднего ближайшего расстояния между точками	Размер кластера (число точек в нем)	Число кластеров	Номера точек в кластерах
0.4	2	1	[6, 22]
0.5	2	3	[6, 22] [7, 20] [12, 21]
0.7	2	2	[1, 16] [7, 20]
	4	1	[3, 9, 14, 19]
	6	1	[6, 12, 21, 22, 23, 24]
1.0	2	2	[1, 16] [7, 20]
	5	1	[3, 5, 9, 14, 19]
	7	1	[2, 6, 12, 21, 22, 23, 24]
1.5	2	2	[1, 16] [7, 20]
	6	1	[3, 5, 9, 10, 14, 19]
	7	1	[2, 6, 12, 21, 22, 23, 24]
2.0	2	2	[1, 16] [13, 17]
	8	1	[3, 4, 5, 9, 10, 14, 15, 19]
	9	1	[2, 6, 7, 12, 20, 21, 22, 23, 24]

Поэтому полезно нормировать признаки по средним квадратическим отклонениям каждого признака в изучаемой совокупности. То же относится к координатам — модулям, средние квадратические отклонения которых также сильно различаются и зависят как от средних квадратических отклонений содержаний элементов, входящих в модуль, и их корреляции между собой, так и от числа элементов в числителе и знаменателе модуля.

Важной характеристикой кластера является его геометрическая характеристика. Здесь сразу можно выделить два крайних случая: компактные «изометричные» кластеры и вытянутые, цепочечные. При одинаковом числе точек в кластере первый тип представляется более плотным, второй — рыхлым, протяженным. Отличным геометрическим показателем кластера является среднее число точек-соседок к каждой точке кластера, причем соседкой считается ближайшая точка, которая удалена от данной на расстояние, меньшее критического. Так на рис. 1 в явно цепочечном 9-кластере среднее число соседок равно $(1+2+2+2+2+2+1)/7 = 1.72$, а в плотном 8-кластере оно равно $(2+4+2+3+3)/5 = 2.8$. Вообще в максимально плотном n-кластере число соседок равно $n-1$, а в максимально рыхлом, вытянутом $((n-2)\cdot 2+2)$.

Важным вопросом является влияние корреляции между признаками на геометрию кластера. Здесь очевидным явлением будет удлинение кластера по мере увеличения внутрикластерной корреляции. При $r=\pm 1$ расстояние между крайними точками кластера будет равно сумме расстояний между соседними точками, т. е. точки будут располагаться на одной прямой.

Сказанное удобно проиллюстрировать следующим образом. Одну из проб горной породы изучаемой совокупности разделим на несколько навесок и проанализируем их с существенной погрешностью. Точки, отображающие эти навески в пространстве признаков-составов, лягут близко друг к другу, образуя изометричный кластер. Он образовался в ре-

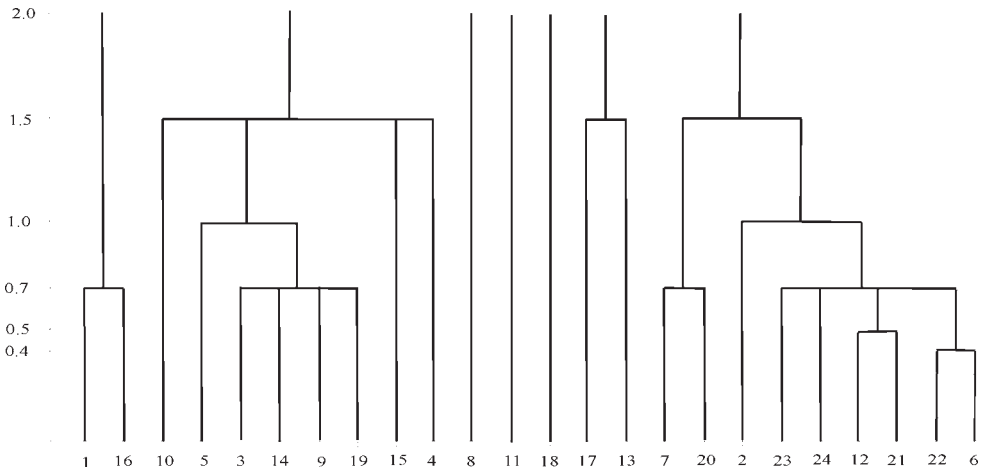


Рис. 2. Дендрограмма кластеров из рис. 1. По оси абсцисс — номера точек, по оси ординат — критические расстояния, по которым выделялись кластеры

зультате *близости состава этих навесок*. Теперь снова возьмем пробу, разделим её на навески, разбавим их в разное число раз «нейтральным» материалом, не входящим в состав породы, и проанализируем со значительно меньшей погрешностью. Теперь полученные точки лягут не плотным облачком, а на прямую, исходящую из начала координат, т. е. образуют цепочечный кластер, причина появления которого — близкая к идеальной *корреляции между компонентами состава*.

Среди изометричных кластеров можно выделить многогранно-звездообразные и «ежиковидные». Таким образом, геометрия кластера содержит интересный материал для его содержательной интерпретации.

Часто результаты кластерного анализа изображают в виде дендрограмм. Трактовка дендрограмм обычно заключается как результат объединения *двух* сходных кластеров, а затем двух уже объединенных снова в один, пока всё не объединится в единый кластер. Такая трактовка дендрограммы на наш взгляд ошибочна. На рис. 2 мы показали дендрограмму как объединения все бомльшего числа точек при ослаблении требований к плотности кластера, что более естественно и полезнее в содержательном смысле.

Литература

1. *Дэвис Дж. С.* Статистический анализ данных в геологии. В 2 кн. Кн. 2. М.: Недра, 1990. 427 с.

2. *Дюран Б., Одел П.* Кластерный анализ. М.: Статистика, 1977. 128 с.

3. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ/ Дж.-О.Ким, Ч. У. Мьюллер, У. Р. Клекка и др. М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.

Статистика кластеров в совокупности случайно размещенных точек

В. В. Кириллова[1], Ю. А. Ткачев[2]

[1] Сыктывкарский лесной институт; *kirillenokvv@mail.ru*
[2] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; *tkachev@geo.komisc.ru*

Исследователи, применяющие кластерный анализ, предполагают, что выявленные ими кластеры имеют под собой содержательную основу. Однако простые рассуждения приводят к выводу, что при случайном размещении точек, т. е. в отсутствие каких-либо причин группировки в кластеры, они будут наблюдаться из-за неизбежных флуктуаций плотности точек. Те же соображения подсказывают, что таких *случайных кластеров* будет тем больше, чем больше *критическое расстояние*, выбранное для выделения кластеров. Очевидно также, что при малых критических расстояниях появление многоточечных *n*-кластеров крайне маловероятно, тогда как при больших — их число будет сильно увеличиваться, вероятно, до тех пор, пока значительная часть точек будет объединена в малое число больших кластеров.

Мы задались целью изучить эти зависимости для случайно размещенных точек, как теоретической основы проверки гипотезы о вероятности того, что выделенные кластеры не случайны. Практически это легче всего сделать с помощью компьютерного моделирования случайного размещения точек и выявления получающихся кластеров. Для получения надежных оценок необходимо большое число повторов, а для этого — надежный и скоростной алгоритм выделения кластеров. Он был разработан и состоит в следующем.

1. Ввести размерность пространства *nD*.

2. Ввести численность анализируемого множества точек *N*.

3. Ввести по каждой точке компоненты координат (числом *nD* на точку); это могут быть химические составы, модули, топографические координаты пространства и др. или замоделировать случайные *nD*-мерные координаты.

4. Каждую компоненту координат нормировать на среднее квадратическое отклонение этой компоненты в изучаемой или моделируемой совокупности точек.

5. Рассчитать евклидово расстояние (или другую выбранную меру близости) между точками каждой пары (всего $N(N-1)$ расстояний).

6. Записать расстояния в файл в следующем порядке: каждая *i*-тая запись-строка содержит расстояния от точки *i* до всех остальных точек.

7. Ранжировать расстояния в каждой строке с соответствующей перестановкой номеров точек.

8. Задать *k* — число ближайших к каждой точке расстояний, которые предполагается использовать при анализе кластеров.

9. Выбрать из файла расстояний для каждой точки *k* номеров ранжированных по расстоянию ближайших точек. Составить по этим данным двухмерный $N \cdot k$ массив расстояний и такой же массив номеров точек.

10. Выбрать из массива расстояний самые ближайшие к каждой точке совокупности и вычислить среднее расстояние из ближайших, $\bar{r}$. Это среднее расстояние до ближайших точек принимается за эталон для данной совокупности и относительно него

задаются критические расстояния $r_{крит}$, по которым выделяются кластеры.

11. Принять последовательно значения $r_{крит} = (0.1\bar{r}, \ldots$ и для этих значений выделить кластеры. Для этого выполнить следующее:

12. Задать очередное значение $r_{крит}$.

13. Удалить из массива $N{\cdot}k$ номера всех точек, расстояния которых превышают критические.

14. Первым элементом i-той строки $(i=1..N)$ массива поставить k — число ближайших к i-той точке точек, расстояния до которых меньше критического. Остальные k элементов этой строки — номера этих ближайших точек.

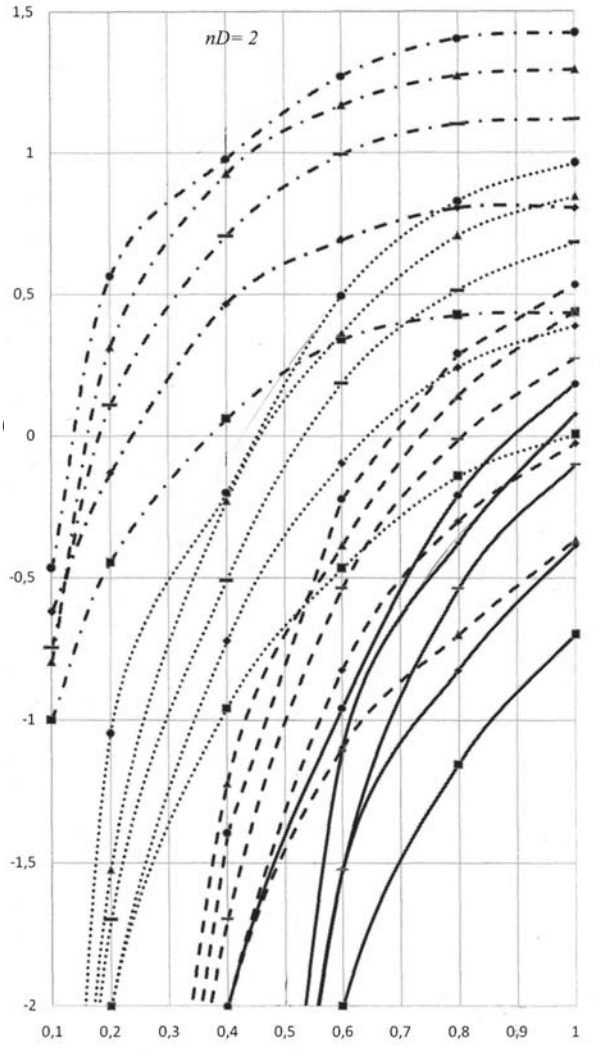


Рис. 1. Номограмма числа и состава кластеров в совокупности случайно размещенных точек двухмерного пространства. Ось абсцисс — критические расстояния выделения кластеров в долях от среднего расстояния между ближайшими точками, ось ординат — логарифм числа кластеров. Шифры кривых: штрих-пунктир — 2-точечные кластеры, пунктир — 3-точечные, штриховая — 4-точечные, сплошная — 5-точечные. По числу точек в совокупности: кружок — 200 точек, треугольник — 150, штрих — 100, ромб — 50, квадрат — 20 точек

15. В строке i на первом месте проставляется 0, а остальные элементы обнуляются.

16. В цикле по строкам, т. е. для $i=1..N$, пропуская строки с $k=0$, выполнить следующую процедуру:

а) перейти на строку с номером, равным номеру очередной точки (j) в строке i;

б) добавить в строку i номера точек из строки j;

в) добавлять в множество точек кластера под номером i точки из строки j, но только те, которых в кластере i ещё нет;

г) если новых точек нет — завершить кластер.

Мы осуществили моделирование для размерностей пространства от 2 до 10. Возможности программы позволяют это сделать до $nD=20$. По каждой размерности пространства моделировались совокупности от 20 до 200 точек при критических расстояниях 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 от среднего ближайшего расстояния и в каждом из этих вариантов осуществлялось 500 повторов, т. е. всего было сделано 5×5×6×500 = 75000 прогонов, что продолжалось около суток. Моделирование подтвердило основные

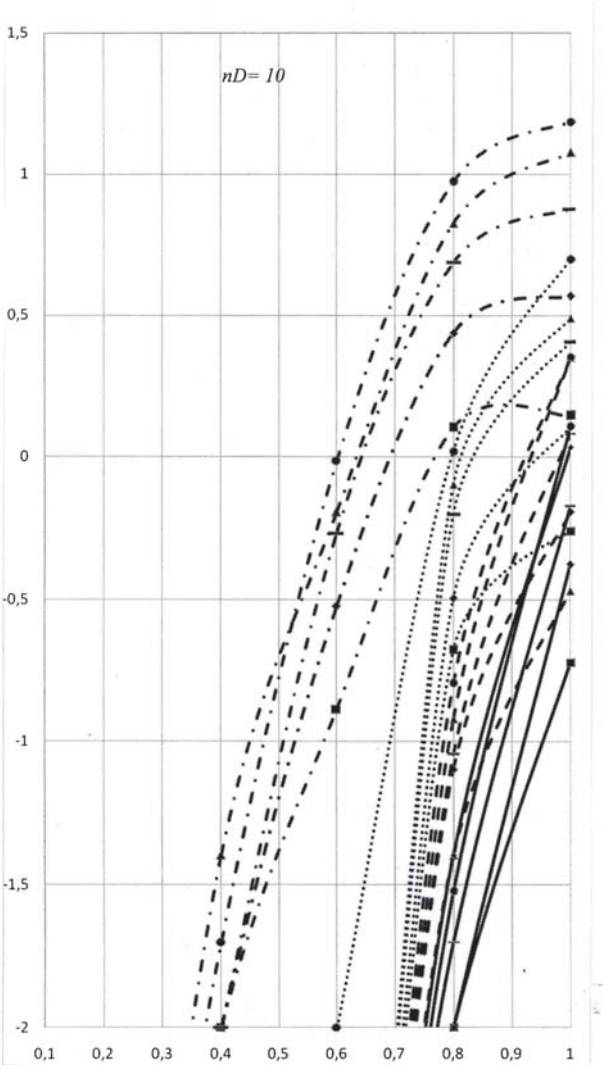


Рис. 2. Номограмма числа и состава кластеров в совокупности случайно размещенных точек десятимерного пространства. Обозначения как на рис. 1

предположения и установило их количественное выражение (рис. 1 и рис. 2).

Установлено, что при случайном размещении точек всегда наблюдаются случайные кластеры, в том числе и многоточечные. Число двухточечных случайных кластеров всегда превышает число многоточечных даже при значительных критических расстояниях: по мере их увеличения в двухточечные кластеры объединяют новые сильно удаленные точки, а число многоточечных уменьшается, в пределе — до одного.

При увеличении численности моделируемой совокупности число *n*-кластеров при любом *n* увеличивается почти пропорционально. При увеличении размерности пространства число случайных кластеров любой «точечности» очень существенно уменьшается, что скажется благоприятно на практике кластерного анализа.

Главным совокупным результатом моделирования является установление эмпирического закона распределения числа кластеров в условиях нулевой гипотезы — отсутствия содержательных кластеров в изучаемой совокупности. Это, в свою очередь, позволяет проверять указанную нулевую гипотезу по данным кластеризации и параллельного многократного моделирования и получения гистограммы распределения числа *n*-кластеров при размерности пространства, числе точек и критическом расстоянии, повторяющих таковые в изучаемой совокупности.

Литература

1. *Дэвис Дж. С.* Статистический анализ данных в геологии. В 2 кн. Кн. 2. М.: Недра, 1990. 427 с.

2. *Дюран Б., Одел П.* Кластерный анализ. М.: Статистика, 1977. 128 с.

3. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ/ *Дж.-О.Ким, Ч. У. Мьюллер, У. Р. Клекка и др.* М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.

Абсорбция рентгеновских лучей в растворе KNO_3 при изменении температуры

А. А. Кряжев

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

Как было показано в работе [1], ослабление интенсивности прошедшего через объект рентгеновского излучения может быть использовано для определения неизвестной плотности и концентрации раствора вещества, с целью контроля этих параметров с большой точностью в процессе роста или растворения кристаллов. Все измерения проводились при постоянной температуре, что является важным условием для построения калибровочных графиков. Известно, что плотность раствора может быть разной при изменении температуры, поэтому в экспериментах с меняющимися температурными условиями необходимо вводить поправку. В данной работе, в качестве модельного объекта, был использован раствор KNO_3. Выбор данного вещества обусловлен его крутой зависимостью растворимости от температуры. Для веществ с пологой зависимостью следует увеличить время измерения.

В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для нее также был построен график зависимости абсорбции рентгеновских лучей от температуры. Измерения проводились в термостатируемой ячейке объемом 8 мл с цифровым датчиком температуры, погруженным непосредственно в раствор вблизи окна для рентгеновского излучения. Точность измерения температуры составляла ±0.05 °C, интервал опроса датчика 3 сек. Измерение интенсивности излучения с шагом в 1 сек. начиналось с пустой кюветы для учета абсорбции ее стенками. Затем в кювету заливался исследуемый раствор, что вызывало падение интенсивности излучения и перепад температуры на датчике — это точка синхронизации по времени датчика температуры и счетчика интенсивности излучения. Нагрев дистиллированной воды происходил в интервале температур от 25 до 80 °C.

Рис. 1 представляет собой совмещенный график изменения рентгеновской абсорбции со временем на фоне непосредственной температуры. По оси X отложено время измерения, ось Y слева — интенсивность прошедшего через воду излучения, ось Y справа — температура в кювете. Температура в ходе эксперимента может изменяться нелинейно. Используя синхронизацию по времени можно пересчитать интенсивность поглощения на линейную температурную шкалу (рис. 2). Как видно из рисунков, нагрев вызывает увеличение интенсивности, что свидетельствует об уменьшении плотности и соответственно абсорбции дистиллированной воды.

Раствор KNO_3 подготавливался путем взвешивания соли и отмера воды так, чтобы точка его насыщения была на 40 °C. Затем соль полностью растворялась в дистилляте при температуре ~80 °C. Измерения проводились аналогично предыдущим,

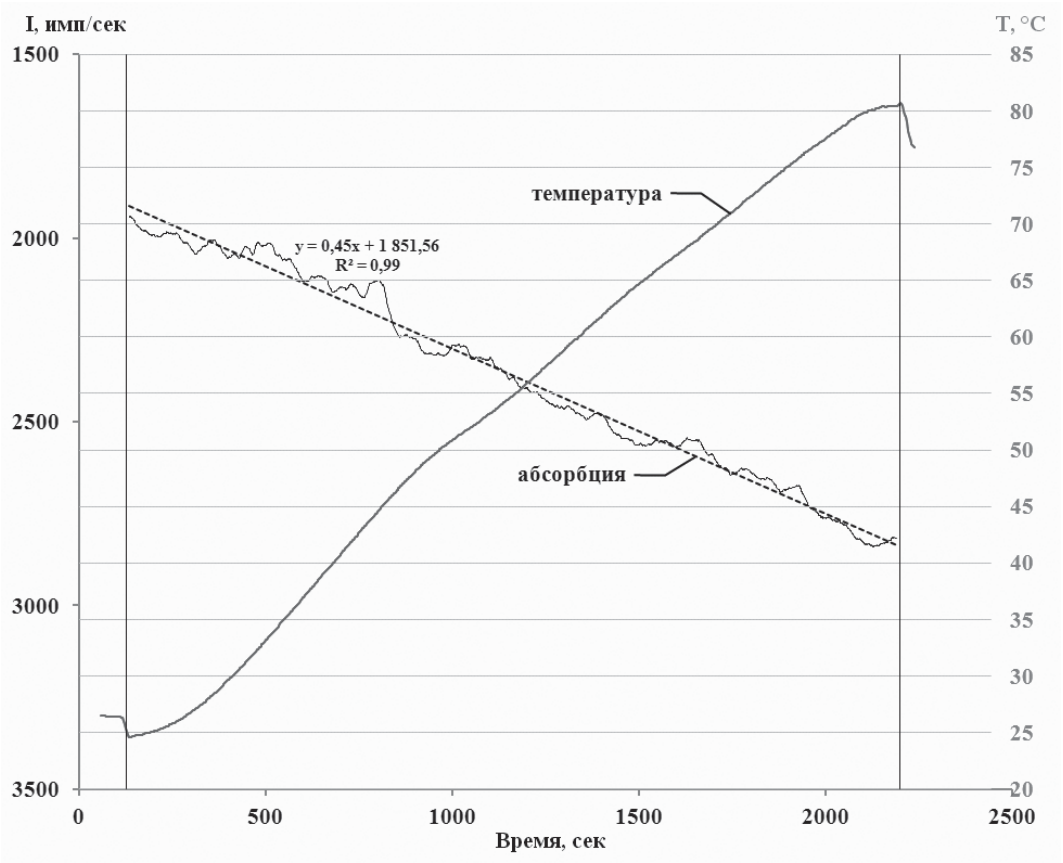


Рис. 1. Изменение абсорбции рентгеновских лучей со временем при изменении температуры дистиллированной воды

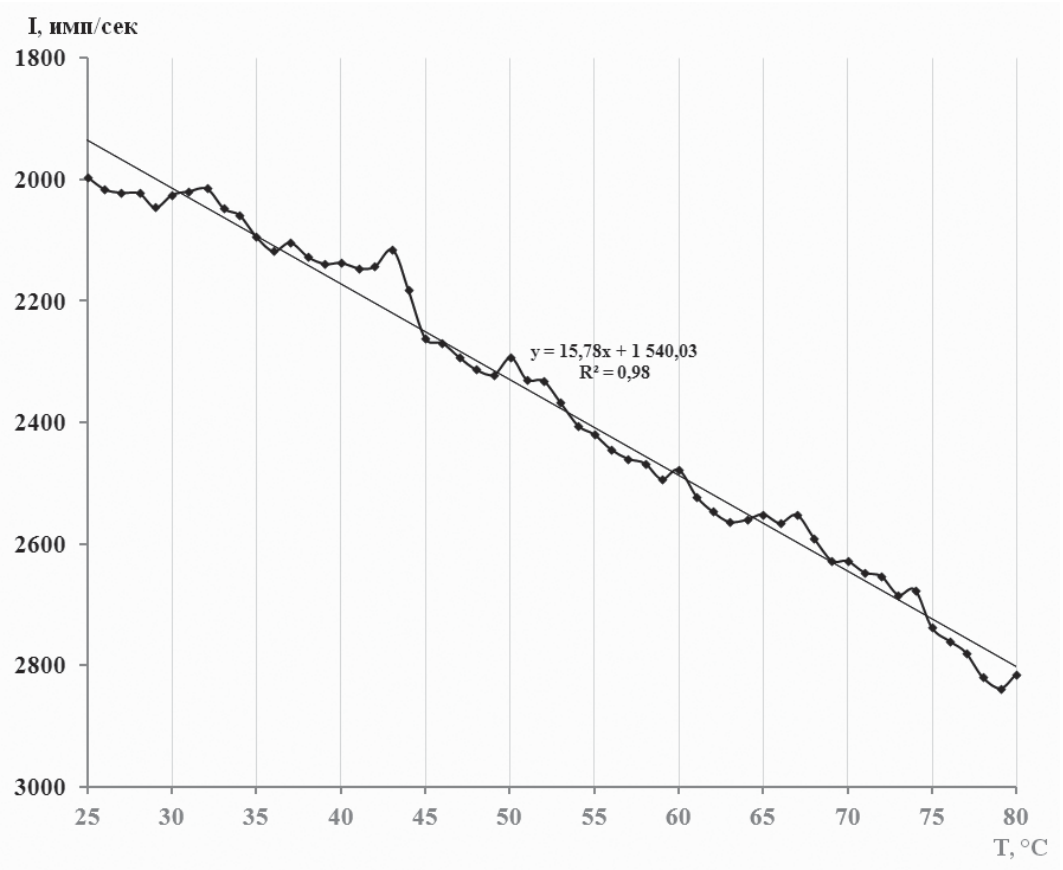


Рис. 2. Абсорбция рентгеновских лучей при изменении температуры дистиллированной воды

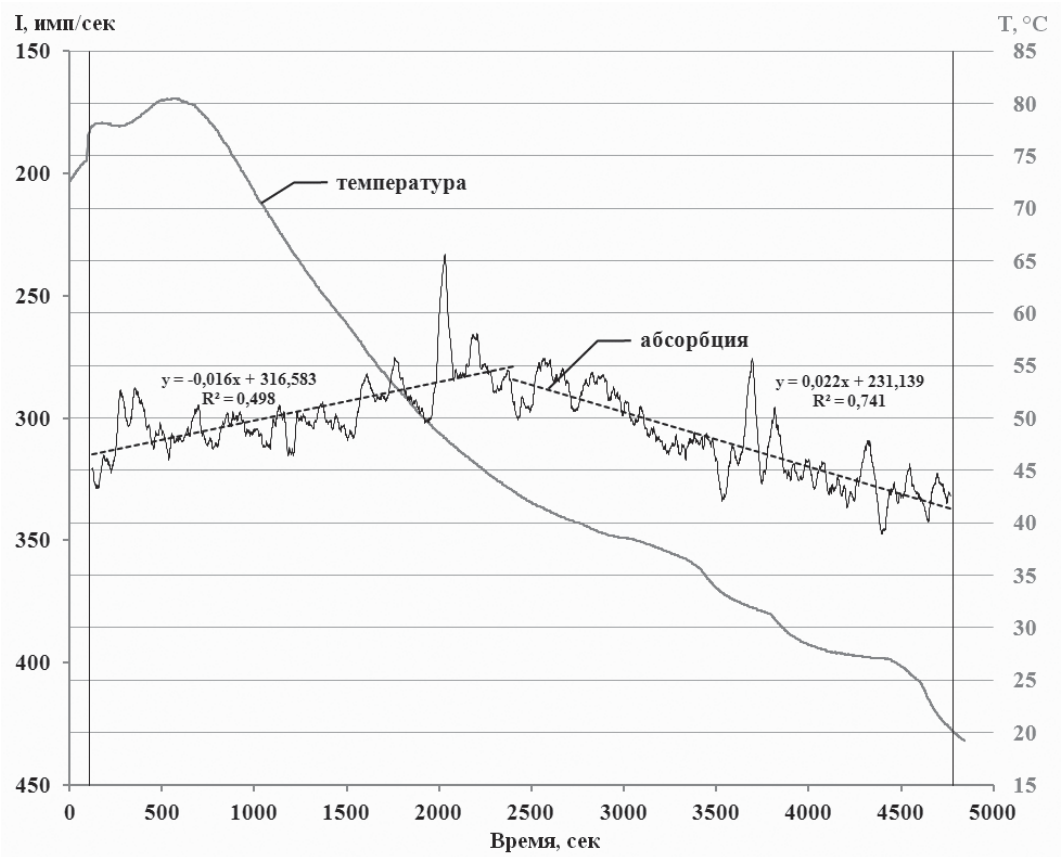


Рис. 3. Изменение абсорбции рентгеновских лучей со временем при изменении температуры раствора KNO_3

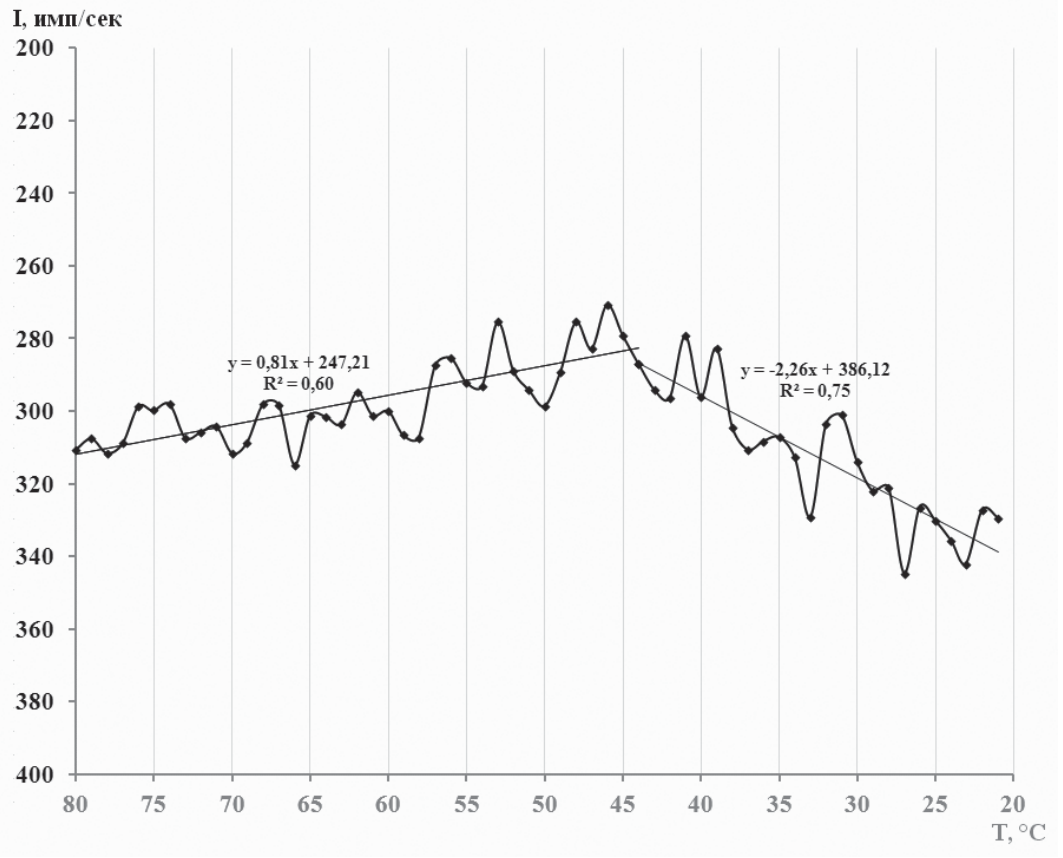


Рис. 4. Абсорбция рентгеновских лучей при изменении температуры раствора KNO_3

за исключением температурного направления. Охлаждение осуществлялось в интервале температур от 80 до 20 °С. Полученные результаты представлены на рис. 3 и в пересчете интенсивности поглощения на линейную температурную шкалу на рис. 4.

Как видно из рисунков охлаждение раствора до точки насыщения увеличивает абсорбцию из-за увеличения его плотности, затем абсорбция уменьшается т.к. в нем начинает кристаллизоваться растворенная соль. Линии тренда абсорбции подбирались путем минимизации коэффициента R^2. К сожалению, в первом эксперименте не были учтены некоторые факторы, что привело к потере качества измерений. Необходимо увеличить начальную интенсивность излучения, а также закрыть кювету пробкой, для минимизации испарения растворителя (что вызвало несовпадение линий тренда в точке насыщения 40 °С). Это не является технической проблемой и будет учтено в дальнейшем.

В экспериментах по измерению концентраций растворов без изменения температуры достаточно воспользоваться калибровочными кривыми [1]. Если кривая растворимости исследуемого вещества имеет линейную зависимость, то калибровка, полученная при н. у., также будет справедлива и для других температур. В случае нелинейной зависимости растворимости или переменных температурных условий необходимо вводить дополнительную поправку. Можно использовать рентгеновскую абсорбцию в дополнение к стандартным методикам определения растворимости вещества при проблемах связанных с визуальными наблюдениями.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ 11-05-00432-а, программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОНЗ РАН № 12-Т-5-1022 (№ 5), а также НШ-1310.2012.5.

Литература

1. *Кряжев А. А.* Абсорбция рентгеновских лучей в растворе NaCl // Материалы 21-й научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар, 2012. С. 123—128.

Биогенное концентрирование палладия микроскопическими грибами

Н. Г. Куимова, В. И. Радомская, Л. М. Павлова
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *ngkuimova@mail.ru*

В настоящее время на основании экспериментальных исследований установлена возможность растворения, миграции и осаждения элементов платиновой группы (ЭПГ) в природных условиях [4]. При низких значениях температуры основная роль в миграции ЭПГ принадлежит органическим веществам, присутствующим в подземных и поверхностных водах [6]. Однако поведение ЭПГ неоднозначно: Pt наиболее активно осаждается на оксидах железа, тогда как Pd предпочтительно взаимодействует с растворенными и суспендированными органическими соединениями. Показано, что из элементов платиновой группы палладий имеет самый высокий потенциал к продолжительному транспорту и биоаккумуляции в природной среде [7]. В процессах концентрирования химических элементов в корах выветривания микроорганизмы имеют особое значение. Это обусловлено не только огромным разнообразием занимаемых ими экологических ниш, но и большими возможностями их ферментативного аппарата.

Анализ литературных данных показал, что механизмы биогенного концентрирования золота активно обсуждаются исследователями, тогда как работы по биогенному накоплению палладия немногочисленны. Необходимо отметить, что возможности концентрирования металлов микроорганизмами и природными органическими соединениями (гуминовыми кислотами) можно установить только в условиях модельных экспериментов. Цель выполненных исследований — экспериментальное изучение процессов биосорбции и восстановления палладия микроскопическими грибами.

Методы исследования

Микроскопические грибы выделены из бурых углей Райчихинского и Ерковецкого месторождений Амурской области. Биомассу грибов для модельных экспериментов по биосорбции Pd получали культивированием в жидкой среде Чапека при температуре 20 °С в течение 3 суток.

Модельные эксперименты по взаимодействию растворов хлористого палладия (0.005; 0.05; 0.5; 5; 10–100 мкг Pd /мл) проводили в статических условиях при периодическом перемешивании, время взаимодействия 24 час. Содержание Pd (II) в растворах определяли методом вольтамперометрии на анализаторе ТА-4. Ультраструктура и состав поверхности образцов исследованы на сканирующем электронном микроскопе JEOL/EO JSM-6390 с энергодисперсионной приставкой Oxford.

Результаты исследований

Выявлены особенности комплекса микромицетов бурых углей Райчихинского и Ерковецкого месторождений Амурской области: невысокое видовое разнообразие, доминирование представителей рода *Penicillium*, значительное присутствие видов р. *Aspergillus* [2]. Выполненные исследования показали, что биосорбция Pd разными видами рр. *Penicillium* и *Aspergillus* в среднем составляет 22.4–25.2 мг Pd/ г [3]. Дальнейшие эксперименты по изучению оптимальных условий биосорбции палладия проводили с *P. canescens*. Этот вид микромицетов наиболее распространен не только в углеродистых отложениях, но и почвах Приамурья.

Изучена зависимость статической емкости биомассы грибов от концентрации палладия в растворе (рис. 1). Показано, что с увеличением содержания палладия в растворе до 100 мкг/мл извлечение палладия увеличивалось от 10 до 40 мг Pd /г сухой биомассы. Статическая емкость биомассы в отношении Pd в данных условиях эксперимента составила 40 мг Pd /г.

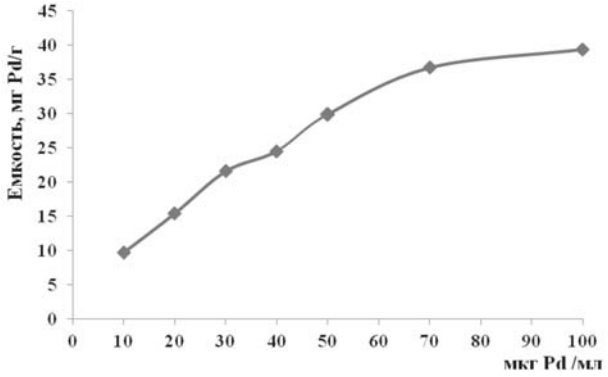


Рис. 1. Изотерма сорбции палладия биомассой *P. canescens*

Изучена зависимость биосорбции палладия биомассой *P. canescens* от pH действующих растворов (рис. 2). Результаты исследований показали, что в кислых растворах (pH 1-2) биосорбция составила 50 мг Pd /г сухой биомассы. При повышении pH до 6-6,5 степень извлечения палладия из раствора увеличивалась до 85 мг Pd /г.

Максимальное извлечение палладия биомассой грибов (94 мг Pd /г) было выявлено при значениях pH 7–8. При дальнейшем подщелачивании растворов (pH 9–10) наблюдалось незначительное уменьшение иммобилизации металла на биомассе (80 мг Pd /г) с резким скачком при pH 11–12 до 37.5 мг Pd /г.

Зависимость биосорбции палладия от pH среды объясняется формой нахождения металла в растворе, возможностью гидролиза ионов, ионизацией функциональных групп биополимеров клеточной стенки грибов. При низких значениях температуры в кислых растворах Pd находится в виде анионные

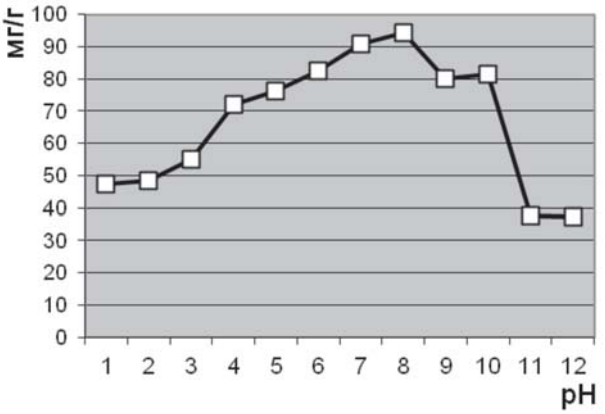
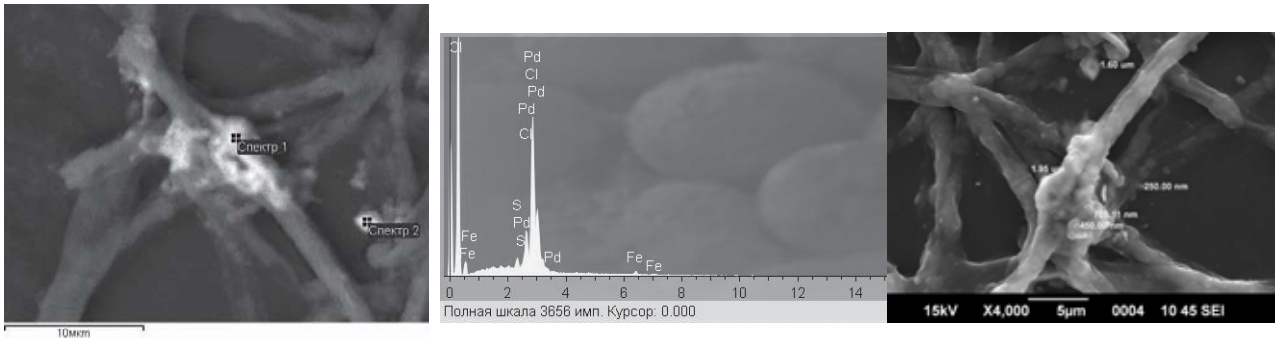


Рис. 2. Зависимость биосорбции палладия от pH раствора

комплексов $[PdCl_4]^{-2}$. При подщелачивании (pH 7–10) происходит образование $Pd(OH)_2$, в результате чего наблюдается выпадение красно-коричневых хлопьев нерастворимого гидроксида палладия. При увеличении pH до 12 наблюдалось растворение осадка $Pd(OH)_2$ в результате формирования полиядерных гидроксидных комплексов палладия $[Pd(OH)_3]^-$. Экспериментальные исследования по растворимости палладия в щелочных растворах при низкой температуре (25°C) подтвердили образование $Pd(OH)_2$ с переходом последнего в отрицательно заряженные гидроксидные комплексы при pH 12 [5]. Таким образом, наиболее активно процесс биосорбции Pd микромицетами происходит в интервале pH 4–6, когда палладий находится в растворе преимущественно в форме анионных комплексов. Увеличение степени извлечения палладия биомассой при pH 7–8, показанные на рисунке 2, объясняется выпадением из растворов гидроксида палладия.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено распределение палладия по всей поверхности мицелия. Возможными центрами комплексообразования металла с органической матрицей являются -S, -N, -O содержащие функциональные группы структурных компонентов клеточной стенки. На отдельных участках биомассы выявлены отложения сфероидальных наночастиц размером 200–450 нм (рис. 3 А), образующих агрегаты. Энергодисперсионный анализ агрегатов показал присутствие восстановленных форм палладия на гифах микромицета (рис. 3 Б, В). Активный процесс биогенного восстановления палладия был выявлен также при бактериальном воздействии *Desulfovibrio desulfuricans* на растворы палладия [8], средний размер образующихся наночастиц Pd (0) составил 50 nm. Показано, что при повышении температуры от 20 до 60 °C ускорялся процесс восстановления палладия.

Таким образом. результаты экспериментальных исследований показали, что микроорганизмы являются активными сорбентами золота и ЭПГ. Ус-



А Б В

Рис. 3. Отложение сферических наночастиц на биомассе *P. canescens* после взаимодействия с раствором палладия

тановлено, что процесс взаимодействия катионных форм этих металлов с микроорганизмами не останавливается на стадии сорбции, а продолжается до восстановления металлов в виде наноразмерных частиц, образующих в дальнейшем агрегаты золота и ЭПГ в углеродных матрицах [1, 2]. Присутствие в россыпях и природных углеродистых отложениях (торф, уголь, черные сланцы) аэробных, факультативно-анаэробных и анаэробных микроорганизмов, обладающих многочисленными физиолого-биохимическими и генетическими механизмами окисления и восстановления металлов, свидетельствует о возможности промышленного биогенного концентрирования золота и ЭПГ не только в масштабах геологического времени, но и в течение небольшого временного интервала [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума ДВО РАН 12-III-A-08-142.

Литература

1. *Куимова Н. Г., Сорокин А. П.* Масштабы бактериального концентрирования золота в техногенных россыпях Верхнего Приамурья // ДАН. 2010. Т. 430, № 1. С. 94–98.

2. *Куимова Н. Г., Павлова Л. М., Сорокин А. П.* Биогенное концентрирование золота в бурых углях на стадии торфообразования. ДАН. 2012. Т. 443. № 1. С. 102–107.

3. *Куимова Н. Г., Радомская В. И., Павлова Л. М.* Концентрирование палладия на биогеохимических барьерах // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 9. С. 77–84.

4. *Bowles JFW, Gize A.P., Cowden A.* The mobility of the Platinum-Group elements in the soils of the Freetown peninsula, Sierra-Leone // Canadien Mineralogist. 1994. V. 32. P. 957–967.

5. *Wood S.A., Mountain B.W., Pan P.* The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold – recent experimental constraints and reevaluation of theoretical predictions // Canadian Mineralogist. 1992. V. 30. P. 955–982.

6. *Wood S.A.* The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) // Ore Geology Reviews. 1996. V. 11. Is. 1-3. P. 1-31.

7. *Turner A., Crussel M., Millward G.E., Cobelo-Garcia A., Fisher A.S.* Adsorption kinetics of platinum group elements in river water // Environmental Science and Technology. 2006. V. 40. Is. 5. P. 1524–1531

8. *Yong P., Rowson N.A., Farr J.P.G., Harris I.R., Macaskie L.E.* Bioreduction and biocrystallization of palladium by Desulfovibrio desulfuricans NCIMB 8307 // Biotechnol. Bioeng. 80. (2002). P. 369–379.

Структура и электронно-дырочные центры нанодисперсных оксидциркониевых материалов

В. П. Лютоев[1], Ю. И. Рябков[2], С. С. Шевчук[1], Б. А. Макеев[1], С. А. Попова[2], О. С. Головатая[3]

[1] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*
[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *ryabkov-yi@chemi.komisc.ru*
[3] Сыктывкарский Государственный университет, Сыктывкар

Материалы на основе оксида циркония находят широкое применение в качестве основы электронных компонентов, высокопрочных керамик бытового, медицинского и промышленного применения, каталитических матриц и др. Стабильные фазы оксида циркония представлены моноклинной (α-ZrO_2, $P2_1/c$) и тетрагональной (β-ZrO_2, $P4_2/nmc$) фазами. Природная моноклинная разновидность оксида циркония известна как бадделеит – типичный минерал магнетит-пироксеновых и магнетит-форстерит-апатитовых пород и карбонатитов, встречается в скарнах и гидротермальных жилах, связанных со щелочными породами. При нормальных условиях оксид циркония может также стабилизироваться в метастабильной кубической фазе со структурой флюорита (γ-ZrO_2, $Fm3m$) за счет внедрения в решетку вакансий кислорода, компенсирующих изовалентные замещения Zr^{4+} на двух или трехвалентные ионы: $Zr_{1-x}Me^{2+}{}_xO_{2-x}$ или $Zr_{1-2x}Me^{3+}{}_{2x}O_{2-x}$. [7]. Кристаллы кубического оксида циркония, стабилизированного ионами Y^{3+}, известны как фианит, синтетический материал для имитации алмаза. Природная разность кубического оксида циркония, тажеранит $Zr_{0.60}Ca_{0.20}Ti_{0.17}O_{1.75}$, была обнаружена в 1966 г. А. А. Коневым в породах тажеранского интрузивного массива, расположенного на западном берегу озера Байкал. Немногочисленные месторождения тажеранита находятся так же в Мексике, Швеции и на юго-востоке Бразилии.

Минеральные матрицы на основе оксида циркония обладают высокой термической стойкостью ($t_{пл}$ = 2780 °C), химически инертны, обладают уникальной механической прочностью и могут служить контейнерами радиоактивных отходов [7]. Изучение механизмов радиационных повреждений в природных оксидах циркония представляют интерес также для вопросов датировки геологических событий. Целью работы было изучение влияние параметров синтеза дисперсных оксидциркониевых материалов, на фазовый состав, его радиационную чувствительность формирования электронно-дырочных центров.

Образцы диоксида циркония был получен по многостадийной методике через образование золя гидратированного оксида при взаимодействии водного раствора аммиака (25 %) с $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при комнатной температуре и pH = 8: $ZrOCl_2 + NH_4OH + (n\text{-}1)H_2O \rightarrow ZrO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 2NH_4Cl$. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. После сушки при температуре 120 °C в течение 24 ч был получен аморфный оксид: $ZrO_2 \cdot nH_2O$ –120 °C $\rightarrow ZrO_2 + nH_2O$ В целях повышения активности поверхности зерен [4, 5] полученный оксид циркония затем был подвергнут сульфатизации в растворе сульфата аммония с концентрацией 0.38–0.53 М. Продукт реакции после этого прокаливали при температуре в интервале 450–550 °C для разложения сульфата аммония и кристаллизации продуктов.

Полученные образцы оксида циркония SZ-5, SZ-7 и SZ-9, а также образец сравнения из керамики иттрий-стабилизированного кубического оксида циркония (ZrO_2:Y) были изучены методами рентгенофлюоресцентного анализа (РФА, Horiba MESA 500), сканирующей электронной микроскопии (VEGA TESCAN), рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-6000, CuK_α), инфракрасной спектроскопии (ИКС, Фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР, RadioPAN SE/X-2547).

Образец керамики оксида циркония (ZrO_2:Y) имел зернистую структуру (рис. 1). Зерна выполнены кристаллитами размером 0.5–1 мкм. В полученных образцах оксида циркония кристаллозернистая структура при доступных увеличениях на электронном микроскопе не выявлена. Размер частичек порошков варьируется от 0.1 мкм до 1 мм. Видимо кристаллиты, формирующие эти частички, имеют размеры гораздо меньшие 0.1 мкм.

В составе синтезированных оксидциркониевых порошков методом РФА была установлена только примесь Hf с почти постоянной концентрацией 1.7–2.0 мас. %. Кубический оксид циркония содержал около 15 мас. % Y, в нем отмечен небольшой дефицит по кислороду. Аналогичные результаты для основной массы вещества получены методом микрозондовых определений. На основе данных РФА рассчитаны кристаллохимические формулы оксидов циркония (табл. 1). Дополнительно к названным элементам в порошке SZ-7 микрозондом выявлены отдельные зерна оксида циркония с 1.5 мас.% серы. В агрегате ZrO_2:Y обнаружены редкие включения

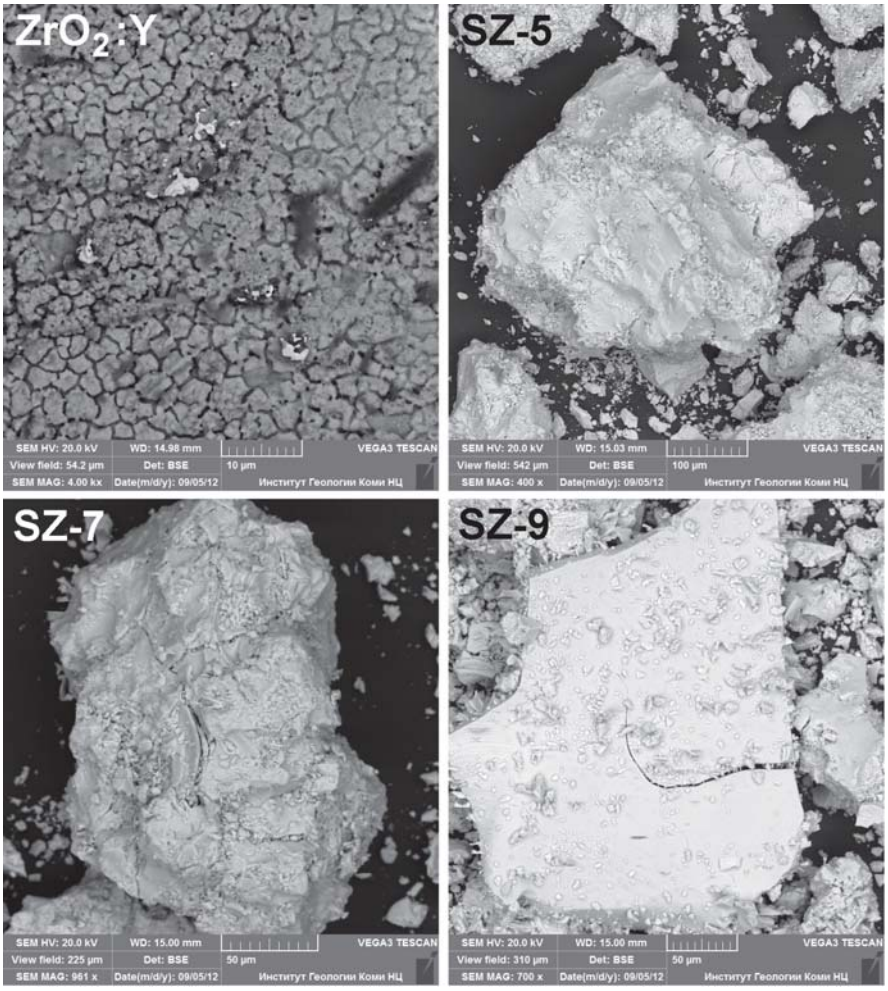


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения оксидциркониевых материалов

кремнезема и магнезиальных силикатов, которые, возможно, являются технологическими продуктами термического распада хризотила в форстерит и энстатит.

По данным рентгеновской дифракции, синтезированные порошки представлены тетрагональной и моноклинной фазами оксида циркония (табл. 1). Образец оксида ZrO_2:Y продемонстрировал узкие рефлексы, соответствующие кубической флюоритовой структуре Fm3m (рис. 2). Аналогичный, но неоднородно уширенный набор рефлексов, был зарегистрирован у обр. SZ-5. В их уширение, очевидно, наряду с низкой степенью кристалличности материала вносит вклад тетрагональное искажение решетки, приводящее к неразрешенному расщеплению рефлексов с $2\theta > 30$ °. Отмечается также слабый рефлекс $2\theta = 43.1$ (d/n = 2.10 Е), соответствующий отражению 102 тетрагональной решетки. В образце SZ-7 наряду с тетрагональной фазой присутствует моноклинная. Судя по соотношению интенсивности рефлексов, оксид приблизительно в равных долях представлен тетрагональной и моноклинной фазами. Дифрактограмма образца SZ-9 соответствует моноклинной фазе с примесью 20 % тетрагональной фазы.

Известно [2], что термическая активация аморфного оксида циркония при температуре 500 °С приводит к формированию преимущественно тетрагональной модификации β-ZrO_2, а при повышении температуры до 600 °С устойчивой становится его моноклинная модификация α-ZrO_2. Кубическая модификация формируется при температурах выше 2300 °С, либо стабилизируется при низких температурах за счет вакансий в анионной подрешетке, создаваемых рядом известных добавок таких, как Y_2O_3, CaO, MgO, др. [3]. Смещение фазового состава от тетрагонального оксида обр. SZ-5 к смешанному тетрагонально-моноклинному в обр. SZ-7 и в основном моноклинному в обр. SZ-9 соответствует в нашем случае повышению температуры прокалки аморфного оксида от 450 до 550 °С.

В ИК-спектрах поглощения области характеристических частот колебаний кристаллических решеток минералов (2000–400 $см^{-1}$) у оксидциркониевых материалов была зарегистрирована сложная полоса поглощения в области 800–400 $см^{-1}$, ряд малоинтенсивных полос в диапазоне 1500–800 $см^{-1}$ и полоса на 1630 $см^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям адсорбированных препаратом молекул воды. Основная полоса поглощения у разных

Таблица 1

Кристаллохимические характеристики оксидциркониевых порошков

Образец	Содержание фазы (%) и параметры решетки (Å)			Кристаллохимическая формула, РФА
	Кубическая	Тетрагональная	Моноклинная	
ZrO_2:Y	**100 %** *a* = 5.139(2)	Не обн.	Не обн.	$Zr_{0.838}Y_{0.162}O_{1.92}$
SZ-5	Не обн.	**100 %** *a* = 3.59(1) *c* = 5.16(1)	Не обн.	$Zr_{0.986}Hf_{0.014}O_2$
SZ-7	Не обн.	**50 %** *a* = 3.59(1) *c* = 5.16(1)	**50 %** *a* = 5.10(7) *b* = 5.18(2) *c* = 5.30(5) β = 98.5(7) °	$Zr_{0.986}Hf_{0.014}O_2$
SZ-9	Не обн.	**20 %** *a* = 3.59(1) *c* = 5.16(1)	**80 %** *a* = 5.12(2) *b* = 5.18(3) *c* = 5.29(5) β = 99.5(7) °	$Zr_{0.988}Hf_{0.012}O_2$
Литературные данные [8]				
γ-ZrO_2, Fm3m	*a*=5.0858(1)	–	–	$Zr_{0.875}Mg_{0.125}O_{1.975}$
β-ZrO_2, $P4_2/nmc$	–	*a* = 3.6055(1) *b* = 5.1797(2)	–	$Zr_{0.937}Y_{0.065}O_{1.968}$
α-ZrO_2, $P2_1/c$	–	–	*a* = 5.1505(1) *b* = 5.2116(1) *c* = 5.3173(1) β = 99.23(7) °	ZrO_2

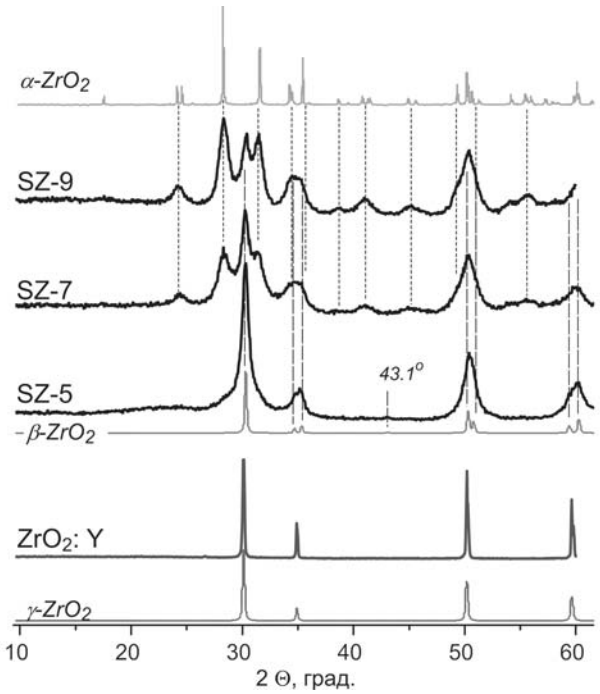


Рис. 2. Дифрактограммы оксида циркония в сравнении с рассчитанными на основе структурных данных [8] для кристаллических фаз g-ZrO_2 с кубической Fm3m, b-ZrO_2 с тетрагональной $P4_2/nmc$ и a-ZrO_2 с моноклинной $P2_1/c$ решетками

образцов имеет, по крайней мере, четырех компонентную структуру различной степени разрешенности, постепенно возрастающей от кубической и тетрагональной фаз оксида циркония в моноклинной. Положение компонентов остается при этом приблизительно неизменным: 740, 580, 510 и 440 $см^{-1}$. Согласно [9] полосы ИК-поглощения в диапазоне 750–500 $см^{-1}$ относятся к внутренним колебаниям молекул ZrO_2 в элементарной ячейке, а полосы при меньших частотах — к внешним колебаниям. В спектре ИК-поглощения хорошо окристаллизованного a-ZrO_2 было зарегистрировано шесть полос внутренних колебаний поглощения с максимумами на 748, 648, 622, 566, 535, 514 $см^{-1}$ (рис. 4, [9]). Низкая разрешенность данных полос поглощения в спектрах наших образцов свидетельствует о низкой степени кристалличности материала, что находится в соответствии с рентгеновскими данными.

Малоинтенсивные полосы поглощения оксидов в диапазоне 1500–800 $см^{-1}$ могут быть отнесены к примесным фазам или локальным модам колебаний примесных молекул. Так широкая полоса в области 1400 $см^{-1}$ и узкая линия 878 $см^{-1}$, отмеченные в ИК-спектрах обр. SZ-9 и SZ-7, соответствуют частотам характеристических колебаний карбонатной группировки CO_3. Сложная полоса в интервале 980–1300 $см^{-1}$, по всей видимости, относится к валентным колебаниям SO_4-группы, фиксированным поверхностью оксида. Максимальная интенсивность этой полосы характерна для обр. SZ-7, в котором наличие серы подтверждено микрозондовыми анализами. В спектре кубического оксида ZrO_2:Y дополнительные слабые полосы поглощения 1096, 900 и 843 $см^{-1}$ связаны с малыми примесями силикатов и кремнезема.

Спектры ЭПР в области свободных радикалов были получены при 300 и 77 K для исходных препа-

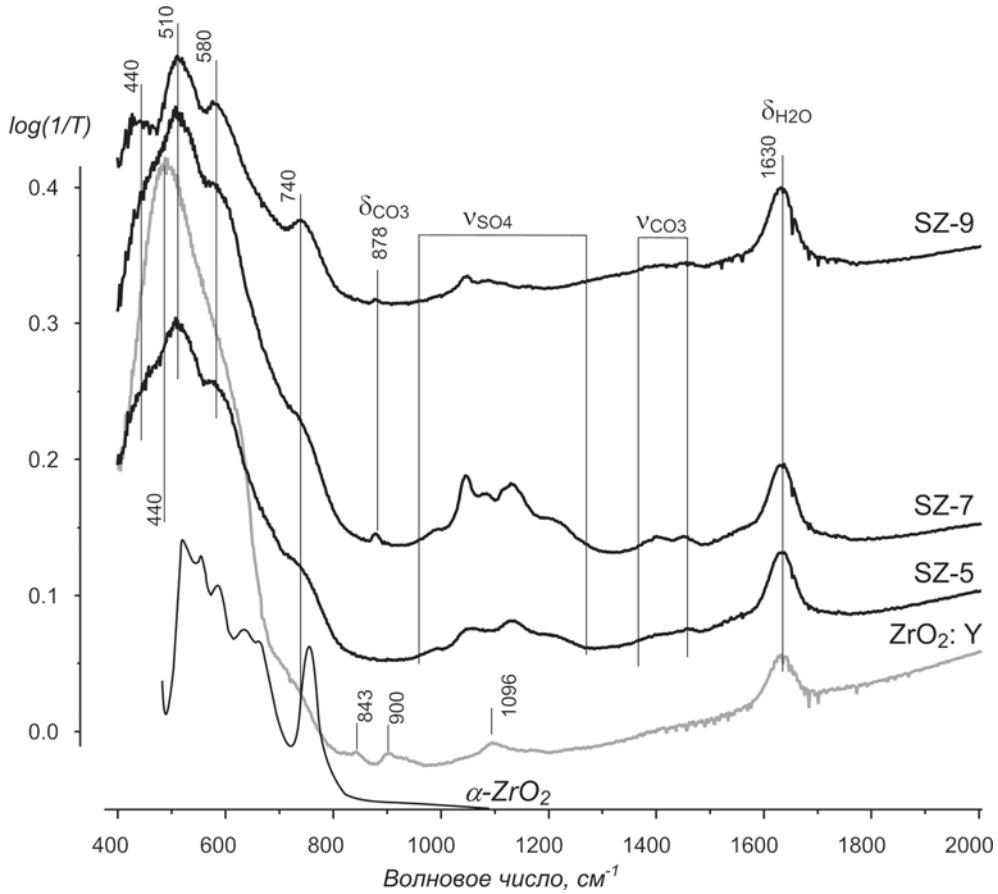


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения образцов оксида циркония. Таблетки KBr с навеской препарата 1:1000. Для сравнения приведен спектр a-ZrO2 из статьи [9]

ратов, сразу после их 27 часовой экспозиции рентгеновским излучением (УРС 1.0, 55 кВ, 12 мА, Fe-антикатод), после четырехмесячной выдержки при комнатной температуре и после прогрессирующего отжига в течение 30 мин при 300, 900 и 1050 °С. Часть экспериментальной серии спектров ЭПР представлена на рис. 4.

В спектрах ЭПР исходных препаратов SZ-5, SZ-7 и SZ-9 зарегистрированы линии аксиальной формы с $g_\perp = 1.977$ и $g_\parallel = 1.956$, в спектре кубического ZrO_2:Y они не обнаружены (рис. 4). Аналогичные линии обнаружены в различных дисперсных материалах на основе оксида кремния, и приписываются приповерхностным ионам циркония, захватившим электрон – Zr^{3+} [11]. Облучение синтезированных порошков оксида циркония рентгеновскими лучами привело к снижению интенсивности линий Zr^{3+}. Интересно, что облучение кубического оксида ZrO_2:Y наводит в спектре ЭПР почти симметричную линию с g = 1.96 и ΔB = 3.7 мТ, вероятно, также относящейся к ионам Zr^{3+} в дефектных позициях объема кристаллических зерен [7].

Прокалка синтезированных образцов начиная с температуры 300 °С приводит к восстановлению спектра Zr^{3+} и дальнейшему увеличению его интенсивности, а для кубического оксида ZrO_2:Y – наоборот, к быстрому отжигу Zr^{3+}-центров (рис. 4, табл. 2). Значения g-факторов и форма термически активированных Zr^{3+}-центров при этом незначительно изменяется, что возможно связано с терми-

Таблица 2

Изменение концентрации Zr^{3+}-центров при радиационно-термической обработке оксида циркония

Образец	Фазы ZrO_2	Концентрация Zr^{3+}-центров, 10^{16} спин/г				
		Исходный	После облучения	После отжига		
				300 °С	900 °С	1100 °С
SZ-5	β-ZrO_2	2.1	0.7	1.1	5.4	8.8
SZ-7	0.5β-ZrO_2+0.5α-ZrO_2	1.8	0.8	2.1	8.8	7.5
SZ-9	0.8α-ZrO_2+0.2β-ZrO_2	1.3	1.0	2.3	4.9	5.7
ZrO_2:Y	γ-ZrO_2	Не обн.	3.8	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Примечание. t — тетрагональная, m — моноклинная, c — кубическая фазы оксида. Концентрация определена методом двойного интегрирования спектра образца и стандарта количества спинов (ДФПГ).

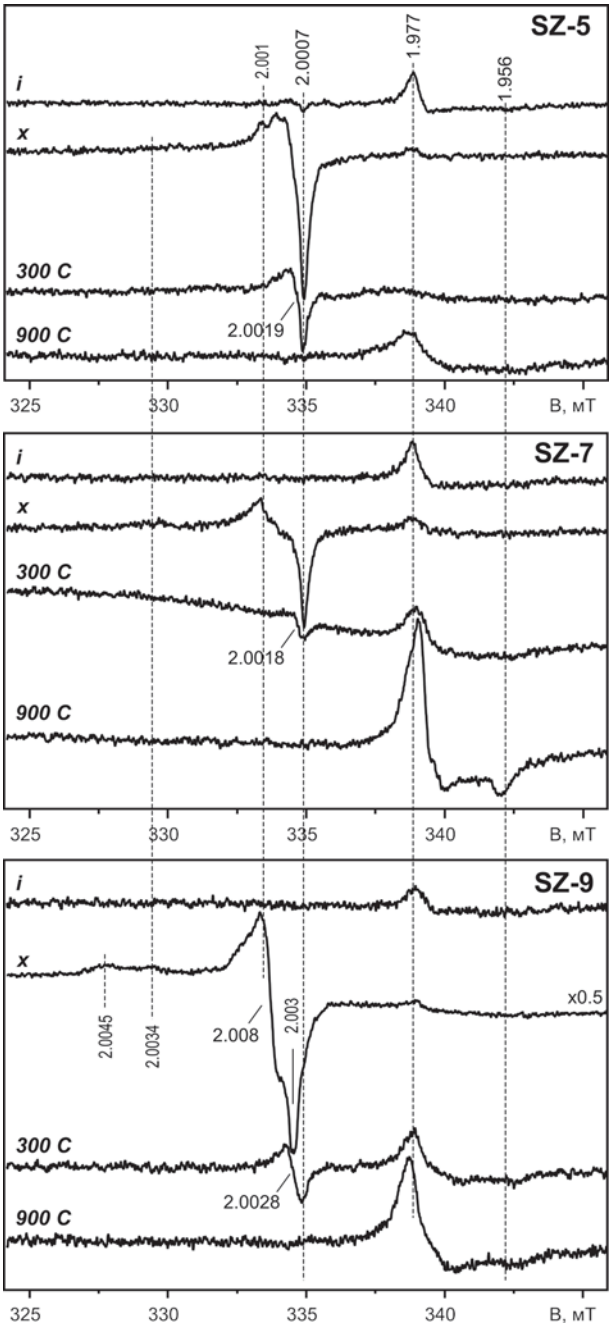


Рис. 4. Спектры ЭПР синтезированных высокодисперсных оксициркониевых порошков SZ-5, SZ-7 и ZrO_2:Nd: i — исходный препарат; x – после рентгеновского облучения в течение 27 ч; 300 °C и 900 °C — после четырехмесячной выдержки при комнатной температуре и получасовой прокалке. Спектры записаны при 300 K, приведены к одинаковым усилению и значению СВЧ — 9378 МГц

ческой трансформацией структуры оксида и его поверхности.

Понижение интенсивности линии Zr^{3+} в спектрах ЭПР после облучения синтезированных оксидциркониевых порошков сопровождается появлением сложной интенсивной линии с g = 2.00. После длительной выдержки образцов при комнатной температуре интенсивность спектра понизилась. При этом форма спектра существенно изменялась, что в основном связано с исчезновением компонента ромбической симметрии с $g_z = 2.02$, $g_y = 2.013–2.010$, $g_x = 2.0046$. Данный сигнал, вероятно, связан с радиационно-наведенным на поверхности зерен озонидным радикалом O_3^-. Такие радикалы возникают под действием ионизирующей радиации в дисперсном оксиде магния [1, 6] и объеме различных простых оксидов. В образце с тетрагональной фазой оксида циркония (SZ-5) такой сигнал при комнатной температуре образца в спектре ЭПР не прописывается, но проявляется в высокой интенсивности при понижении температуры до 77 K.

Наиболее стабильные радиационно-наведенные центры в оксидциркониевых порошках относятся к электронному типу. Они частично сохраняются даже после отжига при 300 °C. В спектре ЭПР с ними связана синглетная асимметричная линия с затянутой низкополевой частью и почти одинаковой во всех образцах величиной g-фактора в высокополевом экстремуме, равным 2.0007 (рис. 4). Значение g-фактора в центре сигнала изменяется в диапазоне от 2.0018 для тетрагонального оксида SZ-5 до 2.0028 для преимущественно моноклинного оксида (SZ-9). Следы этих линий присутствуют в спектре исходного препарата SZ-5, записанного при 300 K, а после облучения рентгеновскими лучами становятся наиболее интенсивными в спектре этого образца. По своим параметрам данный дефект близок к F-центрам (т. е. электронам, захваченным вакансией кислорода), изученным в нанопорошках ZrO_2 [4].

Стабильные дырочные центры наиболее четко проявлены в спектре ЭПР преимущественно моноклинного оксида SZ-9: $g_z = 2.045$ и 2.034, $g_y = 2.008$, $g_x = 2.003$. Наименьшая интенсивность данных линий отмечена в тетрагональном оксиде SZ-5. Центры описываются моделью пероксидного радикала O_2^-–Me^{4+} на адсорбированной поверхностным четырехвалентным ионом Me^{4+} молекуле кислорода. Согласно данным [10], меньшее значения $g_z = 2.003$ характерно для центров O_2^-–Zr^{4+} моноклинной фазы оксида циркония, а большее (2.004) – для таких же центров в тетрагональной фазе. В нашем случае ситуация обратная. В спектре преимущественно моноклинной фазы компонент с $g_z = 2.045$ имеет большую интенсивность, чем компонент с $g_z = 2.034$. В спектрах препаратов с меньшим содержанием моноклинной фазы и с чисто тетрагональной фазой присутствуют только низкоинтенсивные линии с $g_z = 2.033$ (SZ-7) и 2.031 (SZ-5). В кубическом оксиде ZrO_2:Y радиационно-наведенные парамагнитные F- и O_2^- -центры нами не обнаружены.

Таким образом, варьирование температурно-временного режима сушки и прокалки образцов привело к различным соотношениям моноклинной и тетрагональной фаз в оксидцикониевых порош-

ках, что отражается на характеристиках и концентрационных соотношениях электронно-дырочных центров, а наноразмерность частиц порошков способствует формированию высоких концентраций различных поверхностных парамагнитных центров. Влияние сульфатизации на структуру матрицы и состав электронно-дырочных центров не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН №12-М-235-2063.

Литература

1. *Лютоев В. П.* Фотоиндуцированная перезарядка примесных ионов в ультрадисперсном оксиде магния // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2012. Вып. 1(9). С. 65–72.

2. Руководство по неорганическому синтезу / *Под ред. Г. Брауэра.* М.:Мир, 1985. Т. 4. С.1464.

3. Химическая энциклопедия. М.:БРЭ, 1998. Т. 5. С. 387.

4. *Bobricheva I. V., Stavitsky I. A., Kotsarenko N. S., Shmachkova V. P., Kochubey D. I.* ESR study of paramagnetic sites in sulfated zirconia // Catalysis Letters, 1998. V. 56. P. 23–27.

5. *Bedilo A. F., Volodin A. M.* Unusual manifestation of benzene radical cations in ESR spectra on sulfated zirconia // Journal of Molecular Catalysis, 2000. V. 158. P. 405–408.

6. *Chiesa M., Paganini M. C., Giamello E.* EPR of Charge Carries Stabilized at the Surface of Metal Oxides // Applied Magnetic Resonance, 2010, V. 37. P. 605–618.

7. *Costantini J.-M., Beuneu F., Grynszpan R. I. Trautmann C.* Paramagnetic centers induced in cubic zirconia by 2.5-MeV electron and 2.6-GeV uranium ion radiations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002. V. B191. P. 616–621.

8. *Howard C. J., Hill R. J., Reichert B. E.* Structures of the ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction // Acta Crystallographica, 1988. V. B44. P. 116–120.

9. *Maczka M., Lutz E. T. G., Verbeek H. J., Oskam K., Meijerink A., Hanuza J., Stuivinga M.* Spectroscopic studies of dynamically compacted ZrO_2 // Journal of Physics znd Chemistry of Solids, 1999. V. 60. P. 1909–1914.

10. *Martinez-Arias A., Femandez-Garsia M., Belver C., Conesa J. C., Soria J.* EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr–Ce (1:1) moxed samples // Catalysis Letters, 2000. V. 65. P. 197–204.

11. *Punnoose A., Seehra M. S.* ESR observation of W^{5+} и Zr^{3+} states in Pt/WOx/ZrO_2 catalists // Catalysis Letters, 2002. V. 78. P. 157–160.

Экспериментальное моделирование отложения золота в рудных телах Покровского месторождения

Н. С. Остапенко, О. Н. Нерода, С. И. Бородавкин

ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *ostapenko_ns@mail.ru*

Покровское малоглубинное золото-серебряное месторождение Приамурья размещается в северной части Амурского микроконтинента на западном фланге Улунгинской вулкано-тектонической системы (ВТС). Его геологическое строение, по результатам разведки, и взгляды исследователей на генезис подробно изложены в работах [1, 3]. Последующими комплексными исследованиями месторождения в процессе его отработки установлены, либо уточнены, некоторые важные в генетическом и практическом плане обстоятельства [2].

1. Месторождение сформировалось в гранитоидах цоколя ВТС вблизи жерла вулкана в положительной структуре под экраном вулканитов (рис. 1). Для западного фланга месторождения дополнительным экраном являлись гранитоиды останца юго-восточного купола Сергеевского массива, консолидированные слабопроницаемыми для флюидов пологозалегающими дайками гранит-порфиров [2].

2. Рудовмещающим является узкий в разрезе пологий клиновидный блок гранитоидов, расположенный между экранами и силлом дацитов [2, 3].

3. Убогосульфидное золото-серебряное оруденение связано с кварцевыми жилами и жильно-прожилковыми зонами [1, 3], среди которых резко доминируют крутозалегающие [2].

4. Главной рудоконтролирующей структурой месторождения являлся силл дацита [1, 3]. Все пять разведанных промышленных тела на участках Покровка I и III месторождения располагаются в висячем крыле силла и, с учетом предрудных метасоматитов (аргиллизиты и окварцованные породы), увязываются в единую пологую залежь. Ниже силла кварцевых тел не обнаружено, а золотоносность пород здесь близка к фоновой.

5. Пологозалегающий силл имеет большие площадные размеры (2.5×1.5 км), переменную мощность (1–65 м), волнистую поверхность (с локальными её прогибами и поднятиями) и два доминирующих валообразных поднятия (рис. 1).

По результатам разведки, промышленное оруденение тяготеет к склонам валообразных поднятий

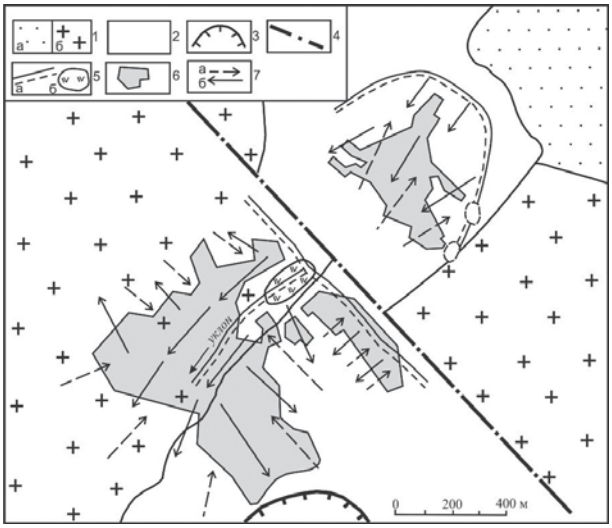


Рис. 1. Схема геологического строения покровского месторождения, размещения рудных тел и предполагаемой конвекции флюидов в связи с поднятиями поверхности силла дацита.
1 — терригенные породы J_3 (а) и прорывающие их гранитоиды K_1(б); 2 — остаточные вулканиты экрана; 3 — жерловина вулкана; 4 — Сергеевский разлом; 5 — оси гребневидных поднятий силла дацита (а) и выход его на поверхность (б); 6 — контуры промышленных золоторудных тел; 7 — предполагаемые направления движения флюидов в центрах их конвекции: приток охлажденных флюидов (а) и отток флюидов, нагретых силлом дацита (б)

(рис. 1). Большее количество жильных тел вскрыто скважинами над прогибами поверхности силла, нежели над поднятиями. Исходя из этого, мы предполагаем, что силл являлся не только рудоконтролирующей структурой, но и выполнял рудоформирующую роль [2]. Внедрившись в уже сформировавшуюся экранированную рудообразующую гидротермальную систему (ЭРГС), силл (расплав) оказал тепловое воздействие на накопившийся в ней поровотрещинный магматогенный флюид, стимулировал его конвективную динамику, появление градиентных зон по температуре, плотности и давлению флюида и неравномерное в объеме месторождения минералоотложение, в том числе концентрацию в рудах золота, в большей мере над прогибами силла [2]. Для обоснования этой рабочей гипотезы нами было запланировано экспериментальное моделирование вероятных следствий теплового воздействия силла на ЭРГС.

Для этого была сконструирована установка и на ней проведен первый этап экспериментальных исследований. Их задачей являлось выяснение принципиальной возможности стягивания флюида с периферии ЭРГС к ее центру и причин различия в концентрации жильных тел и золота в рудах над поднятиями и прогибами поверхности силла. Приняты следующие условия эксперимента: одинаковая мощность силла на всей площади; наличие прогибов и поднятий его поверхности; наличие доминирующего поднятия. Установка состоит из двух удобных для наблюдения тепловой конвекции жидкости прозрачных совмещаемых сосудов из оргстекла. Внутренний сосуд-1 предназначен для воспроизведения конвекции над моделью силла или его фрагмента, выполненной из медной пластины и, одновременно, являющейся дном сосуда-1. Сосуд-2 является водным нагревателем модели силла. Эксперименты проводились при начальном перепаде температур воды в сосудах 10-70є. Визуализация тепловых потоков жидкости осуществлялась точечным введением красителя ($KMnO_4$), а контроль температуры – ртутным и электронным термометрами.

Перед началом эксперимента в сосуд-1 заливалась вода комнатной температуры, и он помещался в пустой внешний сосуд-2. После стабилизации состояния этой жидкости и помещения в намеченную точку (А, В или С на рис. 2) кристаллов красителя, в сосуд-2 заливалась горячая вода для создания начального перепада температур и инициации конвекции. Результаты основных экспериментов приведены на рис. 2.

Над гребневидным поднятием поверхности нагретого тела модели (рис. 2, а) возникает вертикальный поток жидкости. Остывая в верхней части, он раздваивается, опускается по периферии поднятия (вследствие увеличения плотности остывающей жидкости) и снова поднимаясь, включается в общий водоворот с формированием поперечной градиентной зоны по температуре (с максимумом над осевой частью поднятия) и плотности.

Над прогибом поверхности силла (рис. 2, б) вследствие возникновения аналогичных описанным восходящих потоков по его периферии формируются две конвективные ячейки. Подогретая жидкость со дна поднимается вдоль наклонных поверхностей прогиба модели силла и включается в два периферических восходящих потока. Затем несколько охлажденная жидкость опускается к средней части прогиба, включаясь в рециклинг.

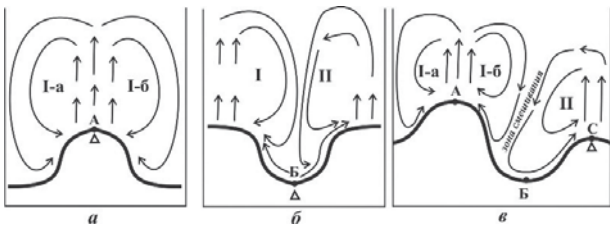


Рис. 2. Схема наблюдаемого в сосуде-1 движения нагревшейся воды (стрелки) над моделями поднятия (а), прогиба (б) и двух поднятий А и С, разделенных прогибом поверхности силла (в). Формы поверхности модельных фрагментов силла показаны жирной линией. Треугольниками обозначены места размещения кристаллов красителя для визуализации потоков в разных экспериментах. Конвективные ячейки I и II и их ветви (I-а и I-б)

Над «волнистым» профилем силла (2-в) с прогибом и двумя соседствующими поднятиями разной величины, формируются две конвективные ячейки (по одной над каждым «поднятием»). Различие высот гребней создает асимметрию — над прогибом формируется зона смешивания опускающихся потоков обеих ячеек, наклоненная в сторону доминирующего поднятия. В результате этого наблюдается постепенное перемещение (перекачка) части жидкости с периферии системы к главному поднятию. Это заметно по постепенному увеличению интенсивности окраски жидкости в ячейке I-б при нахождении кристалла $KMnO_4$ в точке С.

Общие выводы. Результаты проведенных экспериментов подтверждают высокую вероятность следующих следствий внедрения расплава силла в сформировавшуюся ЭРГС Покровского месторождения.

1. Над всеми поднятиями неровной поверхности силла, как и на его модели, возникала конвекция флюида, а по периферии поднятий и, особенно, над прогнутыми участками его поверхности формировались зоны понижения температур. В связи с этим на участках снижения температур флюида создавались благоприятные условия для пересыщения растворов металлами (снижения растворимости комплексов рудных элементов) и для минералоотложения в полостях и трещинных зонах.

2. Установленное на модели «стягивание» флюидов с периферии гидротермальной системы к ее центральной части и вовлечение их в конвективную динамику над доминирующим поднятием может быть использовано для объяснения наблюдаемого на Покровском месторождении сосредоточения промышленных залежей (тел) на склонах двух основных поднятий силла (рис. 1) и бедности золотом кварцевых тел дальней периферии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ДВО РАН (проект 12-III-А-08-183).

Литература

1. *Власов Н. Г., Дмитренко В. О., Капанин В. П. и др.* Приамурская золоторудная провинция // Золоторудные месторождения России. Отв. ред. Константинов М. М. Москва. 2010. С. 187—212.

2. *Остапенко Н. С., Нерода О. Н.* К обоснованию рудоформирующей роли силла дацита на Покровском золоторудном месторождении // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2012. С.117—120.

3. *Хомич В. Г., Борискина Н. Г.* Инъективные структуры и золото-серебряное оруденение Покровского рудного поля (Приамурье) // Геология рудн. месторождений. 2003. Т. 45. № 1. С. 24—42.

АСМ-исследование морфолого-кинетических следствий локальных механических воздействий на рост и растворение кристаллов

Н. Н. Пискунова, А. М. Асхабов

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

Растущие или растворяющиеся в реальной кристаллообразующей системе индивиды часто подвергаются механическому воздействию, свидетельства которого — царапины и трещины, а точнее инициированные ими дефекты и последующее «лечение» в виде регенерационных поверхностей и анатомических особенностей строения, обнаруживает и изучает исследователь. С появлением новых методов стало возможно экспериментально моделировать подобные процессы и детально наблюдать отклик растущего кристалла в ответ на воздействие на его поверхность.

Целью настоящей работы было изучение с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) эволюции растущего или растворяющегося кристалла, в области специально нанесенной на его поверхность царапины. В качестве модельных объектов мы использовали кристаллы диоксидина (гидроксиметилхиноксилиндиоксид, $C_{10}H_{10}N_2O_4$).

Методика экспериментов сводилась к следующему. В контактном режиме зонд AFM давит на поверхность с силой 10^{-9}Н. В рабочем режиме, при включенной обратной связи эта сила взаимодействия поддерживается постоянной и игла-зонд физически не касается поверхности. Когда сканирование не идет и обратная связь отключена, зонд, тем не менее, можно специально перемещать по поверхности с целью механического воздействия на скульптурные элементы поверхности, в частности, на располагающиеся на пути зонда высокие ступени. При этом даже кратковременное воздействие подобного рода способно инициировать возникновение видимой царапины и напряженной области вокруг нее. Сила трения зонда и образца во влажной среде равна силе нагрузки в степени 2/3 [1]. Возникающие из-за давления зонда локальные напряжения релаксируются созданием дефектов. В недосыщенном растворе на дефектах начинается усиленное растворе-

ние, в пересыщенном происходит ускорение роста в области повреждения. Кроме этого, влияние такого контакта имеет важные кристаллогенетические (морфологические и кинетические) последствия и ощутимо спустя даже длительное время.

Так в одном из экспериментов на поверхности кристалла в недосыщенном растворе, перемещением зонда против часовой стрелки была начерчена буква «О». Слева зонд двигался по ходу движения ступеней на поверхности, и его воздействие не оставило следов. Справа зонд двигался против хода ступеней, цепляясь за них, и в результате правая половина буквы «О» хорошо видна (рис. 1). Быстрое растворение в этом месте привело к образованию «царапины» шириной до половины микрометра (тогда как радиус закругления кончика зонда составляет 5—10 нм). Почти два часа наблюдений показали, что происходит интенсивное растворение поверхности именно в области царапины, почти не затрагивая поверхность кристалла вокруг нее.

Статистические расчеты показывают, что до середины эксперимента происходило укрупнение растворяющихся ступеней, а затем они стали расщепляться на более тонкие. Средняя шероховатость поверхности немонотонно изменяется, в целом возрастая к концу эксперимента. При этом наблюдается анизотропия скоростей растворения, связанная с одной из осей второго порядка, вдоль которой и вытягиваются ямки с течением времени.

Следующий эксперимент был проведен в условиях роста кристаллов. Наблюдался процесс регенерации нарушенной в результате механического воздействия поверхности. С помощью зонда АСМ по двум сторонам от вершины спирального дислокационного холмика на грани (100), были прочерчены две параллельные борозды, каждая длиной 5 мкм и шириной 1 мкм. Ростовые ступени данного холмика имеют высоту около 8 Е , что соответствует параметру *a* элементарной ячейки. На изображениях (рис. 2) видно, как быстро с обеих сторон залечиваются нарушенные участки. Скорость зарастания ступеней, составляющих царапину до 1.7 нм/с, тогда как окружающие ступени продолжают расти с очень малой, но непостоянной скоростью (рис. 3). В аналогичном эксперименте без механической деформации скорость таких ступеней монотонно уменьшалась в течение эксперимента. Ранее [2] было отмечено, что для макромасштаба механическое воздействие на поверхность, например укалывание, увеличивает скорость роста граней более чем вдвое. Свя-

Рис.1. Растворение поверхности диоксидина в области специально нанесенной царапины. Цифры означают порядковый номер снимка в эксперименте, промежуток времени между которыми составляет 4.5 минуты. Снимок №25 сделан спустя почти 2 часа от начала эксперимента

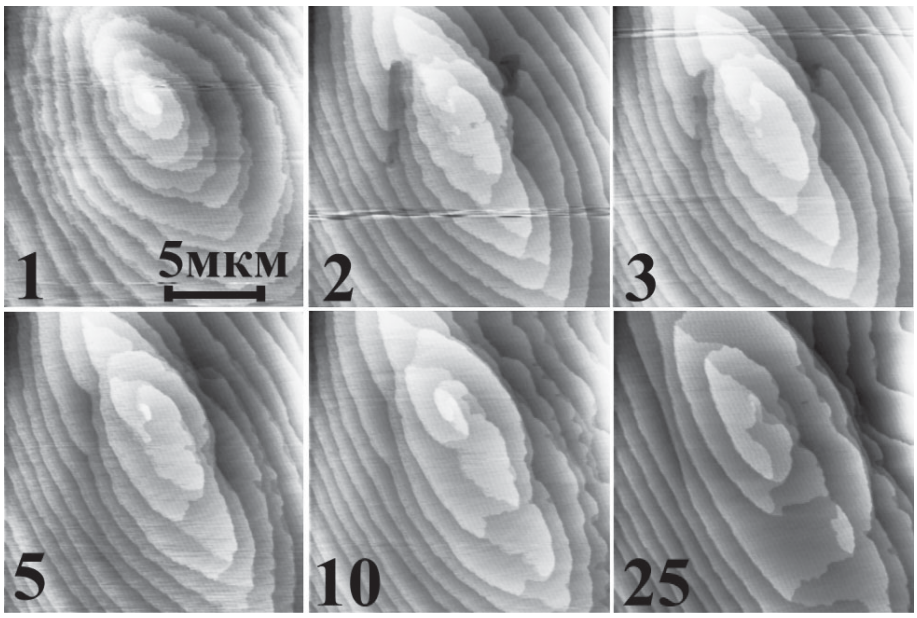


Рис. 2. Залечивание царапин, специально нанесенных на вершину дислокационного холмика на растущей поверхности диоксидина. Цифры обозначают порядковый номер снимка в эксперименте, промежуток времени между последовательными снимками 4.5 минуты

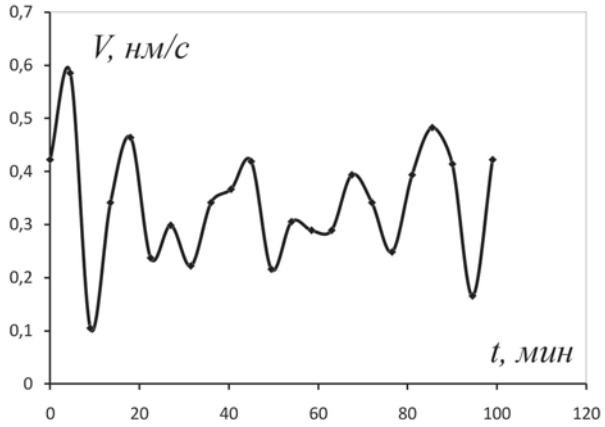


Рис. 3. Скорость продвижения ступеней на склонах холмика после механической деформации его вершины

зывалось это с возникновением на грани более мощных центров роста, чем ранее существовавшие. В данном случае никаких новых центров роста не образуется. Возможно, за кинетические следствия на наноуровне отвечают энергетические факторы или иные причины.

Наблюдения показывают, что морфологическая структура подобных холмиков роста на диоксидине весьма устойчива (рис. 4). Даже после двух-трех часов роста они сохраняют изначальные очертания, лишь несколько увеличив или уменьшив количество ступеней.

Тем более было неожиданно, что после воздействия скорость роста ступеней даже на тех участках поверхности, прямого воздействия на которые не было, начинает испытывать огромные флуктуации. В результате это приводит к потере морфологической устойчивости: уже к 45-й минуте ступени справа от вершины потеряли начальную строгость во взаимном расположении и прямолинейность, образовались крупные изгибы. Вершина холмика становится все более плоской и несимметричной. Ступени, испускаемые из самого ее центра растут со скоростью вначале 1.3 нм/с, в конце наблюдения их скорость уменьшается до 0.4 нм/с. Это, возможно, связано с приближением к состоянию равновесия. В то же время, наблюдается труднообъяснимое явление одновременного роста и растворения на соседних ступенях. Так после 50-й минуты некоторые участки на вершине холмика растут со скоростью 0.9 нм/с, а рядом расположенные заметно растворяются со скоростью до 2 нм/с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума, ОНЗ и фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1026, 12-Т-5-1022, № 12-П-5-1011, № 12-П-5-1027, НШ-1310.2012.5 и РФФИ № 11-05-00432а.

Литература

1. *Рехвиашвили С. Ш.* Некоторые вопросы термодинамики контактного взаимодействия в атомно-силовом микроскопе // Журнал технической физики М, 2000. Т. 71. Вып. 10. С. 131–134.

2. *Асхабов А. М.* Влияние механических деформаций на рост кристаллов // Труды Института геологии Коми филиала АН СССР, вып. 21. Сыктывкар. 1975. С. 3–11.

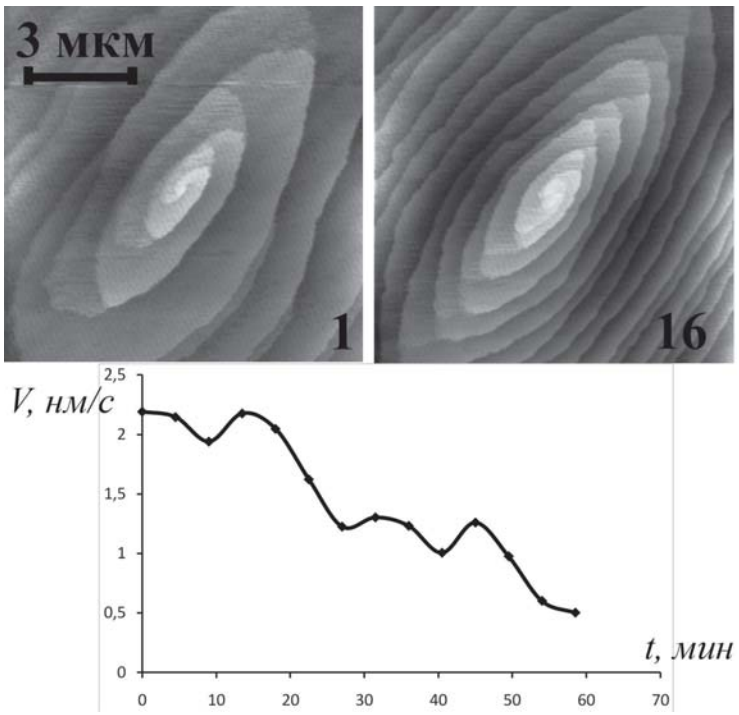


Рис. 4. Развитие обычной дислокационной спирали на диоксидине в течение часа. Внизу изменение тангенциальной скорости ступеней.

Кристаллизация куперита и платины в системах $Pt-Fe-S-H_2O$ и $Pt-Fe-S-C-H_2O$ при 400 °С, $P_{фл}$ = 1 кбар

Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов, А. В. Руслан

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток; *makarovo38@mail.ru*

Для анализа влияния углеродистого вещества (УВ) на растворимость платины и кристаллизацию Pt- содержащих фаз выполнено экспериментальное изучение систем $Pt-Fe-S-H_2O$, $Pt-S-C-H_2O$, $Pt-Fe-S-C-H_2O$ при 400 °С и 1 кбар общего давления. Опыты проводились ампульно-автоклавным методом по методике, описанной в работах [1, 2]. Анализ растворов после опытов и фракций УВ осуществляли на спектрофотометре Schimadzu AA-6800 в режиме электротермической атомизации (табл. 1). Анализ твердых фаз выполнен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-50 XVP. Микроструктура кристаллов изучена на атомном силовом микроскопе (АСМ). На внутренних стенках ампул и платиновых подложках, расположенных в нижней части ампул во всех системах наблюдалось образование черного микрокристаллического налета.

Таблица 1

Платина (lg m Pt) в водной (ВФ), растворимой органической (РФ) фракциях и нерастворимом остатке (НО) [400 °С, $P_{об/щ}$ = 1 кбар]

Система	lg m Pt		
	ВФ	РФ	НО
$Pt+S+Fe+H_2O$	–5.87±0.16	–	–
$Pt+S+C+H_2O$	–7.64±0.03	–4.30±0.10	–2.51±0.3
$Pt+S+Fe+C+H_2O$	–7.67±0.05	–4.37±0.10	–2.41±0.3
$Pt+C+H_2O$	–7.64±0.15	–4.57±0.10	–2.36± .3

Концентрация Pt в РФ и НО рассчитана на 1 кг сухого вещества.

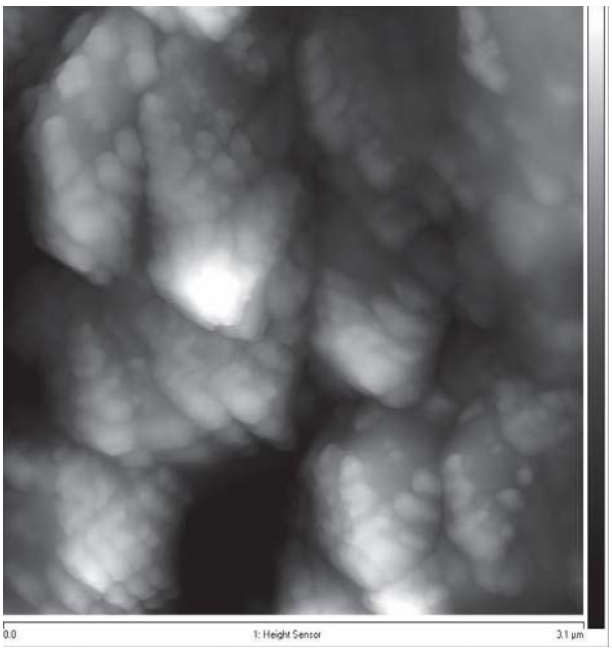


Рис. 1. Блочная микроструктура куперита (АСМ)

В системе $Pt-S-Fe-H_2O$ химический состав налета толщиной до 10 мкм определен как среднее по 5 спектрам: Pt — 51.30, S — 51.27 , Fe — 0.2 (ат. %), что отвечает стехиометрии куперита PtS. Кристаллы куперита имеют изометричную форму и размеры в пределах 1–2 мкм. На АСМ установлена блочная микроструктура (рис. 1), демонстрирующая кластерную сборку на границе твердое — флюид, что описывается в литературе как кластер-кластерная агрегация на границе сред (Смирнов, 1991).

В системе $Pt-S-C-H_2O$ формируется скрытокристаллический черный налет толщиной до 15 мкм, который имеет переменный углеродистый состав (% ат.): C — 83.09–96.0, Pt — 1.22–5.19, O — 2.25–2.41 (среднее по 30 спектрам). Небольшие включения серы в углеродистую массу составляют 0.33–1.44 % ат. На рис. 2 показано многослойное строение пленки, состоящей из слоев различного состава (табл. 2). На поверхности верхних слоев пленки, сформированной на верхних стенках ампул, на СЭМ наблюдаются скопления выпуклых червеобразных трубчатых образований (тубуленов) диаметром менее 0.01 мкм и длиной до 10 мкм (рис. 3). Характерно полное отсутствие серы в их составе и более высокое

Таблица 2

Состав различных слоев многослойной углеродистой пленки (% ат.)

Элемент	1*	2	3	4	5	6
C	85.10	94.48	93.48	89.48	90.15	90.22
O	3.37	2.72	–	2.27	2.62	1.85
S	–	0.24	0.76	–	–	–
Pt	11.48	2.86	5.76	8.25	7.23	7.94
Сумма	99.95	100.20	100.00	100.00	100.00	100.01

* — номера анализов соответствуют спектрам на рис.4.

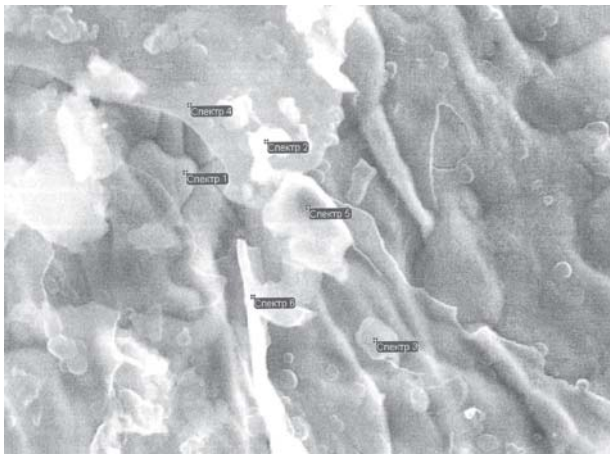


Рис. 2. Многослойное строение углеродистой пленки, бронирующей поверхность платины (СЭМ)

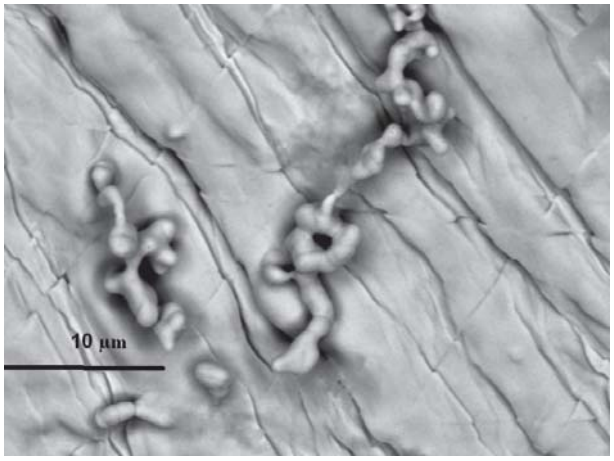


Рис. 3. Червеобразные трубчатые образования углеродистой платины на углеродистой пленке в верхней части Pt ампулы (СЭМ)

содержание Pt по сравнению с пленкой (до 26 ат.%) и меньше углерода до 76 ат.%, что исключает возможность влияния стенок Pt ампул. Судя по топологии поверхности, эти необычные выделения углеродистой платины осаждаются на пленке из раствора вслед за ее образованием.

В системе Pt-Fe-S-C-H_2O образуется пленка состава (ат. %): C-75-84, Pt-3.7-7.35, O- 2.41-18.77. Сера входит в состав отдельных темных включений до 0.25 % ат. Образование куперита не было отмечено во всех C-содержащих системах.

Анализ табл. 1 показывает, что концентрация платины в водных растворах, взаимодействующих с УВ, определяется присутствием углерода, как основного потенциал задающего компонента. В углеродистых системах присутствие серы и железа практически не сказывается на концентрации Pt в водном флюиде, которая почти на 2 порядка ниже, чем в системе без углерода [1]. Куперит в C-содержащих системах не образуется, поскольку растворение серы сопровождается ее хемосорбцией на кероген и формированием C-S молекулярных групп [2]. Осернение керогена значительно снижает концентрацию и активность S в сосуществующем растворе, о чем свидетельствует отсутствие куперита, низкое содержание S в составе углеродистой пленки и ее отсутствие в составе тубуленов. Так, на закрытом конце трубчатого протокристалла на СЭМ измерен состав (ат.%): C — 85.09, Pt — 14.91. На АСМ получен поперечный срез такого тубулена, который выявил пустоту внутри трубки. Это подтверждает его кристаллизацию из C-содержащего флюида, выделяющего газовые пузырьки внутри протокристалла при диссоциации УВ. Газовые пузырьки обильны и внутри пленки, на которой видны многочисленные поры за счет эмиссии углеродистых газов при термолизе УВ. Состав пленки и тубуленов является очевидным физическим подтверждением существования металлоорганических комплексов.

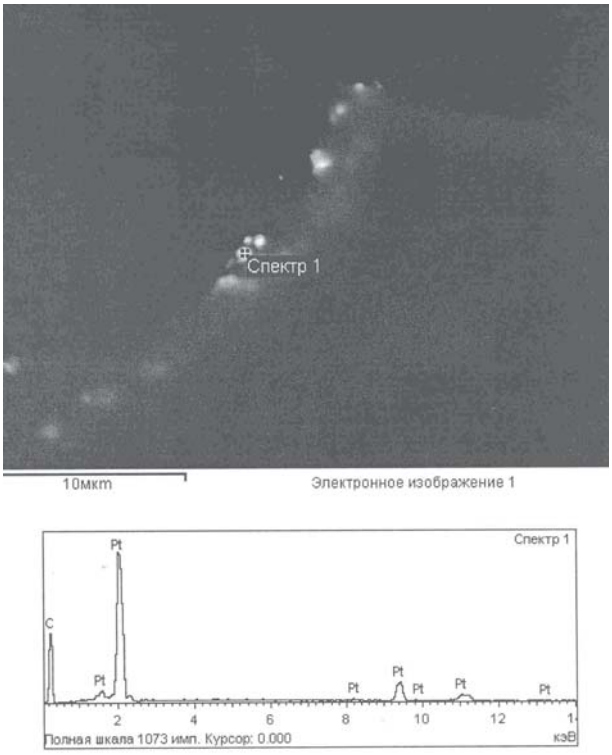


Рис. 4. Дискретные микрокристаллы платины на углеродистой пленке, бронирующей Pt подложку в нижней части ампулы (СЭМ)

На Pt подложках, расположенных в нижней части ампул в непосредственном контакте с УВ, также формируется еще более мощная (до 100 мкм) углеродистая пленка, которая включает дискретные субизометричные кристаллы металлической платины. Их размеры варьируют в диапазоне от 300 нм до 0.5 мкм (рис. 4). Образование Pt связано с генерацией фрактального кластера, возникающего на этапе превращения дисперсной газово-флюидной фазы в конденсированную на границе раздела флюид - твердое. Кристаллизация Pt на поверхности углеродистой пленки отражает ее высокую поверхностную энергию, которая позволяет углеродистой пленке захватывать и удерживать внутри нанокластеры в различном минеральном состоянии.

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН проектов 12-2-0-08-017, 12-3-А-08-154 и 12-1-0-ОНЗ-03.

Литература

1. *Плюснина Л. П., Лихойдов Г. Г., Щека Ж. А.* Поведение платины в гидротермальных условиях по результатам экспериментов // Геохимия. 2007. № 11. С. 1216–1222.

2. *Плюснина Л. П., Кузьмина Т. В., Лихойдов Г. Г.* Экспериментальное исследование влияния серы на сорбцию золота битумоидами при 200–400 °С и давлении 1 кбар // Геохимия. 2012. № 1. С. 30—37.

3. *Смирнов Б. М.* Физика фрактальных кластеров. Наука. М.,1991. 134 с.

Фазовые превращения в гематит-бёмитовом боксите под воздействием электромагнитных волн в восстановительной среде

А. Н. Пономаренко[1], А. Б. Брик[1], Н. А. Дудченко[1], В. П. Лютоев[2], В. И. Силаев[2]
[1] ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *abrik@voliacabe.com*
[2] ИГ Коми научного центра РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*

Одной из трудностей использования бокситового сырья, как в металлургии, так и в керамическом производстве является широкое распространение в соответствующих месторождениях ожелезненных типов руд. Известно, что в настоящее время отделение глинозема от железосодержащих минералов производится путем селективного выщелачивания оксида алюминия (байеровский метод), что приводит к образованию огромных скоплений так называемого красного шлама, загрязняющего окружающие территории и существенно нарушающего экологическое равновесие. Однако даже в этом, очевидно не оптимальном в современных условиях случае, речь может идти только о металлургическом использовании рядового бокситового сырья, тогда как получение дефицитной керамики с уникальными свойствами требует исходно маложелезистых бокситов [1].

С целью минимизации отходов металлургического производства и одновременно расширения сырьевой базы для получения высококачественной керамики мы предлагаем уже на стадии добычи и первичной подготовки бокситового сырья отделять железистые минералы от полезного компонента, используя метод омагничивания [2, 3] с последующей сепарацией оксидов, переведенных в сильномагнитное состояние. Предлагаемый метод основывается на полученных ранее результатах изменения магнитного состояния биогенных оксидов/оксигидроксидов железа, находящихся в тканях мозга [4]. Соответствующая процедура осуществляется в водной среде в условиях электромагнитного поля и в присутствии химического катализатора с восстановительными свойствами. Суть процесса состоит в перезарядке ионов железа в структуре минералов под влиянием внешних факторов.

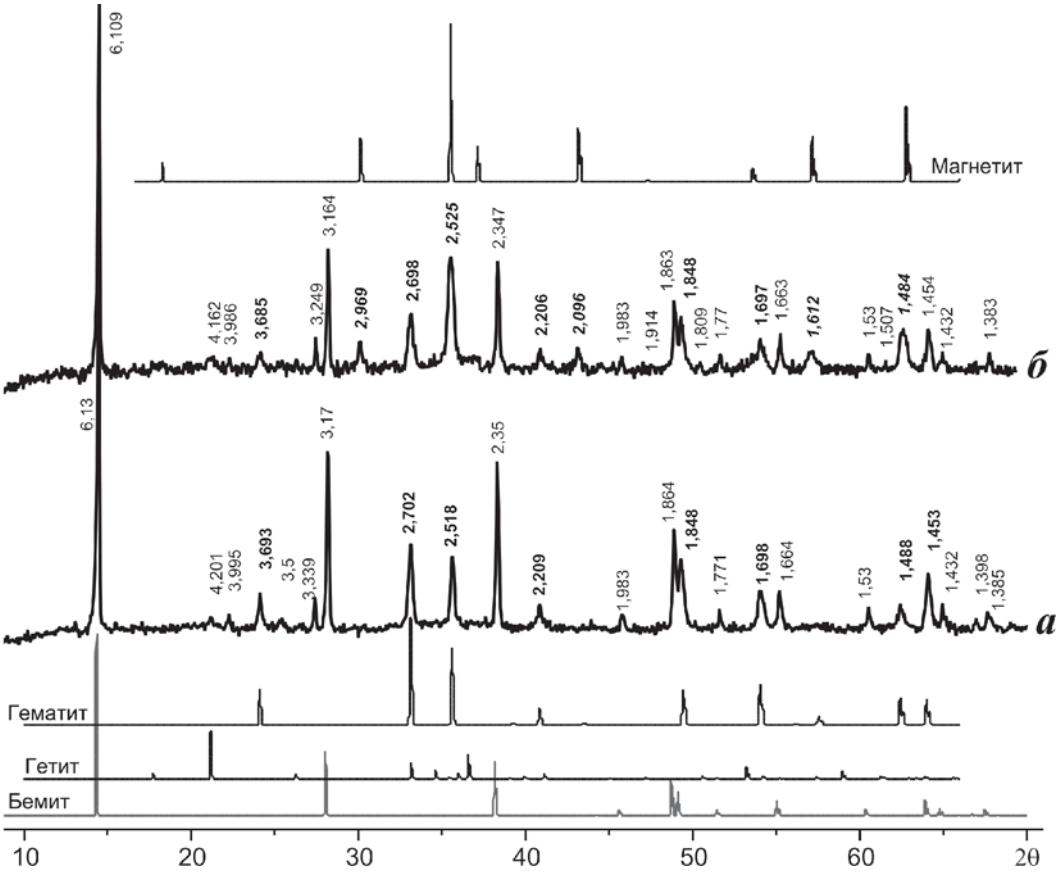


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного (а) и модифицированного (б) образцов гематит-бёмитового боксита. Для сравнения даны также эталонные рентгенограммы бёмита, гетита, гематита и магнетита

Объектом наших исследований послужили образцы гематит-бёмитовых латеритных бокситов из Вежаю-Ворыквинского месторождения на Среднем Тимане, на которое в настоящее время приходится более 8 % общероссийских запасов бокситов [5]. Бокситы имеют верхнедевонский возраст, образовались за счет верхнерифейских глинистых сланцев. Представляют собой плотную породу с теневой обломочной структурой, варьирующую по цвету от бурой до темно-бурой. Средний химический состав (мас. %): SiO_2 2.6; ZrO_2 0.2; TiO_2 4.6; Al_2O_3 59.4; Fe_2O_3 30.7; MnO 0.2; CaO 0.2; SrO 0.1. На основе этих данных с учетом результатов рентгенофазового анализа был рассчитан средний нормативно-минеральный состав (мол. %): бёмит 62.9; гематит 17.4; гётит 6.3; рутил + анатаз 2.6; рентгеноаморфный кремнезем 10.8.

В ходе экспериментов было установлено, что при воздействии на гематит-бёмитовые бокситы микроволновыми полями в водной восстановительной среде происходит существенное изменение фазового состава и магнитных характеристик. Слабомагнитные железистые минералы – гематит и гётит переходят в сильномагнитное состояние вследствие превращения в маггемит и магнетит. Важно, что этот фазовый переход происходит при низкой температуре – около 95 °С.

Согласно данным рентгеновского анализа исходный образец боксита кроме бёмита содержит гематит и небольшое количество гетита (рис. 1, а). В модифицированных образцах уменьшается количество исходного гематита (рефлексы d/n = 2.702 и 2.518 Е), но взамен появляется новообразованная фаза магнетита (рефлексы d/n = 2.969, 2.525, 2.096, 1.612 Е). Кроме того, обнаруживается, что степень превращения гематита в магнетит прямо зависит от условий проведения омагничивания. Эксперименты показали, что намагниченность насыщения у модифицированного железистого боксита за счет перехода слабомагнитного гематита в сильномагнитный магнетит увеличивается примерно на порядок по сравнению с исходным образцом (рис. 2).

Описанный эффект перевода железистых бокситов из слабомагнитного состояния в сильномагнитное представляет значительный интерес как метод существенного улучшения их сырьевых качеств. Очевидно, что после отделения методом магнитной сепарации железистых минералов от минералов глинозема бокситовое сырье окажется не только гораздо лучше подготовленным для металлургического процесса, но и станет приемлемым для получения из него ценного керамического продукта. Все это может способствовать снижению энергетических затрат при производстве алюминия, минимизации экологического вреда и одновременно с этим приведет к попутному получению еще одного — железооксидного — промпродукта.

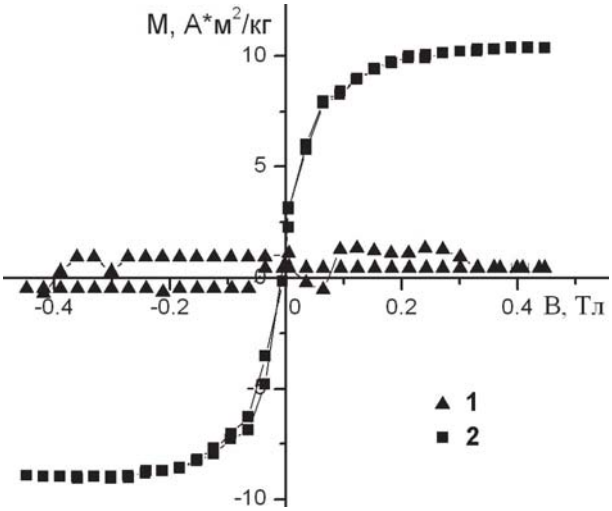


Рис. 2. Зависимость намагниченности образца гематит-бёмитового боксита (М) от внешнего магнитного поля (В). Кривые намагниченности: 1 — для исходного состояния, 2 — для модифицированного в результате омагничивания

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ № 12-05-904007 Укр_а и НАН Украины № 10-05-12 у, а также программой фундаментальных исследований УрО РАН по проекту № 12-У-5-1001.

Литература

1. *Голдин Б. А., Секушин Н. А., Рябков Ю. И.* Электропроводящая керамика на основе маложелезистых бокситов Среднего Тимана. Сыктывкар, 1992. 13 с.

2. *Пономаренко А. М., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Юшин А. А.* Новые энерго- и материалосберегающие технологии создания железорудных концентратов из окисленных и дисперсных железных руд // Матеріали другої міжнародної науково-технічної конференції «Геомеханічні аспекти та екологічні наслідки відпрацювання рудних покладів» (Криворізький нац. ун-т. 21–22 грудня 2012 р.). Видавничий центр Криворізького нац. ун-ту, 2012, С. 197–198.

3. *Пономаренко О. М.* Довідник «Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка. Інноваційні розробки». / Видавництво ЦП «КОМПРИНТ», Київ, 2012, с. 82.

4. *Brik A. B.* Magnetic biominerals localized in brain tissue: anomalous properties, possible functional role and synthetic analogues // Ukrainian Journal of Physical Optics, 2010. V. 11, Supplement 1 «Scientific Horizons», S46–61.

5. *Беляев В. В.* Минерально-сырьевая база алюминиевой промышленности России: состояние и перспективы. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 1999. С. 66.

Поведение Li-замещенного натролита при термической дегидратации

Ю. В. Серёткин, В. В. Бакакин
ИГМ СО РАН, Новосибирск; *yuvs@igm.nsc.ru*

Натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]*2H_2O$ — самый распространенный постмагматический цеолит интрузивных щелочных комплексов, породообразующий минерал. Его структура построена из цепей $Al_2Si_3O_{10}$ из четверных колец, стянутых промежуточным тетраэдром с реберно-реберной ориентацией. Сочленение четырех цепей формирует параллельный им канал (рис. 1), апертура которого может меняться в широких пределах за счет шарнирного соединения цепей. Натролитовый каркаса — рекордно гибкий: относительное изменение объема в нем достигает 1/3.

Катионы натрия в структуре натролита расположены вблизи центров каналов по оси *c* и координированы четырьмя O-атомами каркаса из смежных цепочек и двумя молекулами H_2O. Интервал расстояний Na–O 2,37–2,62 Е (при среднем 2.45 Е) [1]. Катионы и молекулы H_2O образуют в канале зигзагообразные цепочки $–Na–H_2O–Na–H_2O–$.

Степень деформации каркаса зависит от вариаций состава внекаркасной водно-катионной подсистемы. Структура Li-замещенного натролита [2] подобна натролитовой, с уменьшением объема примерно на 5 %. Катионы лития занимают позиции, близкие к позициям Na^+ в природном натролите, но их координация уменьшена до пятерной $O_3(H_2O)_2$: интервал расстояний Li–O 2.13–2.32 Е (при среднем 2.22 Е); до шестого O-атома расстояние 2.70 Е, что фактически исключает его из координационной сферы Li.

При нагревании содержание H_2O в натролите остается постоянным до 250 °C (рис. 1) [3]; при дальнейшем повышении температуры при 300 °C происходит скачкообразная потеря H_2O [2], сопровождающаяся структурным превращением в безводную метафазу (a-метанатролит) [4]. В структуре дегидратированной формы катионы Na^+ смещены из центра каналов к 8-членным кольцам, образованным на стыке двух соседних цепочек, в положения, близкие к водным позициям гидратированной формы (рис. 1) [5]. Понижение симметрии от *Fdd*2 для исходной фазы до *F*112 для a-метанатролита связано с однонаправленным закручиванием соседних цепочек $Al_2Si_3O_{10}$ вокруг своей оси.

Поведение Li-формы при дегидратации неизвестно.

Для исследования был взят природный натролит (ущелье Гакмана, Хибины — из коллекции И. А. Белицкого) состава $Na_{1.90}Ca_{0.03}Mg_{0.05}[Al_{2.05}Si_{2.95}O_{10}]\cdot 2{,}05H_2O$. Параметры элементарной ячейки: *a*=18.2941(12), *b*=18.6505(12), *c*=6.5879(4) Е, V=2247.77(18) $Е^3$, Z=8. По критерию А. Альберти и др. [6] по разности параметров *b* и *a* хибинский натролит полностью упорядочен.

Li-замещенная форма получена ионным обменом в гидротермальных условиях. Параметры элементарной ячейки, определенные по порошковым

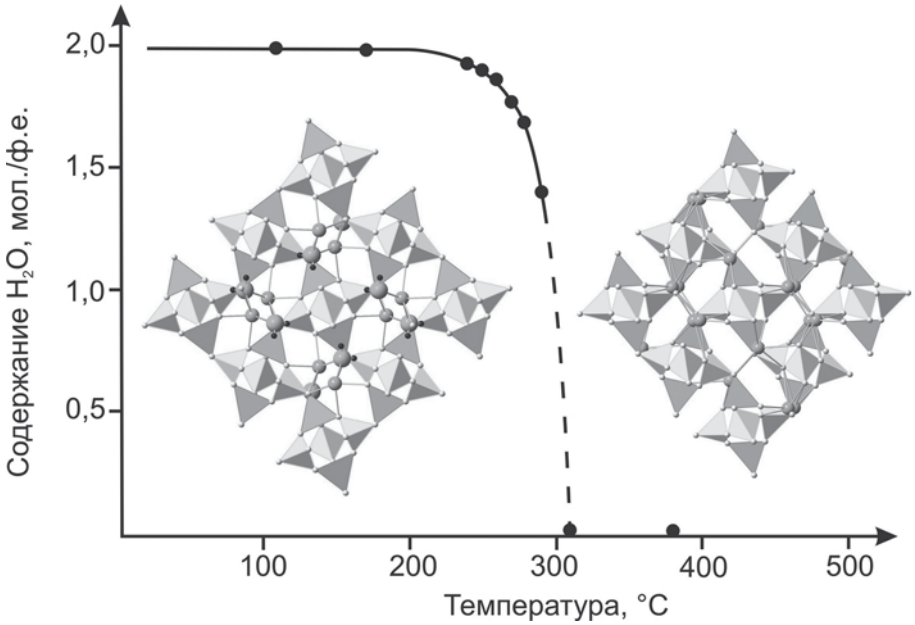


Рис. 1. Содержание H_2O в натролите при нагревании. Показаны структуры природного натролита (слева) и его безводной формы (справа)

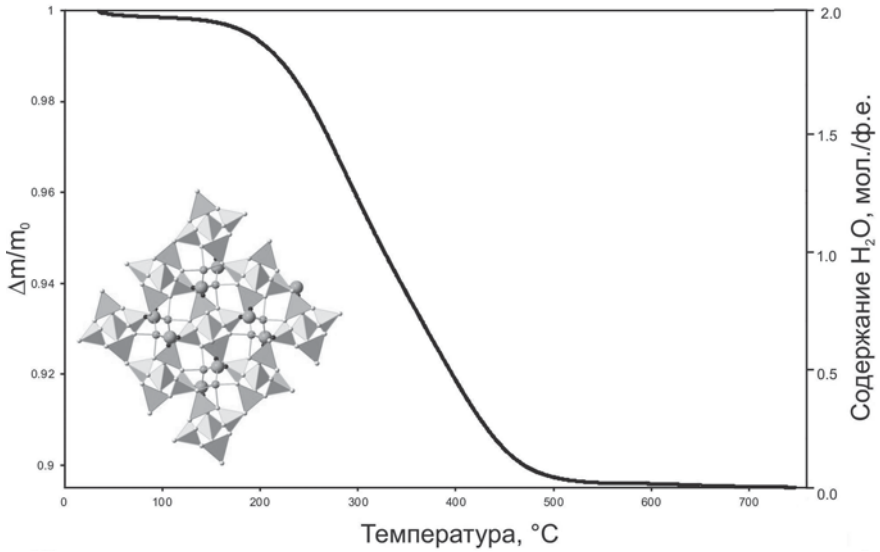


Рис. 2. Содержание H_2O в Li-замещенном натролите при нагревании. Показана структура гидратированной формы

данным: a=17.572(9), b=18.072(7), c=6.485(3) Е, V=2131.8(22) Е^3. Степень замещения натрия на литий составила 96 %.

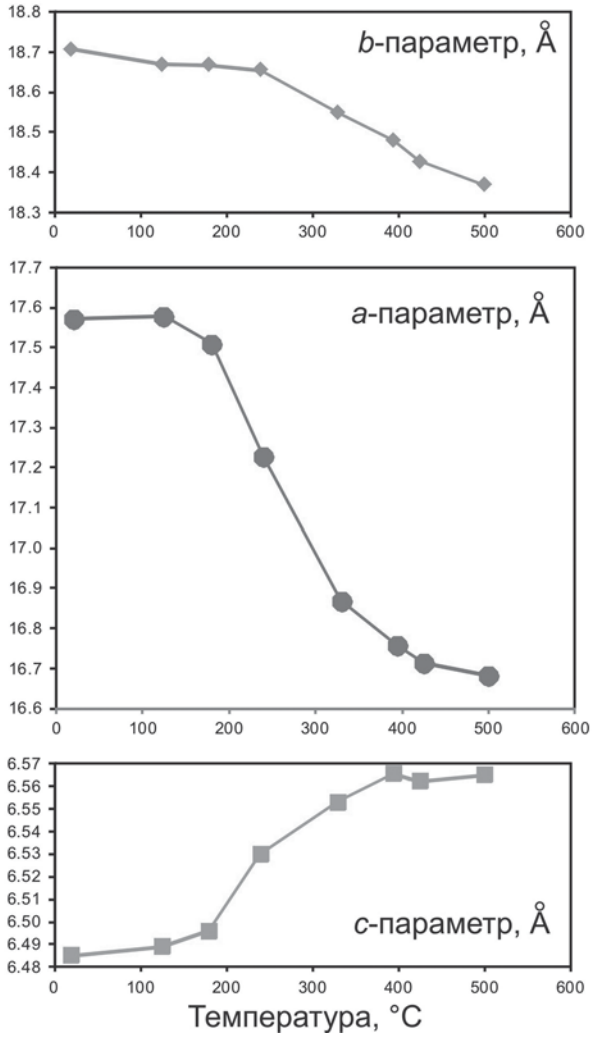


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки Li-натролита от температуры

Поведение Li-формы при нагревании изучено методами высокотемпературной рентгенографии в камере Гинье-Ленне и термогравиметрии на термовесах TG-50 термоаналитического комплекса ТА-3000. В отличие от натролита, дегидратация его Li-формы происходит не при фиксированной температуре, а в достаточно широком интервале — от 150 до 500 °С (рис. 2). При дегидратации Li-натролит не испытывает структурных превращений, его объем уменьшается непрерывным образом. Параметры a и b, зависящие от апертуры каналов вдоль c-оси, уменьшаются, тогда как c-параметр, зависящий от степени скрученности цепочек, наоборот, увеличивается (рис. 3). Отметим, что в безводной форме исходного натролита структура сжата по всем трем координатным направлениям, причем по c-оси — на рекордную величину [5]. Изменение объема Li-формы линейно коррелирует с изменением содержания

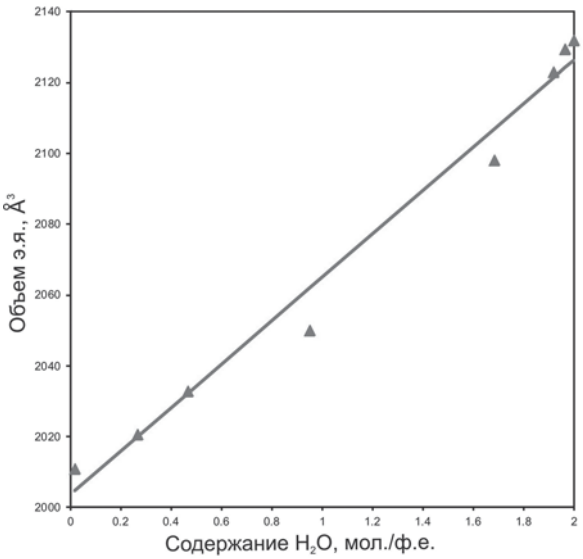


Рис. 4 Корреляционная зависимость между объемом элементарной ячейки Li-натролита и содержанием H_2O

H_2O (рис. 4). В конце дегидратации при температуре около 500°С образец разрушается.

Катионы Na^+ в безводной форме натролита смещены в 8-членные кольца на стыке каналов, приобретая пятерную тригонально-бипирамидальную координацию с расстояниями Na–O 2.33–2.89 Е [5]. При этом в каркасе наблюдаются рекордно малые углы Т–О–Т — до 115°. Таким образом, среднеразмерные катионы Na^+ в новых позициях выполняют опорную функцию, сохраняя топологию каркаса, хотя и сильнонапряженного. Малоразмерные катионы Li^+ в отсутствии координирующих их молекул H_2O не могут самостоятельно играть подобную роль, и безводная форма Li-натролита не существует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-05-00457.

Литература

1. *Stuckenschmidt E., Joswig W., Baur W.H.* Natrolite, Part I: refinement of high-order data, separation of internal and external vibrational amplitudes from displacement parameters // Phys. Chem. Minerals, 1993. V. 19. P. 562–570.

2. *Baur W.H., 'Kassner D., 'Kim C., 'Sieber N.H.W.* Flexibility and distortion of the framework of natrolite: crystal structures of ion-exchanged natrolites // Eur. J. Miner., 1990. V 2. P. 761–769.

3. *Дементьев С. Н., Дребущак В. А., Середкин Ю. В.* Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов. Новосибирск, Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1989. 104 с.

4. *Van Reeuwijk L.P.* The thermal dehydration of natural zeolites. Wageningen, Meded Landbouwhogrsch, 1974. 88 p.

5. *Joswig W., Baur W.H.* The extreme collapse of a framework of NAT topology: The crystal structure of metanatrolite (dehydrated natrolite) at 548 K // N. Jb. Miner. Mh., 1995. H.1. S.26–38.

6. *Alberti A., Vezzalini G.* A partially disorder natrolite: relationships between cell parameters and Si-Al distribution // Acta Cryst., 1981. V. B37. P.781–788.

О взаимодействии $CaSO_4$ с Cu-Fe сульфидным расплавом

Е. Ф. Синякова[1], В. И. Косяков[2], А. С. Борисенко[1], Н. С.Карманов[1], В. А.Шестаков[2], К. А. Кох[1]

[1] ИГМ СО РАН, Новосибирск; *efsin@igm.nsc.ru*
[2] ИНХ СО РАН, Новосибирск; *kosyakov@niic.nsc.ru*

Сосуществование магматического ангидрита с сульфидными минералами, обнаруженное в Хараелахской интрузии Норильского рудного поля, представляет интерес при рассмотрении роли сульфатов как возможного источника серы в процессе образования сульфидных руд [1–3]. Эта гипотеза согласуется с результатами исследований фракционирования изотопов ^{32}S и ^{34}S между сульфатной и сульфидной фазами [4]. В рамках этой проблемы представляет интерес более детальное изучение сульфид-ангидритных фазовых ассоциаций магматогенного генезиса.

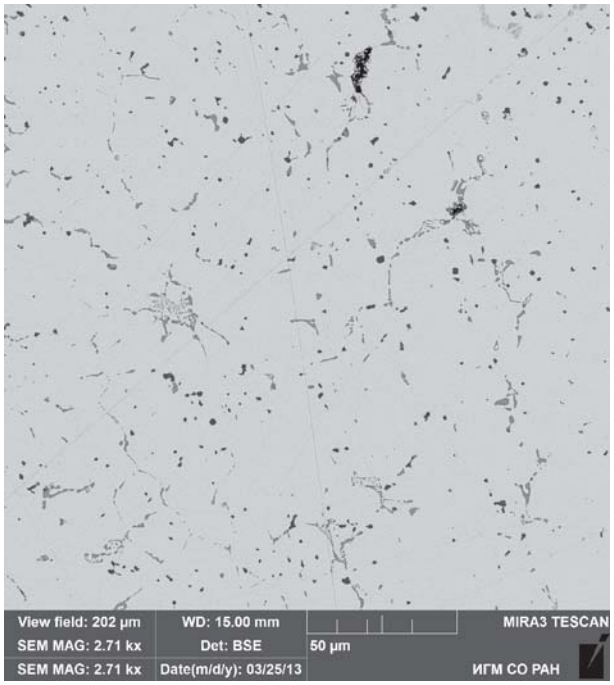
В настоящей работе проведены исследования взаимодействия $CaSO_4$ с сульфидной фазой хейкокитового состава, относящейся к минералам группы халькопирита.

Сульфидный образец состава Cu = 23.92, Fe = 27.85, S = 48.23 ат.% был получен нагреванием смеси элементов в заданном отношении в вакуумированной кварцевой ампуле до температуры 1020 °С, выдержкой в течение 2 суток и последующим охлаждением в выключенной печи. Синтезированный образец под микроскопом представлял собой однородную мелкозернистую смесь Cu-Fe сульфидов. Для него провели производный термический анализ (ПТА), более чувствительный по сравнению с ДТА и позволяющий разделить близко расположенные эффекты. На термограммах нагревания и охлаждения образца зафиксированы эффекты при температурах 907, 930 и 940 °С. Погрешность регистрации температуры ±5 °С. Верхняя температура соответствует ликвидусу. Термические эффекты при 907 и 930 °С не изучали, возможно, они относятся к фазовым превращениям в субсолидусной области.

Для проведения эксперимента приготовлен кварцевый тигель, футерованный слоем $CaSO_4$. Для этого на внутреннюю поверхность тигля диаметром 1.5 и высотой 2 см был нанесен слой сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для удаления воды тигель выдерживали в печи при температуре 370 °С в течение 6 суток. Из-за того, что сульфит легко осыпается со стенок тигля, эту процедуру выполнили два раза. Затем в футерованный $CaSO_4$ тигель загрузили ~ 1г образца сульфида, вложили его в кварцевую ампулу и вакуумировали. Смесь фаз отжигали при температуре 985 °С в течение 49 часов, затем закаливали в

смеси воды со льдом. Сплав сульфидов извлекли из тигля. Полученный образец был изучен с помощью электронного микроскопа MIRA 3, оснащенного системой микроанализа INCA ENERGY 450. Образец состоит из матричной однородной фазы с включениями микронных размеров (см. рисунок).

Анализ матрицы, проведенный при ускоряющем напряжении 20 кВ, дает следующий состав: Cu = 23.70 ± 0.11, Fe = 29.39 ± 0.07, S = 46.90 ± 0.13 ат.% (Cu = 31.90, Fe = 34.77, S = 31.85, сумма 98.51 мас.%). Он соответствует составу природного хейкокита $Cu_4Fe_5S_8$. По данным рентгенофазового анализа эта фаза отвечает высокотемпературной *pc*-фазе с примитивной кубической решеткой примерно такого же состава, описанной в работе [5]. В светло-серой матрице *pc*-фазы присутствуют одиночные либо связанные в цепочки серые включения фазы, которую будем обозначать индексом *Z*. Включения имеют вид застывших капель округлой формы со средним размером около 2 μm. Наблюдается объединение капель в полосы или образования более сложной формы (см. рисунок). Так как размер включения мал, то при определении состава фазы *Z* область генерации рентгеновского излучения при ускоряющем напряжении 20 кВ сопоставима с размером включения. Поэтому анализ таких включений выполняли при ускоряющем напряжении 10 кВ. Однако, из-за нестабильности этой фазы при воздействии электронного пучка выполнить надежный количественный анализ не удалось. Результаты полуколичественного анализа наиболее



Микроструктура образца после отжига при 985 °С. Светло-серая матрица — *pc*-фаза, серые включения — фаза Z, темно-серые включения — $CaS0_4$, черные включения — поры в образце, светлые сферические агрегаты в порах размером < 1 μm — медь

крупных включений показал, что фаза Z представляет собой сульфид кальция, содержащий около 1–3 ат. % Fe, 7–8 ат. % Cu и 5–8 ат. % O.

Кроме равномерно распределенной фазы *Z* в матрице *pc*-фазы обнаружены редкие мелкие включения $CaSO_4$ и небольшое количество полостей, внутри которых сконцентрированы сферические агрегаты меди размером меньше 1 μm. Доля фазы *Z*, оцененная как отношение суммарной площади включений к площади матричной фазы, не превышает 3 %. Результаты суммарного анализа образца по площади размером около 200×200 μm, проведенного при ускоряющем напряжении 20 кВ, показал, что концентрация Ca в нем составляет ~ 1 %, вероятнее всего, за счет фазы *Z*. Образец по краю имеет каемку, состоящую из $CaSO_4$, кроме того, вблизи нее обнаружены небольшие скопления кристаллов $CaSO_4$ размером до 15 μm. Это является косвенным свидетельством того, что при температуре изотермической выдержки происходило взаимодействие сульфидного расплава с $CaSO_4$, которое привело к частичной перекристаллизации сульфата.

Микроструктура образца похожа на вырожденную эвтектику, состоящую из округлых включений фазы Z в непрерывной матрице *pc*-фазы. На термограмме нагревания эвтектической смеси зафиксированы эффекты при температурах 871, 883 и 922°С, на термограмме охлаждения — при температурах 925, 885 и 879 °С, т. е. ее температура ликвидуса ниже, чем у исходного сульфидного образца на ~15 °С. Еще больше разница между температурами твердофазных превращений в исходном хейкоките и *pc*-фазе, закристаллизовавшейся в присутствии $CaSO_4$.

Для подтверждения интерпретации результатов нами был проведен расчет фазовых равновесий в системе, образованной из 1 моля CuO, 2 молей FeO, 1 и 10 молей $CaSO_4$ и 1 моля Ar при 1200 K и 1 атм. Расчет проводили с использованием Банка данных о материалах электронной техники (БнД СМЭТ), разработанного в ИНХ СО РАН [6]. Добавка аргона необходима для точного задания давления в системе. При расчете принимали во внимание твердые сульфиды, оксиды, сульфаты и сульфиты элементов, данные о термодинамических свойствах которых присутствовали в базе данных. К сожалению, в базе данных отсутствуют сведения о свойствах сложных оксидов, сульфидов и оксисульфидов, которые могут присутствовать в рассматриваемой системе Cu-Fe-S-Ca-O-Ar. Кроме того, при расчетах принимали во внимание около 30 молекулярных форм в газовой фазе, образованных из элементов, присутствующих в системе.

Результаты расчетов показали, что в системе образуются следующие твердые фазы: FeS, Cu_2S, CaS и $CaSO_4$. Доля сульфата кальция, перешедшего в сульфид, составила 2.05 %, что соответствует резуль-

татам эксперимента. Освободившийся кислород присутствует в газовой фазе, в основном в виде SO_2. В газе присутствуют также молекулярные формы элементарной серы, причем превалирует S_2. Парциальные давления этих форм равны 0.28 и 0.03 атм., соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о химическом взаимодействии между $CaSO_4$ и сульфидным расплавом при 930 — 990 °C. $CaSO_4$ частично диссоциирует с образованием твердого CaS и газообразного кислорода. В соответствии с расчетом этот кислород восстанавливает CuS до Cu_2S, при этом образуется SO_2. Однако степень распада $CaSO_4$ при этих условиях невелика. Мы не имели возможности определить изменение степени окисления меди в минералах, но присутствие металлической меди в образце свидетельствует о возможности ее восстановления при взаимодействии сульфидного расплава и сульфата кальция. Кроме того, обнаружено изменение температуры фазовых превращений, что также свидетельствует о взаимодействии расплава сульфидов с твердым $CaSO_4$.

Литература

1. *Рябов В. В., Шевко А. Я., Гора М. П.* Магматические образования Норильского района. В 2 томах. Новосибирск: изд-во Нонпарель, 2001. 1008 с.

2. *Li C., Ripley E. M., Naldrett A. J., Schmitt A. K., Moore C. H.* Magmatic anhydrite-sulfide assemblages in the plumbing system of the Siberian Traps // Geology, 2009. Т. 37. С. 259–262.

3. *Годлевский М. Н., Гриненко Л. Н.* Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов норильского месторождения // Геохимия, 1963. № 1. С. 35–40.

4. *Ripley E. M., Li C., Moore C. H., Schmitt A. K.* Micro-scale S isotope studies of the Kharaelakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals // Geochim. et Cosmohim. Acta, 2010. V. 74. P. 634–644.

5. *Cabri L. J.* New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol., 1973. V. 68. P. 443–454.

6. *Киселева Н. Н.* Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. 289 с.

Формы выделения примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации эвтектики борнит-промежуточный твердый раствор

Е. Ф. Синякова[1], В. И. Косяков[2], Н. С.Карманов[1]

[1] ИГМ СО РАН, Новосибирск; *efsin@igm.nsc.ru*

[2] ИНХ СО РАН, Новосибирск; *kosyakov@niic.nsc.ru*

Медно-никелевые руды являются эффективным коллектором примесей элементов платиновой группы (ЭПГ), Ag и Au. В настоящее время наиболее распространена гипотеза образования массивных рудных тел этих месторождений в результате фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni сульфидной магмы [1]. Этот процесс сопровождается перераспределением примесей благородных металлов, растворенных в сульфидном расплаве, между жидкой и твердыми фазами, выделяющимися при фракционной кристаллизации. Эта гипотеза в целом согласуется с результатами минералого-геохимических исследований магматогенных платино-медно-никелевых месторождений [2] и подтверждается экспериментами по направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов в системе Cu-Fe-Ni-S-(ЭПГ, Ag, Au) [3]. При интерпретации результатов природных и экспериментальных наблюдений следует иметь в виду, что последовательность выделения фаз из расплава не совпадает с наблюдаемыми фазовыми ассоциациями, что связано с процессами распада большинства первичных фаз в результате реакций, протекающих при охлаждении закристаллизовавшейся массы в субсолидусной области. Эти процессы приводят к формированию первичной (химической) зональности рудного тела, возникающей при кристаллизации расплава, вторичной (минеральной) зональности, связанной с процессами твердофазных превращений многокомпонентной смеси первичных фаз, и примесной зональности, определяемой поведением примесных элементов как в процессе кристаллизации расплава, так и при субсолидусных трансформациях [4]. Некоторые авторы полагают, что помимо процессов фракционной кристаллизации магматического расплава реальное распределение примесей ЭПГ, Ag, Au определяется также последующими процессами метаморфической и гидротермальной переработки первичных минеральных ассоциаций. Возникает проблема разделения первичных и вторичных генетических факторов в процессах образования рудных тел медно-никелевых месторождений и влияния этих факторов на концентрирование примесных элементов в небольших участках рудного тела и фор-

мирование минеральных ассоциаций примесных фаз. С нашей точки зрения, для решения этой проблемы целесообразно использовать лабораторное моделирование процессов фракционной кристаллизации, т.к. при этом полностью исключается влияние внешней среды на результаты минералообразования.

Известна тенденция накопления платиновых металлов в богатых медью рудах, которые образуются на финишной стадии фракционной кристаллизации расплавов в системе Cu-Fe-Ni-S [1, 2]. В связи с этим мы провели эксперимент по направленной кристаллизации расплава следующего состава (ат.%): Fe = 21.83, Cu = 35.33, S = 42.63, Pt = Pd = Rh = Ru = Ir = Ag = Au = 0.03.

Направленную кристаллизацию предварительно синтезированного образца осуществляли методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме [5]. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации была 1012 °C, в конце кристаллизации 754 °C. Полученный цилиндрический слиток длиной ~ 70 мм и диаметром 8.6 мм разрезали перпендикулярно продольной оси на 20 пластинок, каждая из которых была взвешена. По этим данным для каждой пластинки определяли долю закристаллизовавшегося расплава *g* [5]. Затем часть из них была использована для приготовления аншлифов и их изучения с помощью электронного микроскопа MIRA 3, оснащенного системой микроанализа INCA ENERGY 450. Для диагностики фаз использовали метод рентгенофазового анализа.

Закристаллизованный образец состоял из эвтектической смеси борнитового (*bnss*) и промежуточного (*iss*) твердых растворов. По результатам измерения химического состава эвтектической смеси и уравнениям материального баланса компонентов рассчитывали состав расплава в произвольный момент кристаллизации [5]. Расплав в процессе кристаллизации обогащается железом и обедняется медью и серой. Так, при $g = 0.8$ он имеет состав: Fe = 28.38, Cu = 29.90, S = 41.73. При охлаждении закристаллизованного образца первичные фазы распадались с образованием вторичных фаз в результате фазовых реакций или из-за уменьшения растворимости компонентов в первичной фазе при уменьшении температуры. Так, уменьшение растворимости меди в высокотемпературном *bnss* приводит к ее выделению в виде самостоятельной фазы. Кроме того, при охлаждении высокотемпературного *bnss* образуется тонкодисперсная смесь фаз, которые пока не идентифицированы. Промежуточный твердый раствор *iss* разлагается с образованием фазы состава $Cu_{3.6}Fe_{5.4}S_8$, близкой к стехиометрическому хейкокиту, и небольшого количества пирротина.

Примеси благородных металлов могут входить в состав макрофаз, выделяться в виде самостоятельных минеральных фаз и входить в них в виде примесей.

Иридий, рутений. Эти примеси ведут себя сложным образом. В начале слитка (до $g \sim 0.3$) образуются ограненные кристаллы (Ir-Ru) сплава. Эта фаза обычно окаймлена (Pt-Fe) сплавом или находится в центре полифазного зерна, включающего зоны из сплавов: (Ir-Ru) / (Pt-Fe) / (Pd-Cu-Fe) (рис. 1). Кроме того, во всем слитке Ir и Ru присутствуют в виде примесей, растворенных в (Pt-Fe) сплаве.

Платина. Платина во всем слитке присутствует в виде (Pt-Fe) сплава с примесью Cu. Содержание компонентов в сплаве меняется вдоль слитка в следующих пределах (в ат.%): 49ч67 для Pt, 30ч38 для Fe, 3ч10 для Cu, причем концентрация Pt растет, а содержание Fe и Cu уменьшается к концу слитка. В начале слитка (Pt-Fe) сплав обычно окаймляет кристаллы (Ir-Ru) сплава (рис. 1), затем выделяется в виде самостоятельных ограненных кристаллов и зональных зерен, в которых наблюдается следующая последовательность выделения сплавов от центра зерна к краю: (Pt-Fe) / (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe). В (Pt-Fe) сплаве растворяются примеси Rh и Ir.

Палладий. Pd входит в состав следующих полифазных зональных включений, образованных сплавами и металлами: (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe); (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe) / Ag; (Pt-Fe) / (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe) и срастаний Cu, Ag и (Pd-Cu-Fe) сплава (рис. 2).

Родий. Примесь родия частично растворена в первичном *iss*. При охлаждении и распаде первичного *iss* на хейкокит и пирротин, Rh концентрируется в пирротине (до 0.4 ат.%). Кроме того, его примесь от 0.8 до 5 ат.% зафиксирована в (Pt-Fe) сплаве.

Серебро. Эта примесь существует в самородной форме. Ag приурочен к включениям меди и образу-

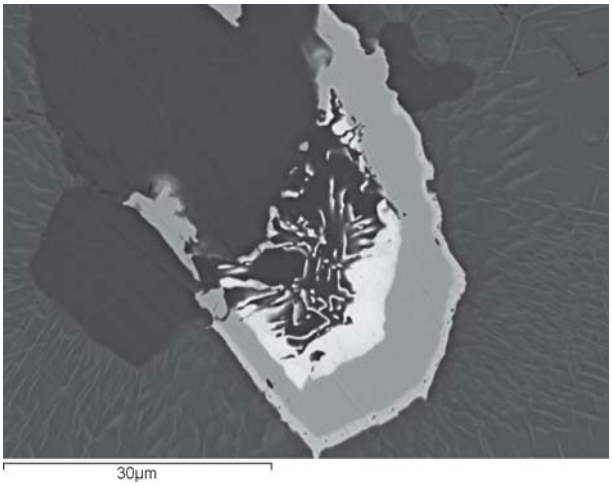


Рис. 1. Микроструктура закристаллизованного образца при $g = 0.16$. В хейкокит-пирротиновой матрице зональное включение, образованное сплавами: (Ir-Ru) / (Pt-Fe) / (Pd-Cu-Fe) (кайма). Светло-серое зерно справа — медь

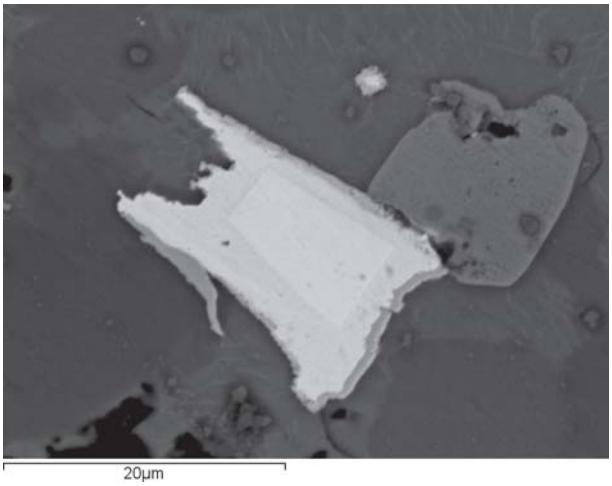


Рис. 2. Микроструктура закристаллизованного образца при $g = 0.44$. Зональное включение (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe) / Ag (кайма) на границе хейкокит/ bnss

ет в нем отдельные кристаллы или выделяется в виде сростков со сплавами (Au-Pd-Cu) и (Pd-Cu-Fe).

Золото. Au присутствует в виде сплава с Cu и Pd, образующего ассоциации со сплавами и металлами: Pt-Fe /(Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe), (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe); (Au-Pd-Cu) / (Pd-Cu-Fe) / Ag (рис. 2).

Большинство включений самостоятельных минералов благородных металлов, присутствующих в закристаллизованном образце, ассоциированы чаще всего с продуктами субсолидесного распада *iss*, либо с их границами с продуктами распада *bnss* (*bn* и Cu). Для примесей, использованных в настоящей работе, наблюдаются металлические минеральные формы. По-видимому, это связано с кристаллизацией расплава с низким содержанием серы.

Важно отметить, что на всем протяжении слитка наблюдается один и тот же набор фаз, образованных основными компонентами. Но распределение примесных элементов и включающих их фаз неоднородно по длине образца. Наблюдается разнообразие примесных ассоциаций и их геометрических форм вдоль закристаллизованного образца, что свидетельствует о сложном поведении примесей благородных металлов и о взаимодействии их между собой как в процессе кристаллизации расплава, так и при субсолидусных превращениях при охлаждении образца.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00099 и гранта Отделения наук о Земле № 2.

Литература

1. *Naldrett A. J.* Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Springer, 2003. 727 p.

2. *Дистлер В. В.* Платиновая минерализация Норильских месторождений. Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М., Наука, 1994, С. 7–35.

3. *Синякова Е. Ф., Косяков В. И.* Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co // Геология и геофизика, 2012. Т. 53, № 10. С. 1374–1400.

4. *Косяков В. И., Синякова Е. Ф.* Первичная, вторичная и примесная зональность медно-никелевых руд при фракционной кристаллизации сульфидных расплавов // ДАН, 2010. Т. 432, № 6. С. 805–810.

5. *Косяков В. И., Синякова Е. Ф.* Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия, 2005. №4. С. 415–428.

Спонтанное образование электропроводящей фазы при диссоциации кальцита в электрическом поле

В. В. Соболев

Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», Днепропетровск, Украина;
valeriysobolev@rambler.ru

При простом нагреве кальцит разлагается с образованием CaO и CO_2, т.е. весь кислород анионных комплексов $[CO_3]^{2-}$ расходуется полностью на окисление кальция и углерода. Очевидно, что недостаток кислорода должен привести к образованию свободного углерода. Минералом, способным отобрать часть кислорода в результате разложения кальцита, может быть кремний, который при температуре выше 800 K легко соединяется с кислородом.

Одним из способов активизации химических реакций между фазами и стимуляции образования новых фаз является нагревание и одновременное воздействие слабым электрическим полем, при этом температура превращений существенно снижается в сравнении с температурой начала переходов при простом нагреве [1]. Предполагается, что при нагревании и одновременном воздействии электрического поля в смеси $CaCO_3$+Si возможны электрически стимулированные фазовые переходы с образованием графита.

В исследованиях использованы кристаллы исландского шпата и синтетического кремния, которые раздельно измельчались до фракций, имеющих средний размер ~20 мкм. Полученные порошки $CaCO_3$ и Si смешивались в соотношении (% вес.): 55:45, 70:30 и 85:15. Из этих порошков непосредственно в керамическом контейнере формировались образцы. В зависимости от соотношения компонентов вес образцов составлял, соответственно 1.41 г, 1.43 и 1.47 г, объем 0.618 $см^3$. Пористость образцов не превышала 10–12 %. Расчётное значение полной активной поверхности частиц кремния составляло 0.6, 0.4 и 0.2 $м^2/см^3$, соответственно при массовом содержании кремния в образце 45, 30 и 15 %.

Перед обработкой образцы герметизировались. Обработка проводилась в устройстве с электрической печью, описанном в [1]. Нагрев образцов осуществлялся до 920–1220 K со средней скоростью 14 K/мин; напряженность электрического поля не превышала 250 В/см. Значения разности потенциалов и величины тока устанавливались источником питания Б5-50; электрическое сопротивление фиксировалось вольтметром В7-46/1.

Экспериментально полученные зависимости электрического сопротивления $CaCO_3$ и смесей $CaCO_3$ + Si от температуры нагревания при постоянном значении напряженности электрического поля приведены на рисунке

При электротермической обработке кристалла $CaCO_3$ напряженность электрического поля составляла 250 В/см, максимальная температура нагрева – 1220 K (кривая 1, рисунок), при этом электрическое сопротивление при достижении максимальной температуры снизилось до $5\cdot10^4$ Ом. При температурах 970–990 K наблюдается активное снижение электрического сопротивления от $8\cdot10^5$ до $5.4\cdot10^5$ Ом. В образцах, обработанных только тепловым полем, кроме $CaCO_3$ и Si другие фазы не идентифицированы, таблица (новая фаза $Ca(OH)_2$ могла возникнуть в процессе измельчения кристаллов на воздухе).

Измельченный $CaCO_3$ (кривая 2, рисунок) ведет себя существенно иначе: начало резкого падения электрического сопротивления от 10^7 Ом до $1.2\cdot10^6$ Ом зафиксировано на участке 670–720 K, минимальное сопротивление $2\cdot10^3$ Ом – при 980 K. При простом нагреве аналогичного образца температура начала активного его разложения соответствует 1075 K, т. е. на 395 K выше. Дополнительное воздействие электрического поля существенно снижает температуру начала активных химических процессов.

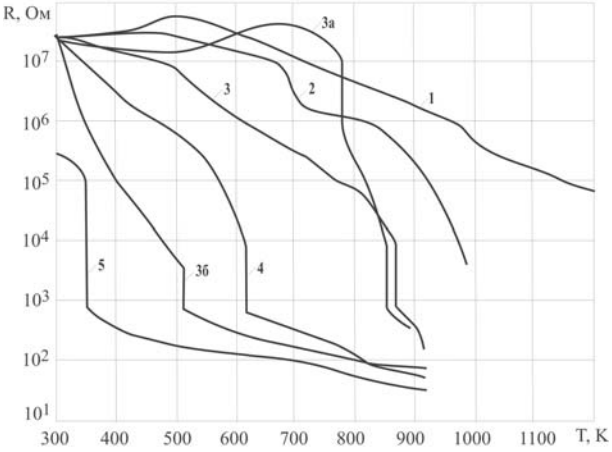
Структурные дефекты, образующиеся в кристаллической решетке $CaCO_3$ в процессе измельчения, заметно облегчают последующее химическое разложение (опыт 2). Можно предположить, что резкое падение электрического сопротивления в диапазоне 970–990 K обусловлено появлением неизвестной метастабильной новой фазы с высокой электрической проводимостью. Повышенную реакционную способность кальцита можно объяснить структурными дефектами в объеме кристалла и активными состояниями на его поверхности, которая в природе может быть сформирована как в процессе периодического растяжения–сжатия, так и деформации сдвига.

При электротермической обработке смеси активированных порошков $CaCO_3$+Si и $CaCO_3$+SiO_2 во всех случаях наблюдаются скачки электропроводности (рисунок, кривые 3–5), уменьшается температура скачка при уменьшении весовой доли $CaCO_3$ в образце.

В опыте 3, а скачкообразное падение электросопротивления отмечается дважды: при температурах 770 и 850 K. Температура второго скачка совпадает с температурой начала перехода α- в β-кварц. Возможно, это только лишь совпадение, но и возможно, что падение сопротивления связано с переходом α→β кварц и увеличением концентрации за-

Новые минеральные фазы в обработанной смеси порошков $CaCO_3$+Si

№ опыта	Минеральный состав образца, вес. %	Максимальная температура нагрева К	Новые фазы
1	кристалл $CaCO_3$ (100)	1220	–
2	порошок $CaCO_3$ (100)	980	$Ca(OH)_2$
3	смесь порошков $CaCO_3$ (85) и Si (15), истертых отдельно	920	*оч. сл. л.* графита; $Ca(OH)_2$
3а	смесь порошков $CaCO_3$ (85) и SiO_2 (15), истертых совместно	920	*оч. сл. л.* графита; $Ca(OH)_2$
3б	смесь порошков $CaCO_3$ (85) и Si (15), дополнительно истертых совместно	920	*сл. л.* α-SiO_2; $CaSiO_3$
4	смесь порошков $CaCO_3$ (70) и Si (30), истертых отдельно	920	*оч. сл. л.* α-SiO_2; *сл. л.* графита
5	смесь порошков $CaCO_3$ (55) и Si (45), истертых отдельно	920	*сл. л.* графита; $Ca_3O(SiO_4)$



Зависимости изменения величины электрического сопротивления смеси порошков кальцита с кремнием при нагревании в электрическом поле: 1 — кристалл $CaCO_3$ (исландский шпат); 2 — измельченный исландский шпат; 3 — смесь порошков исландского шпата и кремния в % вес.(85:15); 3*а* — смесь порошков исландского шпата с кварцем (85:15); 3*б* — смесь истертых совместно порошков исландского шпата и кремния (85:15); 4 — смесь порошков исландского шпата и кремния (70:30); 5 — то же (55:45)

рядов. Эффекты механохимической активации кварца, обусловленные нарушением дальнего порядка в расположении тетраэдров, могут быть причиной, провоцирующей скачкообразное падение сопротивления в смеси порошков $CaCO_3$ и SiO_2.

Из нескольких физических параметров, воздействующих на систему $CaCO_3$+SiO_2, определяющим направление химических реакций, является электрическое поле. В этом случае энергетически выгодно образование в системе, по крайней мере, одной новой фазы с электронным типом проводимости. Например, графита.

Дополнительное воздействие электрического поля приводит к тому, что разрыв химических связей энергетически более выгоден до ионов – как продуктов распада: $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + [CO_3]^{2-}$. Ион-карбонат $[CO_3]^{2-}$, образующийся на начальной стадии разложения $CaCO_3$, в поле активного центра на поверхности кварца (либо ионов Ca^{2+}) распадается на атомарный углерод и кислород. Одна часть атомов кислорода идет на окисление ионов кальция (Ca^{2+}), а другая – захватывается активными центрами, что приводит к стабилизации на поверхности кварца, например, радикала $\equiv SiO_3$. Подобный сценарий рассмотрен нами с привлечением физико-математического моделирования элементарных химических реакций, протекающих на поверхностях алмазных частиц [2]. При достижении критических концентраций атомарного углерода в межзерновом пространстве системы за счёт флуктуаций энергии и плотности (возможно и резонансных явлений) спонтанно образуются наноразмерные фазы конденсированного углерода, что находится в согласии с кинетической теорией Фольмера.

Механизм образования зародышей графита обусловлен флуктуационными явлениями, протекающими в межзерновом пространстве, пересыщенным атомарным углеродом. Реакции углеродный - газ!атомарный углерод!графит протекают спонтанно в результате достижения в системе критических концентраций атомарного углерода при некоторой температуре — в данном случае температуры скачка электропроводности, соответствующей образованию новой фазы с электронным типом проводимости. Квантово-механические расчеты, проведенные в соответствие с методикой [2], свидетельствуют о том, что при температурах от 640 до 980 К диссоциация молекул CO_2 и CO в поле одновалентного иона наступает на расстояниях ~ $(10–15)\cdot10^{-10}$ м, а в поле двухвалентного иона — $(20–30)\cdot10^{-10}$ м.

Экспериментально установлено, что при нагревании измельченного кальцита в электрическом поле начало активных химических процессов соответствует более низким температурам, чем в условиях простого нагревания. Четко прослеживается уменьшение температуры скачка от увеличения содержания кремния в смеси.

Снижение температуры начала химических превращений может быть обусловлено снижением высоты энергетического барьера за счет действия

поверхностных зарядов, локализованных в местах выхода краевых дислокаций. Как было установлено в работе [2] в поле одновалентного иона даже при температуре 0 K происходит разрыв связи CO на расстояниях от иона не менее чем $(1.5–3)\cdot10^{-10}$ м. При увеличении температуры вероятность разрыва химических связей существенно увеличиваются.

Физико-химические процессы, стимулированные механической обработкой с последующим электротермическим воздействием, протекают и в горных породах в периоды тектонической активности. Данные могут быть полезны при исследованиях источника углерода, механизма образования алмаза и графита в природе, в том числе, образования алмаза в графитовых сланцах.

Литература

1. *Соболев В. В., Орлинская О. В., Чернай А. В.* Явление скачкообразного увеличения электропроводности минералов класса карбонатов при воздействии температуры // Сб. науч. тр. НГА Украины, 1998. № 2. С. 215–224.

2. *Соболев В. В., Ярковой Г. О., Чернай А. В.* Синтез алмаза. 3. Теоретические исследования с применением квантовомеханических методов расчета // Минералогический журнал. 1994. № 5–6. С. 23–30.

Физико-химические особенности роста алмаза из газовой фазы

В. В. Соболев

Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», Днепропетровск, Украина; *valeriysobolev@rambler.ru*

Вероятность образования ультрадисперсных алмазных частиц в газе (физические условия межзвездной среды), состоящем из атомарного углерода, и механизм их роста впервые обсуждались во время работы III Всесоюзного совещания по детонации (Таллинн,1985); полный текст доклада был опубликован в работе [1] и с некоторыми сокращениями в [2]. Независимо от физического состояния среды, необходимый атомарный углерод для образования и главным образом для роста алмаза можно получать различными способами. Например, растворяя графит в жидких металлах в области высоких давлений и температур (область стабильного алмаза на диаграмме О. И. Лейпунского); в водяном растворе необходимо создать такие термординамические условия, при которых углеродсодержащие компоненты распадались бы с выделением атомарного углерода.

Основные особенности прямого перехода графита в алмаз при ударно-волновом синтезе обусловлены последовательностью изменения физического состояния графита по схеме: исходная частица графита → новообразованная система из атомарного углерода спонтанная кристаллизация наноразмерных частиц алмаза за счет флуктуаций плотности и энергии в локальных областях этой системы.

Для перечисленных случаев образования алмаза стремление выявить некоторые общие закономерности в рамках представлений о непрерывности переходов некорректно, однако «...типичные случаи спонтанного образования фазы во всех случаях весьма схожи» [3].

В приведенных примерах зарождение алмазных частиц осуществляется с разной долей вероятности, зависящей от давления, температуры и концентрации атомарного углерода в локальном объеме системы. Увеличение значения какого-либо из перечисленных параметров стимулирует рост частоты соударений между углеродными атомами, соответственно растет вероятность образования твердой фазы в углеродном газе. Нижний порог значения концентрации углерода не превышает значений типичных для углеродных облаков межзвездной среды, а значения давлений и температур — практически не отличаются от нуля.

Поверхность алмаза относится к важнейшему кинетическому параметру системы алмаз–среда. На поверхности протекают химические процессы присоединения отдельных атомов углерода или их ассоциаций, процессы растворения и другие реакции. Поверхность характеризуется наличием незаполненных связей, плотностью распределения зарядов, выполняющих функцию катализаторов химических реакций [4]. Влияние энергетического потенциала той или иной кристаллографической грани и заряда катализаторов (адсорбированных ионов) ориентируют химические реакции в направлении присоединения частиц к незавершенным связям на поверхности кристалла.

На рис. 1 показан вероятный сценарий разрушения молекулы CO в поле иона, встраивание углерода в поверхностный слой алмаза и образование химической связи между ионом (Me) и кислородом (O). Связь C-C оказывается более выгодной, чем гибридная связь Me-C. Образующийся окисел Me-O может покинуть поверхность алмаза либо «закрепиться» на ней как будущее сингенетическое включение. Поведение молекулы CO в поле заряда проиллюстрировано на рис. 2.

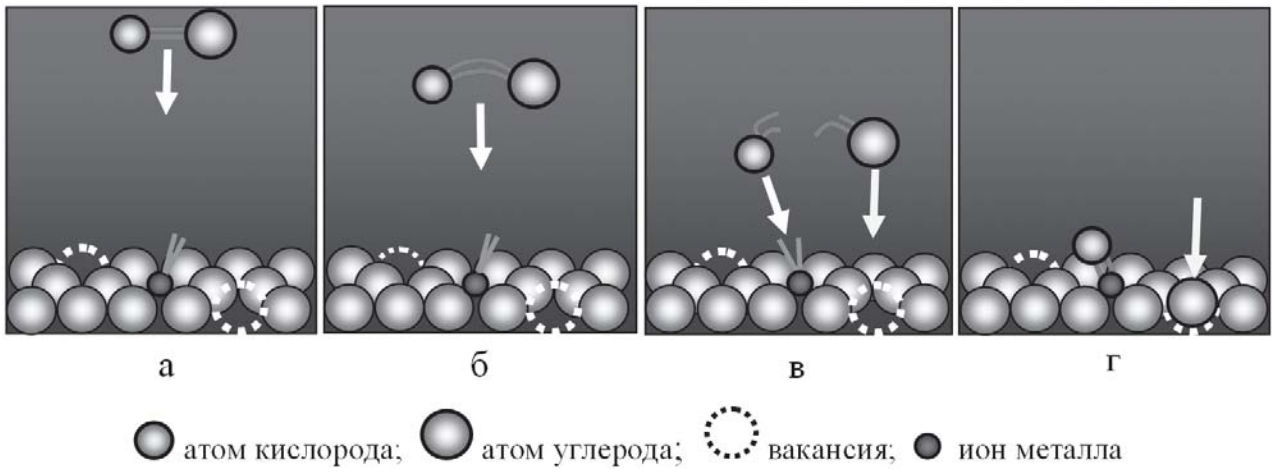


Рис. 1. Сценарий динамики элементарного химического процесса, протекающего на поверхности твердой фазы (на примере алмаза) в присутствии электрического заряда (иона металла): а — двухатомная молекула с устойчивой химической связью входит в зону влияния электрического заряда; б — напряженность поля иона «разрыхляет» химическую связь; в — стадия разрыва связи молекулы; г — стадия образования окисла металла и встраивания в поверхностный слой кристаллической решетки (алмаза) атома углерода

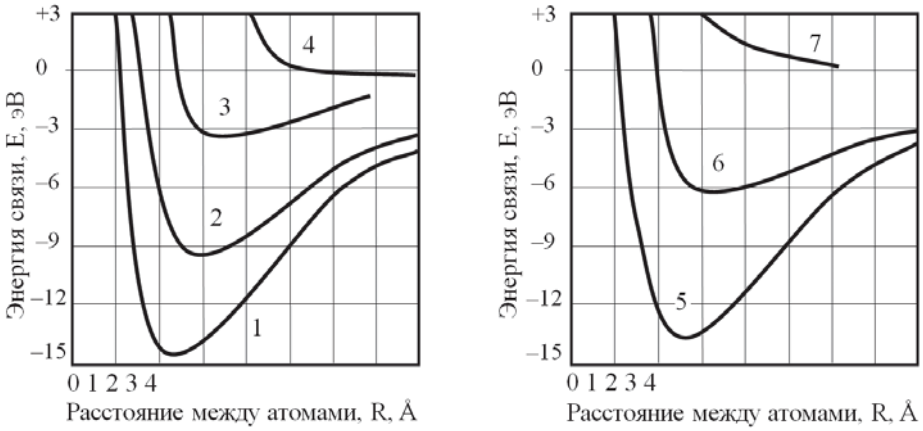


Рис. 2. Характер изменения потенциальной энергии E(R) молекулы CO в поле отрицательного заряда Z: а — от величины Z (расстояние H от заряда до химической связи составляет 2.5 E); б — от расстояния H; 1 — молекула без возмущения; 2, 3 и 4 — соответственно молекула в поле Z (–2), (–4) и (–8); 5, 6 и 7 — молекула от заряда соответственно на расстоянии H: 10, 5 и 1.5 E

Основное преимущество качественного характера разработанной квантово-механической модели заключается в том, что энергетические термы для химических связей легко рассчитываются как в основном, так и в возбужденном состояниях [5]. Модель использована в исследованиях механизмов роста и растворения алмазных частиц с учетом энергетических параметров поверхностей. В результате впервые сформулированы физические принципы твердофазной эпитаксии алмаза, требования к углеродсодержащему материалу как источнику углерода. Сформулирована суть проблемы выращивания метастабильного алмаза, экспериментально установлено новое ранее неизвестное свойство кристаллов алмаза сохранять в процессе роста генетический центр, т. е. экспериментально установлены причины и механизм дискретного алмазообразования.

Уверенность в том, что природный алмаз является исключительно высокобарным минералом, сформировалась под влиянием результатов реализации на практике теории О. И. Лейпунского. Для образования ковалентных связей длиной 0.142 нм не требуются высокие давления. Связь может образоваться при достижении в физической системе значительных концентраций атомарного углерода, т.е. условий, инициирующих спонтанное зародышеобразование в углеродном газе.

Использованный термин «высокобарный минерал» подразумевает p,T-условия, при которых осуществляется синтез кристаллов алмаза. Особенность роста алмаза из графита в термодинамически стабильной области заключается в том, что в случае изменения степени пересыщения или переохлаждения дальнейший рост алмазной частицы в такой системе становится принципиально невозможным из-

за появления новых зародышей в соответствии с изменившимися параметрами термодинамического поля.

Исходя из условий образования стабильного алмаза, трудно объяснить такие факты, как особенности химического состава сингенетических включений и закономерности изменения состава химических элементов, отражающих историю роста монокристальной оболочки, наличие высокодефектного генетического центра, дискретность алмазообразования и другие.

Дискретность роста, установленная при изучении строения кристаллов природного алмаза [6], может быть связана с процессами согласованной периодической реорганизации диссипативных структур в окружающем кристалл концентрационном поле, с физико-химическими изменениями, протекающими на поверхности растущего алмаза. Свойства поверхности алмаза определяются квантовыми эффектами [5], наличием дефектов и их плотностью, флуктуациями формы, энергии [3] и другими параметрами, определяющими кинетику процессов роста и растворения. Большое значение в этой связи приобретают поверхностные заряды и химически активные центры, выполняющие роль катализаторов. В целом физико-химическая реорганизация, протекающая на поверхности, формирует и соответствующую структуру концентрационного поля [7], стимулируя таким образом процессы обмена вещества с внешней средой.

Экспериментальное доказательство дискретности алмазообразования является чрезвычайно важным для разработки теоретических моделей генезиса и прикладных задач, связанных с научным обоснованием концепции поисков и оценки алмазоносности месторождений, выявления потенциально новых источников алмаза.

Процесс роста в экспериментах достаточно надежно протекает при температурах до 1100 K и давлении от сильного разрежения до нескольких десятков атмосфер. Синтезированные алмазы по физико-химическим параметрам соответствуют природным, а их размер не имеет принципиальных ограничений.

Проблема синтеза алмаза заключается в свойствах углерода — химического элемента не способного существовать на Земле в состоянии газа.

Литература

1. *Sobolev V. V.* Diamond crystallization in nature // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1987. V. 23, № 1. P.83–87.

2. *Соболев В. В.* О кристаллизации алмазных частиц в межзвездной среде // Геохимия. 1993. № 9. С. 1358–1362.

3. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.

4. *Соболев В. В.* Имитация физико-химических процессов природного алмазообразования // Геология алмазов — настоящее и будущее. Воронеж: ВГУ, 1663 с. С. 1580–1598.

5. *Соболев В. В.* Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда // Докл. НАН Украины. 2010. № 4. С. 88–95.

6. *Гаранин В. К.* К проблеме дискретности природного алмазообразования // Минерал. журн. — 1990. № 5. С. 28–36.

7. *Дистлер Г. И.* Реальное строение, активность и дальнодействие кристаллических поверхностей // Рост. кристаллов. № 8. М.: Наука, 1968. С. 108–123.

Влияние электрического насыщения линии ЯМР на спин-решеточную релаксацию в кристаллах GaAs:In

А. Л. Столыпко
Сыктывкарский госуниверситет; *alsto@syktsu.ru*

В реальных кристаллах время спин-решеточной релаксации (СРР) определяется вкладами двух механизмов: решеточного, обеспечивающего релаксацию в идеальных образцах, и примесного. Время СРР важный параметр для ЯМР-спектроскопии и определение его вызывает известный интерес по причине несовершенства существующей модели учета и разделения дефектной и решеточной составляющих в реальных кристаллах. Суммарный процесс СРР в целом характеризуется временем , включающим в себя вклады от всех релаксационных процессов [1].

$$T_1 = \left(\frac{1}{T_1^{\delta \text{å} \text{ø}}} + \frac{1}{T_1^{\text{ï} \delta \text{è} \text{ì}}} \right)^{-1} \quad (1),$$

где $T_1^{\delta \text{å} \text{ø}}$ — время СРР чистого образца, $T_1^{\text{ï} \delta \text{è} \text{ì}}$ — время примесной СРР.

В работах [2, 3] обсуждается эффект подавления примесного вклада в ядерную спин-решеточную релаксацию и разделение примесного и решеточного вкладов в условиях квадрупольного насыщения линии ЯМР электрическим полем (ЭП). В данной работе был поставлен аналогичный эксперимент на изотопе Ga в высокоомном кристалле GaAs:In. На ядрах обладающих квадрупольным моментом, спином I>1/2 и занимающими в кристалле нецентросимметричное положение можно изучать квадрупольное спин-решеточное взаимодействие при воздействии на спин-систему переменным ЭП, причем такое воздействии вызывает квадрупольные переходы $|\Delta m| = 1.2$. Резонансное поглощение энергии ЭП сопровождается изменением заселенностей спиновых уровней. Вследствие индуцированных спиновых переходов разность заселенности уровней, а следовательно и интенсивности сигналов ЯМР, изменяются в отношении [1]:

$$Z = \frac{A}{A_0} \quad (2),$$

где Z-фактор насыщения, A_0-первоначальная амплитуда сигнала, A-амплитуда сигнала при электрическом воздействии ЭП.

Измерения проводились на импульсном спектрометре ЯМР с дополнительным оборудованием для проведения опытов по ядерному электрическому насыщению и температурным измерениям.

Наиболее распространенный способ измерения скорости СРР состоит в наблюдении временной зависимости восстановления намагниченности после полного насыщения подачей нескольких («пачки») 90°-ных ВЧ-импульсов. На рис. 1 и 2 представлены частотные зависимости времени спин-решеточной релаксации полученные при разных температурах, но при одинаковом уровне максимального насыщения Z=0.5. Уменьшение времени СРР в диапазоне частот поглощения энергии ЭП, вероятно связано с изменением характера точечных дефектов (примеси In) в кристалле, выражающемся в переходе в нестабильные состояния, в частности в изменении типа преобладающих дефектов решетки с вакансионного на междоузельный или разрушение областей кластеризации In.

Как можно заметить полуширина частотной зависимости в низкотемпературной области (рис. 2) существенно увеличилась по отношению к измеренной

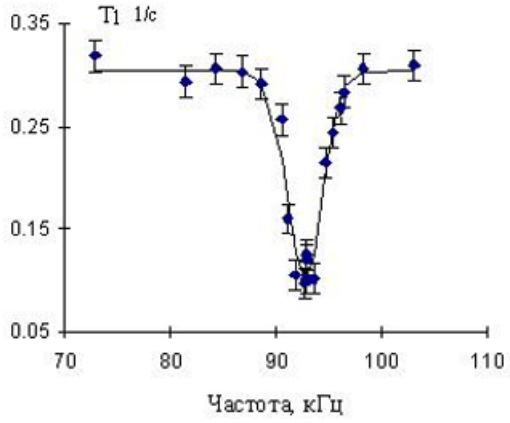


Рис. 1. Частотная зависимость времени СРР при температуре T=305 K и напряжении U=13 В

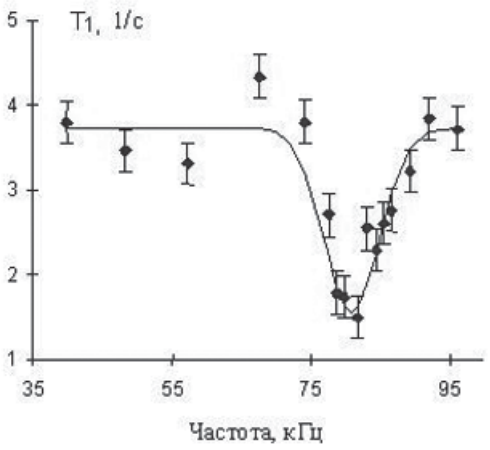


Рис. 2. Частотная зависимость времени СРР при температуре T=115 K и напряжении U=9 В

при комнатной температуре (рис. 1), а относительное изменение T_1 в минимуме заметно ослаблено.

Такой экспериментальный факт объясняется замедлением термо-активированных движений дефектов при низких температурах, и, следовательно, ослаблением спин-решеточного квадрупольного взаимодействия.

Интерпретация результатов с точки зрения примесного механизма спин-решеточного взаимодействия с учетом подвижности дефектов обусловлена тем, что в чистых кристаллах частотная зависимость T_1 не должна зависеть от температуры, а минимум времени релаксации T1min должен удовлетворять условию T1min = Z.T[1], т. е. в нашем случае T1min = 0.5T1. Тогда как из рис. 1, 2 находим соответственно T1min = 0.33T1, T1min = 0.40T1

Литература

1. *Микушев В. М. Чарная Е. В.* Ядерный магнитный резонанс в твердомтеле. / С_кт.-П.: Изд. С.-Петербургского ун-та, 1995, 198 с.

2. *Ефиценко П. Ю., Микушев В. М., Чарная Е. В.* Прямое измерение решеточного и примесного вкладов в спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер. / Письма в ЖЭТФ. Т. 54, В. 10. С. 583–585.

3. *Мавлозаров И., Микушев В. М., Чарная Е.В.* Прямое измерение решеточного и примесного вкладов в ядерную спин-решеточную релаксацию в условии магнитного насыщения. / Письма в ЖЭТФ, Т. 56. В. 1. С. 15–17.

4. *Герр В. В., Столыпко А. Л.* Стимулированная диффузия примесей в кристаллах. / Минералогия и жизнь, II междунар. семинар, 1996. С. 24–25.

Исследование спин-решеточного взаимодействия в GaAs : Cr

А. Л. Столыпко

Сыктывкарский госуниверситет; *alsto@syktsu.ru*

В работе приведены исследования поведения дефектов структуры кристалла арсенида галлия в опытах по электрическому насыщению ЯМР. Электрическое насыщение в данных экспериментах проводилось в стационарном режиме.

Образец представлял из себя кристалл GaAs легированного ионами Cr^{+3} с концентрацией $N \sim 10^{18}$ см$^{-3}$. На данном образце были проведены исследования температурной зависимости вероятности квадрупольных двойных (m = 2) переходов в центре линии для ядра Ga . На полученной зависимости (рис. 1) наблюдается экспоненциальный рост вероятности переходов, имеющий изгиб в районе 250–280 K.

Хотя температурная зависимость и значительно более слабая, чем аналогичная в [1], но она согласуется с выводами данной работы, т. е. такой рост эффективности спин-решеточной связи обусловлен термоактивированной трансляционной диффузией примеси (ионов хрома или его комплексов). Предположительный механизм, вызывающий усиление спин-решеточного взаимодействия в примесных кристаллах обсуждался в [2, 3]. Однако в этих работах примеси считаются неподвижными, и дефектный механизм реализуется с участием некогерентных фононов или спиновой диффузией, таким образом, полученный результат (рис. 1) противоречит модели примесного механизма СРВ при неподвижных дефектах, т.к. проявляется отчетливый температурнозависимый рост Wo. Время спин-решеточной релаксации определяется при той же температуре что и Z, из полученного графика температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации (рис. 2).

Можно предположить, что при достаточно высокой температуре и с ростом эффективной амплитуды электрического поля увеличивается скорость диффузии или реориентации комплексов хрома. Об этом свидетельствует амплитудная зависимость (рис. 3) вероятности переходов, которая получена в двух температурных точках: при комнатной температуре и при T=129 K. Амплитудная зависимость вероятности переходов при электрическом насыщении при комнатной температуре квадратична, а при температурах порядка 130 K- линейна, что указывает на рост с увеличением температуры термоактивационного вклада в спин-решеточную связь.

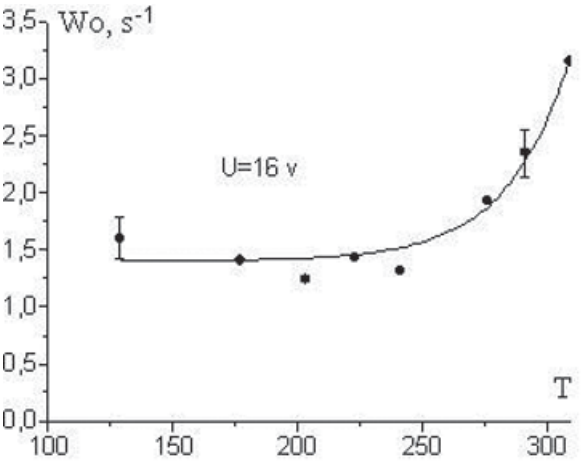


Рис. 1. Температурная зависимость вероятности квадрупольных переходов в центре линии для GaAs : Cr

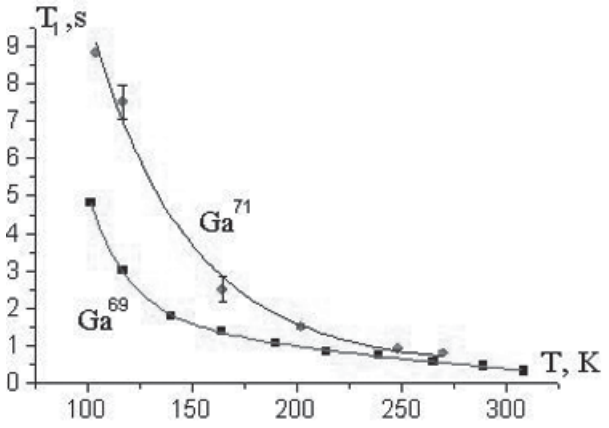


Рис. 2. Температурная зависимость времени СРР для изотопов Ga^{69} и Ga^{71} в GaAs : Cr

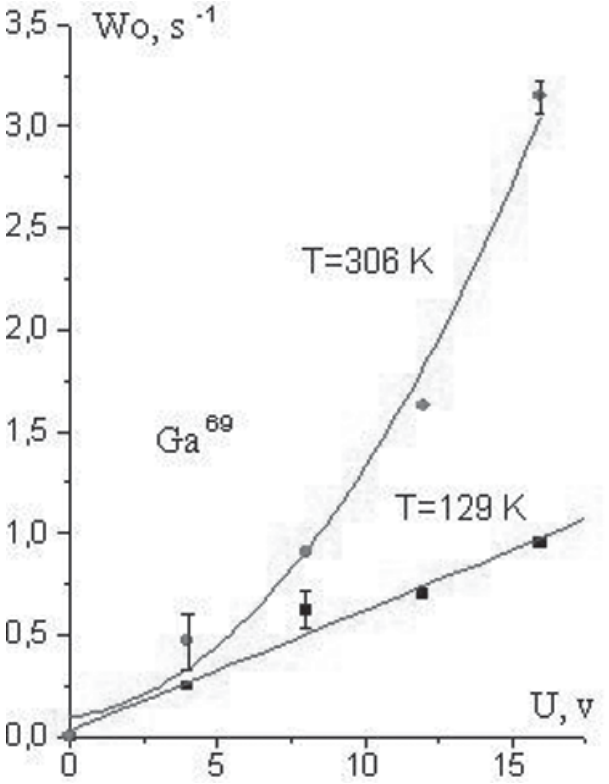


Рис. 3. Амплитудная зависимость вероятности квадрупольных переходов в GaAs : Cr

Согласно теории квадрупольной спин-решеточной релаксации (КСРР), для чистого кристалла отношение времен релаксации изотопов Ga и Ga должно быть равно обратному отношению квадратов их квадрупольных моментов [3]:

$$T/T=(Q/Q) \quad (1)$$

Если определить это отношение в разных температурных точках то можно заметить, что в низкотемпературной области, примерно от 140 K и ниже равенство выполняется — (Q/Q)=0,397 и T/T~0,4, тогда как в высокотемпературной области, начиная с 150 K, равенство нарушается и, например, в 250 K T/T~0,77. Т. е. можно сделать вывод, что при повышении температуры активизируется влияние примесей и дефектный механизм становится преобладающим над кристаллическим, характерным для чистого образца или когда примеси «заморожены».

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о перераспределении примесей в образце при приложении переменного электрического поля амплитудой ~ 10—20 В, что проявляется в сильном ослаблении температурной зависимости спин-решеточной связи.

Литература

1. *Столыпко А. Л.* // ФТТ. 1995. Т37. № 1. С. 55—58.

2. *Голенищев-Кутузов В. А., Самарцев В. В., Соловаров Н. К., Хабибулин Б. М.* // Магнитная квантовая акустика. М.: Наука, 1977. 200 с.

3. *Кулешов А. А., Микушев В. М., Столыпко А.Л., Чарная Е. В., Шутилов В. А.* // ФТТ. Т.28. № 11. С. 3262—3266.

Закономерности взаимодействия амфиболитов с H_2O-NaCl флюидами при 900 °С, 5 кбар

Л. И. Ходоревская

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *khodorevskaya@mail.ru*

Многочисленные находки водно-солевых включений в минералах [1], кристаллических хлоридов в межзерновом пространстве [2], оценки солевой составляющей во флюидах высокотемпературных фаций свидетельствуют о том, что высококонцентрированные растворы и рассолы играют большую роль при высокотемпературном метаморфизме, гранитизации и чарнокитизации. Высокие концентрации солей во флюиде будут менять температуры плавления пород [3], оказывать влияние на составы сосуществующих фаз, растворимость породообразующих минералов, перенос редких и редкоземельных элементов. Однако экспериментальные исследования взаимодействия мафических минералов или пород, их включающих, с подобными флюидами практически не проводились. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия амфиболитов с растворами NaCl при параметрах 900 °С, 5 кбар при $X_{NaCl} = 0–0.5$.

Техника и методика экспериментов

Опыты проводились при 900 °С и давлении 5 кбар на установке высокого газового давления с внутренним нагревом по закалочной методике. Исходным материалом служил тонкоизмельченный амфиболит (Amph) из мафической дайки раннепротерозойского комплекса Становой раннедокембрийской области. Основные составляющие амфиболита представлены плагиоклазом — 25–30 мас. % и амфиболом — 70 мас. %. Амфибол — паргасит с железистостью $f = (FeO) / (FeO+MgO) \approx 0.43$, плагиоклаз An_{46}.

Навеска исходной породы (обычно 25–40 мг) помещалась в ампулу, туда же заливался раствор, соотношение навеска/раствор = 1/10. Ампулы заваривались и выдерживались в режиме опытов, а потом закаливались со скоростью 100° в минуту. Все эксперименты проводились в золотых ампулах с тем, чтобы избежать потерь железа в стенки ампул. Фугитивность кислорода f_{O2} не контролировалась, принималось, что в опытах f_{O2}, близка к буферу Ni - NiO [4]. Продолжительность экспериментов 4 суток. После опытов ампулы скрывались, составы минеральных фаз, расплавов и закалочных стекол, отмеченных в амфиболите, изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа «CamScan MV 2300», оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с полупроводниковым Si(Li) детектором с программным обеспечением «INCA Energy». Изображения поверхности исследуемых образцов получены с применением детектора вторичных электронов.

Результаты экспериментов

Взаимодействие амфиболита с H_2O-NaCl флюидами выражается как: $(Hbl+Pl)_{исх.} + (H_2O\text{-}NaCl) \rightarrow Hbl_1 + Gl \pm Cpx \pm Pl_1 \pm$ Ox.Fe $\pm Fl$, где Hbl_1 и Pl_1 — претерпевшие в ходе опытов изоморфные замещения исходные амфибол и плагиоклаз из амфиболита; *Cpx* и Ox.Fe — образующиеся клинопироксен и оксиды железа (в основном магнетит); *Gl* — расплав, появление которого связано с частичным плавлением породы; *Fl* — осаждаемая при закалке флюидная фаза с растворенными компонентами амфиболита. Краткие характеристики всех фаз представлены ниже.

После опытов амфиболы приобретают резкую зональность, которая в первую очередь связана с изменением железистости минерала: от центра к краям кристаллов железо почти полностью выносится из амфиболов, железистость падает от $f=0.43$ до $f = 0.10$. Вынесенное железо переосаждается в виде магнетита и титаномагнетита. Появление зональности в минерале объясняется тем, что скорость диффузии элементов (в первую очередь Fe и Mg, в меньшей степени другие элементы), в самих кристаллах амфибола (центральная часть минералов) намного ниже скоростей диффузии на границе амфибол – флюид. Увеличение продолжительности экспериментов до 7 суток не приводило к большей гомогенизации состава амфибола. Поэтому принималось, что за время опытов устанавливается равновесие между краями амфибола и остальными фазами. Помимо изовалентного замещения Fe → Mg в амфиболах наблюдался изоморфизм K → Na, калий практически не отмечен в краях минералов, поскольку удаляется из амфибола и распределяется между флюидом и расплавом. Во всех амфиболах к краям увеличивается содержание Ti по сравнению с центрами.

Самым распространенным гетеровалентным изоморфизмом в амфиболах приняты замещения типа Ca + (Mg, Fe^{2+}) → Na + (Al, Ti, $Fe3^{+}$) (1). Результаты экспериментов показали, что при взаимодействии амфибола как с чистой водой, так и с флюидами H_2O-NaCl происходит сдвиг реакции (1) вправо (рис. 1), однако прямой зависимости смещения этой реакции от концентрации NaCl во флюиде установить не удалось.

Редкие плагиоклазы, близкие к An_{95}, и клинопироксены авгиты с $f = 0.20–0.25$ возникали в ре-

зультате взаимодействия амфиболита с чистой H_2O и разбавленными (1–5 мас. % NaCl) растворами, при $X_{NaCl} > 0.1$ ни плагиоклазы, ни клинопироксены не отмечались.

Экспериментально установлено [4, 5 и др.], что взаимодействие пород основного состава с чисто водным флюидом приводит к образованию кислого расплава, возникающего вследствие частичного плавления породы. Подобные расплавы (Gl) отмечались в наших экспериментах. Кроме расплавов (Gl) отмечался другой тип расплавов (Fl). Это хорошо выраженные шарики размером от 20 до 80—150 мкм, легко анализируемые под микроскопом. Их образование объясняется наличием избытка флюидной фазы, задаваемой в опытах, высокой растворимостью минералов при 900 °С, 5 кбар и резкой закалкой. Составы (Fl) и (Gl) идентичны. Те и другие расплавы являются кварц нормативными, и только введение в систему флюидной фазы с $X_{NaCl} > 0.5$ определяет образование нефелин нормативных составов расплавов. Наблюдается положительная корреляция между X_{NaCl} во флюиде и содержанием Na_2O, а также SiO_2 в расплавах Gl и Fl, т. е., рост X_{NaCl} во флюиде приводит к возрастающему выносу SiO_2 из амфиболита и его вхождением в расплав. Соответственно, это приводит к увеличению альбитовой составляющей в расплавах. При X_{NaCl} меняющейся от 0 до 0.5 содержание альбита в соотношении альбит-ортоклаз-анортит в кислых расплавах [6] увеличивается от исходных 60—65 до 90 % (показано стрелкой на рис. 2). Соответственно, накопление в расплавах Ca и Fe, выносимых из амфиболита происходит только при относительно невысоких мольных долях соли во флюиде, $X_{NaCl} < 0.2$ (рис. 3). Mg из амфиболита практически не выносится ни при каких значениях X_{NaCl}. Содержание хлора в расплавах возрастает от 0.4 до 1.5 мас.% с увеличением X_{NaCl} во флюидной фазе от 0.1 до 0.47.

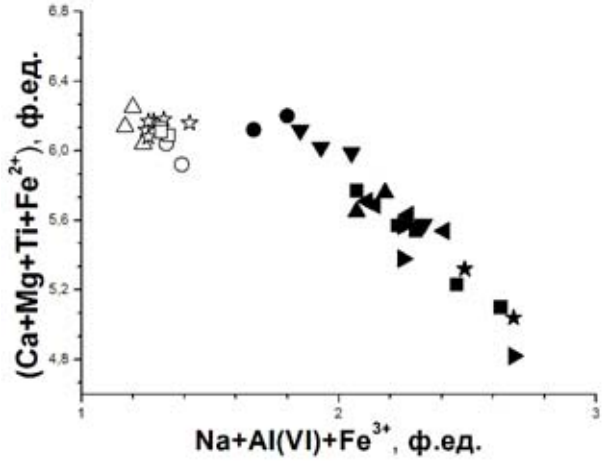


Рис. 1. Проявления гетеровалентного изоморфизма Ca + (Mg, Fe^{2+}) → Na + (Al, Ti, $Fe3^{+}$) в амфиболах: светлые значки — соотношения указанных элементов в исходных амфиболах и в центральной части амфиболов после опытов, затемненные значки — края минералов после опытов

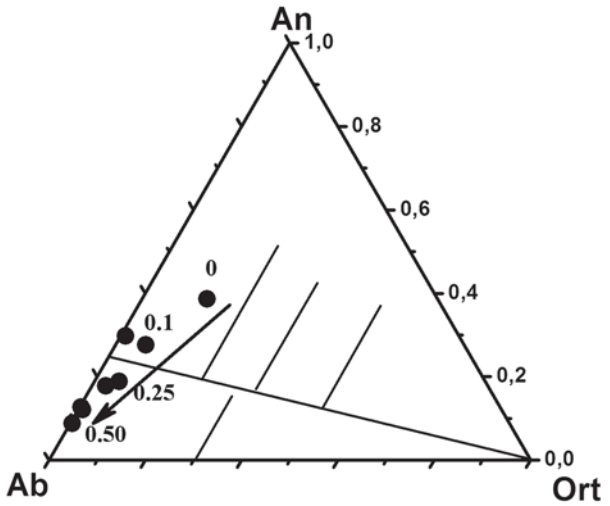


Рис. 2. Соотношения Ab-An-Ort в расплавах Gl и Fl. Цифры на рисунке означают X_{NaCl} в исходном флюиде

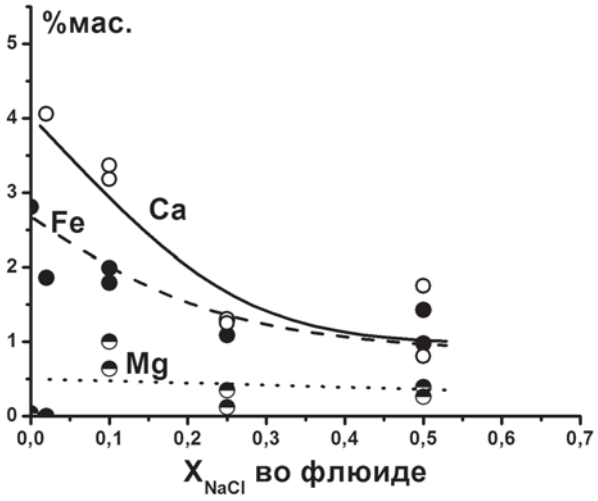


Рис. 3. Зависимость содержания (мас. %) Ca, Fe, Mg в расплавах (Gl) и (Fl) от X_{NaCl} во флюидах

Литература

1. *Touret J. L. R.* Brines in granulites: the other fluid // Bol. Soc. Esp. Mineral, 1995. V. 18, № 1. P. 250–251.

2. *Markl G., Bucher K.* Composition of fluids in the lower crust inferred from metamorphic salt in lower crustal rocks// Nature, 1998. V. 391. P. 781–783.

3. *Webster J.D.* Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: effects of melt composition at 2 kbar and 800 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992. V.56. P. 679-687.

4. *Helz R. T.* Phase relations of basalts in their melting ranges at P = 5 kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases // *J. Petrol.* 1973. V. 14. P. 249–302.

5. *Beard J. S, Lofgren G. E.* Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb // J.Petrol. 1991. V. 32, № 2. P. 365–402.

6. *Barker F., Arth J. G.* Generation of trondhjemitic-tonalitic liquids and Archean bimodal trondhjemite-basalt suites // Geology. 1976. V. 4. P. 596–600.

Межфазовое распределение Pb и Zn в процессе кристаллизации гранитного расплава

В. Ю. Чевычелов
ИЭМ РАН, Черноголовка; *chev@iem.ac.ru*

В процессе кристаллизации гранитного расплава происходит распределение компонентов между тремя и более фазами: выделяющимся флюидом, образующимися кристаллическими фазами (их несколько) и остаточным расплавом [1–3]. При экспериментальном изучении этого явления мы столкнулись с серьезными трудностями, связанными с тем, что при температуре выше солидуса кристаллизация кислого расплава протекает крайне медленно, вследствие высокой вязкости расплава. Поэтому эксперименты проводились в субсолидусной, но близсолидусной области (для акчатауского гранита $T_{сол.}$ ~630–680 °C при P=250 МПа и $T_{сол.}$ ~600–650 °C при P=500 МПа) при давлении не ниже 250 МПа. В этих условиях нами получена достаточно высокая степень раскристаллизации гранитного расплава (более ~50 об. %) и выделяющийся в процессе кристаллизации флюид был близок к равновесию с кристаллическими фазами и остаточным расплавом.

В ходе подготовки экспериментов столбик водонасыщенного стекла (~1 г), предварительно наплавленного из гранита массива Акчатау и содержавшего по ~0.4–0.5 мас.% PbO и ZnO, помещали в заваренную Pt ампулу. Кристаллизация проводилась путем медленного понижения температуры при двух давлениях (P 270 и ~510 МПа): T =630 → 580 °C, P = 285 → 255 МПа и T=600 → 550 °C, P=520 → 500 МПа. Эксперименты проводились на экзоклавной гидротермальной установке при величине f_{O2}, близкой к буферу Ni-NiO. Для извлечения, выделившегося при кристаллизации флюида из межкристаллических пор, применялась изохорическая закалка, при которой с уменьшением температуры давление сбрасывалось с такой скоростью, чтобы поддерживался максимально допустимый свободный объем ампулы. После опыта основная часть раствора находилась в свободной от образца части ампулы и легко извлекалась под действием внутреннего давления при осторожном прокалывании стенки ампулы тонкой иглой.

После опыта в центральной части штабиков закалочных образцов наблюдалось образование больших полостей, стенки которых были сложены достаточно крупными кристаллами полевых шпатов и кварца, размером до 50–100 мкм. По мере удаления от полости вглубь образца размеры кристаллов существенно уменьшаются. На наш взгляд, это свидетельствует о перекристаллизации выросших первоначально из расплава кристаллов под действием флюида, при этом состав последнего приближался к равновесию с перекристаллизованными минералами.

Установлено, что с увеличением давления кислотность раствора, извлеченного после опыта из ампулы, уменьшается: pH ~4.0 в опытах при P ~250 МПа и pH ~6.0 – при P ~500 МПа. Содержание Pb и Zn в выделившемся при кристаллизации расплава флюиде определяли после окончания опыта методами атомной абсорбции и микрозондового анализа сплава сухого остатка раствора с $LiBO_2$ и GeO_2.

Химический состав кристаллических фаз и закалочного стекла определяли с помощью микрозондового анализа в два этапа: вначале с помощью системы Link определяли общий валовый состав фазы, а затем в этой же точке (размер зонда около 5 мкм), используя кристалл-дифракционный спектрометр, более точно определяли содержания Pb и Zn. Кристаллизующиеся в системе твердые фазы представлены кварцем и полевыми шпатами: альбитом (*Ab*), олигоклазом (*Olg*), анортоклазом (*Ancl*) и обогащенным K_2O полевым шпатом неопределенного нами вида (*Kfs*). В кварце примеси свинца и цинка не обнаружены. В остаточном расплаве содержания полиметаллов уменьшаются до 0.2–0.3 мас.% PbO и ZnO. В таблице приведены содержания Pb и Zn во флюиде и полевых шпатах, а также «эффективные» коэффициенты распределения полиметаллов между этими фазами.

Установлено существенное влияние давления на распределение полиметаллов между выделяющимся из гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами. Так при P ~250 МПа цинк предпочтительнее концентрируется во флюиде, чем в кристаллических фазах, за исключением *Kfs*; а свинец равномерно входит в разные фазы — коэффициенты его распределения близки к единице. При P ~500 МПа содержания полиметаллов во флюиде уменьшаются более чем на порядок, одновременно содержания свинца в *Olg* и *Kfs* существенно (в 6–7 раз) увеличиваются. При таком давлении полиметаллы начинают концентрироваться, главным образом, в полевых шпатах (за исключением Zn в *Ab*), причем в большей степени в *Olg* и *Kfs*. Можно отметить отрицательную корреляцию между содержаниями PbO (ZnO) и SiO_2 в составе полевых шпатов, которая, вероятно, отражает изменение содержания анортитового компонента.

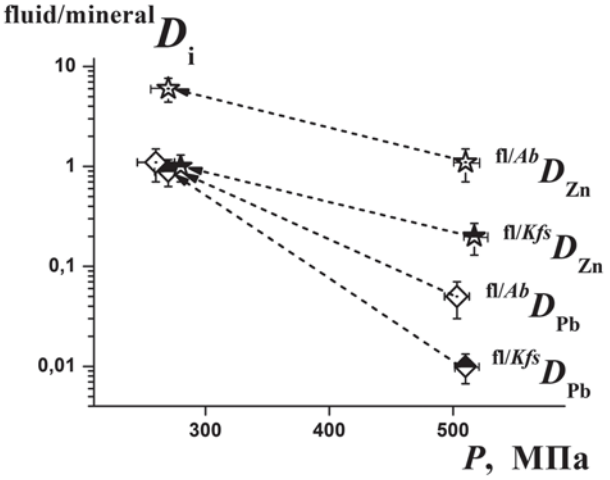
По-видимому, в наших экспериментах свинец может присутствовать в структуре полевых шпатов

Концентрации Pb и Zn в кристаллизующихся полевых шпатах и выделяющемся из расплава флюиде и «эффективные» коэффициенты распределение Pb и Zn (при исходном 0.1*н*HCl+1*н*NaCl растворе и длительности опытов ~12–13 суток)

	T =630 →580 °C, P =285 →255 МПа		T =600 →550 °C, P =520 →500 МПа	
	Pb	Zn	Pb	Zn
$^{fluid}C$, мас.%	0.27±0.07	0.23±0.05	0.02±0.01	0.016±0.005
^{Ab}C, мас.%	0.25	0.04	0.4	< 0.015
^{Olg}C, мас.%	–	–	1.76	0.24
^{Ancl}C, мас.%	0.28	0.03	–	–
^{Kfs}C, мас.%	0.3	0.24	1.76	0.08
$^{fluid/Ab}D$	1.1	6	0.05	> 1.1
$^{fluid/Olg}D$	–	–	0.01	0.07
$^{fluid/Ancl}D$	1	8	–	–
$^{fluid/Kfs}D$	0.9	1	0.01	0.2

в виде «свинцового анортитового» комплекса-минала ($PbAl_2Si_2O_8$), либо заменяя два атома калия с образованием одной катионной вакансии в *Kfs* ($PbAl_2Si_6O_{16}$). Цинк в этих условиях скорее остается в расплаве или в *Olg*, минимально входя в *Ab*. Экспериментально полученные результаты хорошо согласуются с природными геохимическими данными, которые свидетельствуют, что при кристаллизации кислых магматических пород полевые шпаты концентрируют Pb лучше других минералов, в то время как Zn при этом преимущественно накапливается в слюдах и амфиболах, замещая двухвалентные магний и железо [4].

На рисунке показано влияние давления на распределение полиметаллов. Обращает на себя внимание заметная разница в поведении Pb и Zn в данной системе. С уменьшением давления коэффициенты распределения Pb и Zn возрастают, но в разной степени: для Pb на 1.5–2 порядка, а для Zn в ~5 раз. Если во флюиде концентрации этих элементов близки между собой, то в полевых шпатах может содержаться много больше Pb, чем Zn. Такому преобладанию



Влияние давления на «эффективные» коэффициенты распределения Pb и Zn между отделившимся от гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами

Pb способствует увеличение анортитового компонента и рост давления. Так при P~500 МПа содержание Pb в полевых шпатах на 1–2 порядка больше, чем во флюиде; а содержание Zn в *Ab* близко к его содержанию во флюиде и существенно возрастает лишь в *Olg* и *Kfs*, хотя и в меньшей степени, чем для Pb.

Можно предположить, что кристаллизация гранитных массивов на разных глубинах при прочих равных условиях будет продуцировать магматогенный флюид с разной степенью потенциальной рудоносности. Большую потенциальную продуктивность в отношении полиметаллов (Pb, Zn) будут иметь менее глубинные (~250 МПа) тела. В условиях глубинной (~500 МПа) кристаллизации магмы, в зоне ее образования, Pb практически не будет уходить во флюид, концентрируясь в *Pl* и *Kfs*, которые в результате дальнейшего взаимодействия с флюидами и перекристаллизации могут также служить источником рудного вещества на постмагматическом этапе. Цинк, в отличие от свинца, в гораздо меньшей степени входит в полевые шпаты. И поскольку в рудных месторождениях эти металлы залегают совместно, образование рудоносных флюидов, связанных с лейкократовыми гранитами, по механизму solid → fluid на постмагматическом этапе представляется менее предпочтительным, по сравнению с образованием высокотемпературного рудоносного магматогенного флюида в результате взаимодействия melt → fluid, при котором поведение Pb и Zn является более сходным [1].

Литература

1. *Чевычелов В. Ю.* Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. докт. геол.-мин. наук. Москва, 2013. 64 с.

2. *Chevychelov V. Yu.* Differentiation of Pb and Zn between the phases of fluid-granitic melt system // Experiment in GeoSciences. 1993. V. 2. No 2. P. 18–25.

3. *Чевычелов В. Ю., Салова Т. П., Эпельбаум М. Б.* Дифференциация рудных компонентов (Pb, Zn и W, Mo) во флюидно-магматической (гранитоидной) системе. В кн.: Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994. С. 104–121.

4. *Антипин В. С., Коваленко В. И., Рябчиков И. Д.* Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах. М.: Наука, 1984. 254с.

7. Биоминералогия. Органические минералы и биоминеральные взаимодействия

К вопросу о связующих функциях мира минералов и биотических сообществ

Е. Е. Барабашева
ЗабГУ, Чита; *barabasheva@mail.ru*

Минералы и горные породы — это неотъемлемая часть окружающей среды, напрямую связанная с растениями и животными. Мир камня предположительно несколько древнее живого мира, он оказывал и до сих пор оказывает глубокое влияние на биоту Земли. Связь минералов с живой природой может прослеживаться как на протяжении жизни отдельных организмов, так и на протяжении геологической истории живой и неживой субстанции планеты.

Породы и минералы играют основную роль в жизнедеятельности биоты, как субстрат для обитания, минералогические добавки к пище, орудия действия, материал для строительства жилищ и прочее. В тоже время, отмирая, биота служит материалом для построения минералов, как в виде окаменевших остатков, так и непосредственно как строительный материал для роста новых минералов. Процесс превращения органических остатков в окаменелости (фоссилизация) протекает в весьма разнообразных формах. В некоторых случаях отмершие организмы захораниваются целиком и заполняются минеральным составом вмещающих отложений, но чаще происходит перекристаллизация. Еще один тип фоссилизации реализуется путем массообмена, т.е. обменных химических реакций. При этом организмы, заключенные в породе, сначала растворяются, а затем возникшие полости заполняются другими минеральными веществами.

Если рассматривать живую и неживую природу с точки зрения жизненных функций, возникает еще более тесные связи между ними.

Каждый кристалл может расти. При этом сначала на его поверхности осаждается небольшая группа атомов, образуя «колонию» или «кристаллический зародыш». К его контуру присоединяются новые атомы, и зародыш начинает разрастаться. Дж. Франк (1948), объясняя рост кристаллов, предположил, что на поверхности быстро растущего кристалла остается неисчезающая ступенька за счет дефекта объема кристалла, названная винтовой дислокацией. Винтовая дислокация представляет собой результат сдвижения части одного участка в кристалле относительно другого. В кристалле может существовать множество винтовых дислокаций, которые обеспечивают ему рост по спирали, создают условия для увеличения массы и облегчают деформацию. Рост кристалла происходит в результате захвата новых примесей, состав и признаки которых передаются от «предковых» форм.

Регенерация (восстановлению утраченной конечности) широко распространена среди животных (в основном среди беспозвоночных). Только некоторые виды способны регенерировать целую особь из небольшого фрагмента. Подобно живым организмам среди кристаллов также возможна регенерация как отдельных фрагментов, так и большей части утраченного кристалла.

В настоящее время на основе выращивания синтетических агрегатов проводятся исследования генетической памяти кристаллов, которые «помнят» к какому разряду они относятся и строят себя и себе подобных по определенным кристаллофизическим законам. Им свойственен также эффект хранения информации или запоминания предшествующей формы, способность «разумно» приспосабливаться к внешним условиям.

Связанные энергией взаимодействия атомы колеблются в узлах кристаллической решетки. Даже при снижении температуры кристалла до абсолютного нуля колебания, называемые в физике нулевыми, не исчезают. Они являются важнейшим свидетельством «жизни» кристалла, необходимым условием его существования. Атомы кристаллов не только колеблются энергетически, но и подчиняются законам термодинамики. Откуда берется энергия для обеспечения жизни кристалла — до сих пор неясно. При контакте с минералами излучаемая ими энергия влияет на биологические клетки и ткани живых организмов, происходит взаимообмен энергетикой и информацией.

Что касается строения минералов, то можно сказать, что они имеют «скелет» в виде кристаллической решетки и даже своеобразную «кровеносную» систему — направленный поток электронов, поддерживаемый разностью потенциалов.

Непременным признаком жизни кристалла является самодиффузия, которая выражается в том, что составляющие кристалл атомы периодически меняют свои места, колеблются и меняют положения равновесия, «блуждая» по кристаллической решетке. При этом свойства и структура кристалла остаются неизменными, происходит только флуктация энергии.

К совершенно неожиданным признакам «жизни» кристалла относится самопроизвольная миграция расположенных в нем микрокристаллических газовых пузырьков. Хаотическое тепловое движение атомов кристаллов пытаются определить, как вариант броуновского движения. Наличие такого дви-

Минералы и горные породы	Живые организмы
1. Имеют кристаллический двумерный зародыш	1. Имеют зародыш в виде эмбриона (развития организма от стадии зиготы)
2. Способность роста путем присоединения новых атомов	2. Способность роста путем деления клеток
3. Усталость минералов возникает в результате сложного взаимодействия электрических, механических и электрохимических процессов	3. Усталость организма возникает при физических и умственных нагрузках
4. Способность отдыхать при снятии нагрузок, а также в условиях, приравненных к условиям их места образования	4. Способность отдыхать при снятии физических и умственных нагрузок в спокойной среде обитания
5. Способность болеть при помещении их в неблагоприятную среду или при получении отрицательной энергетики	5. Способность болеть при попадании в неблагоприятную или вирусную среду или при получении отрицательной энергетики
6. Присутствует процесс старения, выражаемый в микрорастрескивании субстанций	6. Присутствует процесс старения в результате замедления жизненных функций
7. Смерть в результате статической усталости и полного разрушения кристаллов	7. Смерть в результате остановки жизненных функций
8. Способность издавать звуки, предупреждая о предельных нагрузках, опасных для «жизни» кристалла	8. Способность издавать звуки предупреждая об опасности и в процессе общения
9. Имеют генетическую память, память формы	9. Имеют мгновенную, кратковременную, оперативную, долговременную, генети-ческую, двигательную, зрительную, слухо-вую, осязательную, обонятельную, вкусо-вую, эмоциональную и др. виды памяти
10. Способность приспосабливаться к внешним условиям	10. Способность приспосабливаться к внешним условиям
11. Захват и передача по наследству основополагающих признаков	11. Генетическая наследственность от предковых форм (передача признаков)
12. Регенерация обломленных частей кристалла	12. Регенерация оторванных конечностей
13. Передача информации о своем строении на расстояние	13. Передача информации о своем строении на расстояние
14. Колебательная энергия взаимодействия, энергия в виде диффузии, энергетические излучения, вибрации в волновой форме	14. Энергия взаимодействия в виде общения и энергетических излучений
15. Наличие «скелета» в виде кристаллической решетки и «кровеносной системы» в виде потока электоронов	15. Наличие скелета и кровеносной системы
16. Наличие дефектов строения кристаллов	16. Наличие дефектов строения живого тела
17. Проявление активности минералов по отношению к живым организмам (внутреннее и внешнее)	17. Проявление активности живых клеток по отношению к различным минералам (внутреннее и внешнее)

жения было доказано экспериментально в опытах с блуждающими пузырьками гелия в минералах меди. Пузырьки в них образовывались при предварительном облучении потоком альфа частиц [1].

Среди минеральных агрегатов очень распространено явление дефектности — отклонения от идеальной правильности в строении кристалла. Одни дефекты предписаны законами физики (кристалл обязан их иметь в качестве непременных признаков «жизни»), другие возникают в силу различных случайностей при его росте или в процессе «службы» человеку. Именно в дефектах сосредоточены вся сила и слабость камней, транспортные магистрали, способность приспосабливаться к условиям окружающей среды и реагировать на внешние явления. Благодаря наличию дефектов кристалл удерживает память о событиях, невольным участником которых он был.

Еще в 20-х годах прошлого столетия академик А.Ф. Иоффе и физик Пауль Эренфест пришли к выводу, что при большой нагрузке на кристаллы происходит их деформация, сопровождаемая звуком [1]. Причина тому — появление в кристалле новых дефектов (полостей и трещин), вследствие которых спектр издаваемого им звука изменяется. В процессе внутреннего «прослушивания» кристаллов осуществляется ранняя диагностика их «заболеваний».

Строение минерала стабильно, пока он находится в «родной» среде (месте своего образования). При изменении условий существования (космических, геохимических, тектонических, физических (факторы температуры и давления), гипергенных, климатических, биотических и прочее) форма кристаллов начинает изменяться, и он постепенно стареет, разрушается и умирает.

Усталость минералов возникает в результате сложного взаимодействия электрических, механических и электрохимических процессов и выражается в микрорастрескивании. Статическая усталость приводит к постепенному старению и последующему умиранию кристаллов.

Минералы способны болеть в силу несоответствия условий среды для их существования, либо принимая отрицательную энергетику живых организмов. Для восстановления сил и отдыха минералов их необходимо поместить в среду, близкую к условиям места их образования.

Если проанализировать все вышеперечисленные функции кристаллов и сопоставить их с функциями живых организмов, то практически невозможно провести грань между живой и неживой природой (таблица).

Таким образом, можно говорить о том, что для планеты Земля минералы и горные породы, так же как и биотические сообщества, выполняют роль информационных узлов или узлов сознания.

Литература

1. *Кривенко В. В., Хмелевская А. В., Потебня Г. П.* Литотерапия. М.: «Педагогика-Пресс», 1994. 222 с.

Сравнение структурных особенностей керогена доманиковых отложений

Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *burdelnaya@geo.komisc.ru*

Преобразования в структуре керогена, протекающие в гидротермальных экспериментах с органическим веществом (ОВ) осадочных пород, могут в некоторой степени отражать ход трансформации ОВ в процессе природного катагенеза [1, 2].

Исследование преобразования ОВ доманикового сланца, отобранного из обнажения по р. Чуть (Ухтинский район) при его обработке в автоклаве в присутствии воды при различных температурах (от 250 °С до 325 °С с шагом 25 °С) показали закономерное изменение элементного состава керогена с ростом температуры прогрева, связанное со снижением атомных отношений H/C и O/C, потерю алифатических цепей керогеном и перераспределению ароматических структурных фрагментов в его матрице [3].

По результатам Rock-Eval пиролиза, полученным для термообработанного при различной температуре водного пиролиза образца р. Чуть и исследуемых пород гряды Чернышева можно наблюдать, что интервал изменения величины T_{max} (421–427 °С), характерный для термообработанных при 300 °С и 325 °С пород доманика, соответствует разбросу значений T_{max}, полученных для пород из разреза по р. Шарью (табл.). Таким образом, зрелость ОВ образцов Ш-38/39 и Ш-40/41, согласно T_{max}, соответствуют зрелости органического вещества прогретой при высоких температурах породе сланца из обнажения по р. Чуть (300–325 °С). Водородный индекс прогретой при различных температурах породы имеет высокие значения и существенно не изменяется при более высоких температурах гидротермального эксперимента (300–325 °С), что подтверждает значительный генерационный потенциал пород, подвергшихся высокотемпературной обработке и его нерастраченные углеводородные ресурсы. Доманиковые породы из разреза по р. Шарью также имеют высокий показатель HI (таблица).

В ^{13}C CP/MAS ЯМР спектрах керогенов исходного, прогретого сланца из разреза по р. Чуть, доманиковых отложений из разреза по р. Шарью и породы из скв. Харутамыльская-1 (Косью-Роговская впадина) выделяются две основных полосы, отвечающие за наличие алифатического (в области 10—45 м. д.) и ароматического (в области 110—150 м. д.) углерода. Соотношение $C_{алиф}/C_{аром}$, рассчитанное на основе интегральных интенсивностей сигналов, относящихся для $C_{алиф.}$ — к алифатическому углероду (в метильных, метиленовых и метиновых группировках), для $C_{аром.}$ — к ароматическому углероду, выше в доманиковых образцах из коллекции поднятия Чернышева и указывает на повышенное содержание алкильных цепей в структуре керогена

Геохимическая характеристика ОВ исследованных доманиковых отложений

образец	литология	$C_{орг}$, %	$\beta^{ХБ}$, %	T_{max}, °C	HI	H/C	TR	$C_{ал}/C_{ар}$
Шарью 38/39	горючий сланец	32.8	7	420	547	1.17	0.34	1.76
Шарью 40/41	глинистый известняк	12.0	7	429	552	1.10	0.26	1.78
Чуть (исх.)	горючий сланец	19.5	11	412	588	1.23	0.51	1.35
Чуть (250 °С)	горючий сланец	19.1	4	415	591	1.14	0.48	1.34
Чуть (275 °С)	горючий сланец	18.9	9	417	591	1.14	0.39	1.24
Чуть (300 °С)	горючий сланец	13.8	67	421	535	1.03	0.20	0.97
Чуть (350 °С)	горючий сланец	10.4	122	427	448	0.88	0.10	0.65
Харутамыльская-1	кремнистый аргиллит	9.2	1	–	–	0.97	0.01	1.08

данных отложений. Спектры керогена, выделенного из породы из скв. Харутамыльская-1, и керогена, выделенного из сланца (Чуть), прогретого при 300 °С, идентичны друг другу. Значения соотношения $C_{алиф}/C_{аром}$, характерные для данных керогенов, находятся в пределах 1, при этом атомное отношение H/C также соответствуют единице, что может указывать на равную степень преобразованности химической структуры обоих керогенов. По результатам пиролитической газовой хроматографии эти керогены имеют остаточные алкильные цепочки, кероген из скв. Харутамыльская-1 потерял большую часть гетероароматических соединений. Тиофеновый индекс данного образца (0.01) значительно ниже термообработанного при 300 °С геополимера (таблица). В термообработанных образцах Чути при 250 и 275 °С тиофеновый индекс (TR) мало изменяется, при более высоких температурах автоклавирования наблюдаются значительные потери сернистых структур в керогене, TR снижается в 2–3 раза. Для керогена, выделенного из отложений по р. Шарью, значения TR варьируют в пределах 0.29–0.34 и сравнимы со значениями TR для прогретых при 275–300 °С образцов Чуть (таблица).

Сравнение структурных особенностей керогенов, выделенных из доманиковых отложений из разрезов по р. Чуть, Шарью и скв. Харутамыльская, позволило в некоторой степени охарактеризовать ряд ОВ с разной степенью зрелости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00699-а, гранта молодых ученых УрО РАН № 13-5-НП-301, а также при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-М-57-2047.

Литература

1. *Koopmans M. P., Rijpstra W. Irene C., de Leeuw J. W., Lewan M. D. and Sinninghe Damstee J. S.* Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan // Org. Geochem., 1998. Vol. 28. No 7–8. Pp. 503–521.

2. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геологии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.

3. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013. Т. 53, № 3.

Изотопный состав углерода индивидуальных алканов битумоида и термобитума средневолжских горючих сланцев

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная

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

Изотопный состав углерода несёт важную информацию об исходном органическом веществе осадков, в меньшей мере об условиях его накопления. Роль катагенеза в изменении величины $\delta^{13}C$ органического вещества не в полной мере изучена. Объектами настоящего исследования стали средневолжские горючие сланцы, образцы которых были отобраны из обнажений по рр. Сысола (с. Койгородок), Важью (пос. Поинга), Кобра (пос. Синегорье). Геохимия органического вещества данных отложений изучена нами ранее с высокой степенью детальности [1, 2].

Дебитуминизированные кусочки горючих сланцев загружали в автоклав и нагревали в присутствии воды до 300 °С/24 часа. После остывания порода экстрагировалась хлороформом. Из битумоида исходной породы и термобитума выделялась алифатическая фракция, а из неё, в свою очередь, *н*-алканы. Для их выделения применялся метод соосаждения с мочевиной в среде этанола. Изотопный анализ углерода индивидуальных *н*-алканов выполнялся на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage фирмы Thermo, соединённом с хроматографом Trace GC Ultra через окислительный реактор и систему переключения потоков GC IsoLink.

Ранее мы изучили изменения изотопного состава углерода термобитумов, полученных из юрского горючего сланца при различных температурах [3]. Было установлено, что рост температуры водного термолиза приводит к утяжелению углерода как алифатической так и ароматической фракций с ростом температуры обработки породы в автоклаве, при сохранении существенной величины D между ними. Эти тенденции могут являться признаком образования компонентов алифатической и ароматической фракций термобитума за счёт термического распада изотопно-независимых структур керогена.

Изотопный профиль углерода *н*-алканов исходного битумоида характеризуется накоплением тяжёлого изотопа углерода с ростом молекулярной массы углеводорода. При этом существуют чёткие изотопные экскурсы в сторону облегчения для углерода нечётных углеводородов состава C_{17}, C_{19}, C_{21}.

Эти экскурсы отвечают нечётностям в молекулярно-массовом распределении *н*-алканов (рис. 1, 2). Можно полагать, что эти углеводороды являясь унаследованными непосредственно от липидной фракции фитопланктона исходного ОВ несут его изотопную метку. Исчерпывающая экстракция битумоида из исходной породы с последующим нагревом породы в автоклаве привели к формированию термобитума. Распределение *н*-алканов термобитума существенно отличается от их распределения в битумоиде исходной породы. В термобитуме сглаживается доминирование нечетных углеводородов, характерных для битумоида исходного сланца и в средне- и в высокомолекулярной областях. Более того, среди *н*-алканов термобитума проявляется доминирование чётных углеводородов состава C_{24} и C_{26}, чего нет в битумоиде исходной породы. Вполне очевиден биомаркирующий характер данных углеводородов, так как термическая деградация структур, в общем случае, приводит к равномерному распределению *н*-алканов, например в пиролизате керогена.

Углерод *н*-алканов состава C_{15}–C_{24} термобитума во первых, значительно утяжеляется по сравнению с термобитумом исходной породы, а во вторых его изотопный состав теряет вариативность, связанную с нечетностью. Из этого следует, что происхождение указанного интервала гомологов отлично в термобитуме, а их образование может быть связано с разрушением длинноцепочечных *н*-алкильных фрагментов, входящих например, в структуру ископаемого алгаенана.

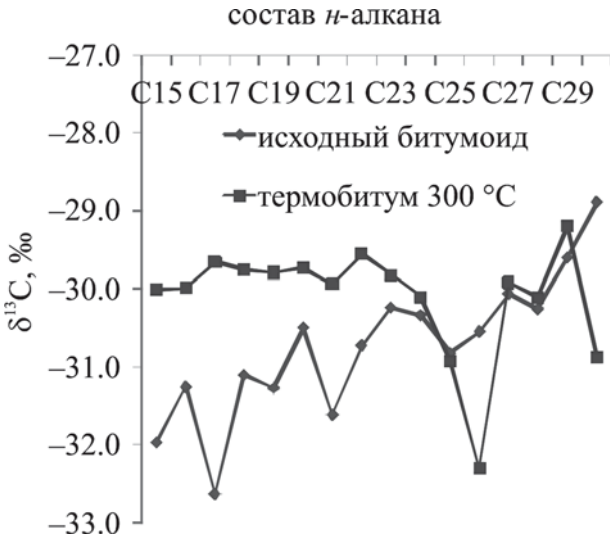


Рис. 2. Изотопные профили углерода *н*-алканов битумоида исходной породы и термобитума полученного при 300 °С средневолжских горючих сланцев. Усреднение изотопных значений для битумоида и термобитума для 3 образцов

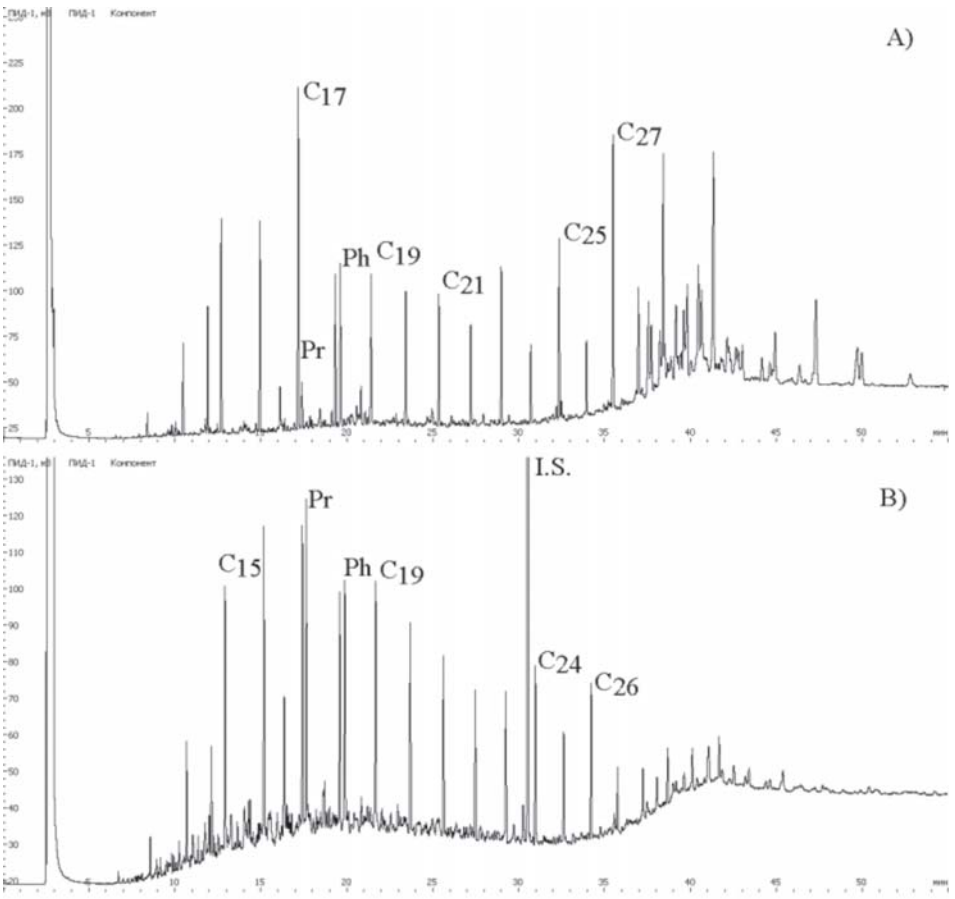


Рис. 1. Хроматограммы: А — фракция насыщенных углеводородов битумоида исходного сланца Важью 1/5/3; В — фракция насыщенных углеводородов термобитума того же образца обработанного в автоклаве при 300 °С

Углерод *н*-гексакозана (C_{26}) значительно легче углерода остальных *н*-алканов, величина D достигает при этом 3 ‰ $\delta^{13}C$. Изотопное отличие углерода и выделение в молекулярно-массовом распределении данного соединения на фоне прочих гомологов может свидетельствовать об особом происхождении структуры предшественника. Углеводород состава н-C_{24}, выделяясь, как и *н*-C_{26} в молекулярно-массовом распределении термобитума не имеет значимой изотопной метки в сравнении с другими гомологами.

Заключение:

Нагрев горючего сланца в автоклаве привёл к формированию термобитума отличающегося от битумоида исходной породы не только по распределению ациклических биомаркеров, так и по изотопному составу их углерода. Разница в распределении и изотопном составе углерода алканов битумоида исходной породы и термобитума является признаком смены доминирующего механизма формирования *н*-алканов при переходе от естественного протокатагенеза к гидротермальному воздействию, имитирующему начальные этапы ГФН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00699а, программ фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-1027 и 12-М-57-2047.

Литература

1. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Смолева И. В.* Фракционирование изотопов углерода при искусственном созревании органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012, №5. С. 15–18.

2. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Шанина С. Н., Макарова Е. С.* Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // Нефтехимия, 2004. Том 44. № 6. С. 449–458.

3. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Сероорганические соединения верхнеюрской сланценосной толщи Сысольского района // Нефтехимия, 2003, т. 43, № 4. С. 256–265.

Состав стабильных изотопов глендонитов из отложений Белого моря

О. С. Ветошкина[1], А. Р. Гептнер[2], В. В. Петрова[2]

[1] Институт геологии Коми научного центра УрО РАН; *vetoshkina@geo.komisc.ru*

[2] Геологический институт Российской академии наук; *heptner@mail.ru; v.petrova.v@gmail.com*

В последние годы для расшифровки условий и обстановки образования глендонитов разного возраста широко привлекаются изотопные ($\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{18}O_{карб}$) методы. При этом отмечается, что при исследовании отложений, испытавших значительные диагенетические изменения, данные о составе стабильных изотопов глендонитов не могут определённо свидетельствовать о первоначальной обстановке их формирования [1]. Интерес исследования глендонитов местонахождения Оленица на Белом море заключается в том, что они располагаются в позднеголоценовых осадках с морской фауной. Местонахождение глендонитов (беломорских рогулек) на литорали Белого моря детально изучено и описано коллективом авторов [2]. В работе были рассмотрены условия залегания и распространения глендонитов на литоральной отмели Белого моря у села Оленица, их морфология, микроструктура и вещественный состав, опубликованы первые результаты по составу стабильных изотопов углерода и кислорода валовых проб глендонитов и конкреций Белого моря. Исследование показало, что кальцит является основным минералом, слагающим тела беломорских глендонитов, однако химический состав последних не одинаков и зависит, главным образом, от их внутренней структуры. Анализ полученных материалов позволил авторам прийти к выводу о бактериальном происхождении карбоната литоральных отложений Белого моря [2].

В настоящей работе представлены новые данные, полученные при изучении стабильных изотопов беломорских карбонатов. Были исследованы три группы образцов: глендониты, карбонатные конкреции, а также раковины моллюсков Mytilus и Astarta, запечатанные в карбонатных конкрециях и включенные в глендонит. Измерения изотопного состава углерода и кислорода были выполнены на масс-спектрометре Delta V Advantage, соединенном с устройством Gas BenchII. Точность параллельных измерений лучше, чем 0.1 ‰ для $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$.

Значения изотопного состава углерода кальцита раковин моллюсков из морских отложений Белого моря варьируют в довольно узком диапазоне (см. рисунок): от –5.5 до –1.3 ‰ PDB и приближаются к значениям $\delta^{13}C$ морских карбонатных минералов ($\delta^{13}C \sim 0$). Современные раковины Mytilus характеризуются значениями $\delta^{13}C$: –1.4 и –1.6. Раковины Astarta в среднем «тяжелее» по углероду, чем

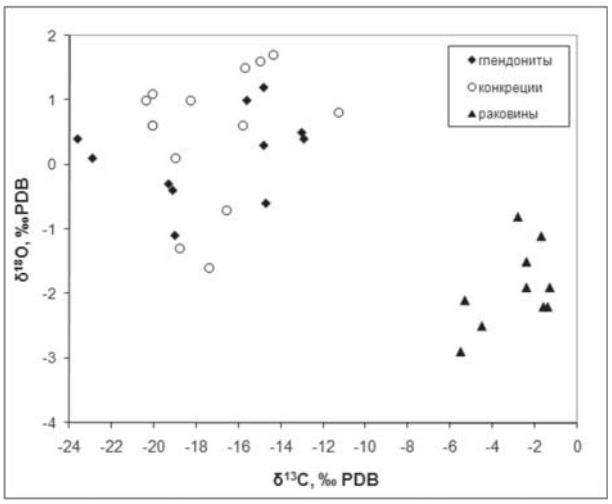
запечатанные в карбонатные конкреции раковины Mytilus, хотя нет очевидных различий среды обитания моллюсков разных видов. Причины «облегчения» раковин Mytilus, т. е. нарушения изотопного равновесия при их формировании, не ясны. Процессы биоминерализации не всегда подчиняются термодинамическим законам, контролирующим осаждение неорганического кальцита. «Жизненный (витальный) эффект» объясняется скоростью формирования, включением продуктов метаболизма в раковину и влиянием микросреды обитания, окружающей организм [3]. Возможно, различные разновидности организмов мигрировали в пределах водоема и формировались в предпочтительной для них среде обитания, например, в разных экологических нишах, или их рост происходил лишь в благоприятные периоды.

Наиболее широким спектром вариаций величин $\delta^{13}C$ характеризуется кальцит глендонитов. Общий предел изменения их величин $\delta^{13}C$ составляет $-23.6 \div -12.9$ ‰ с большинством данных, попадающих между значениями $\delta^{13}C$ -19 и -14 ‰. Для конкреций, запечатывающих глендониты и включающих раковины морских моллюсков, отмечены сходные вариации — от -20.4 до -11.3 ‰ PDB. Как видно, часть результатов значительно занижена и приближается к значениям $\delta^{13}C$ органического вещества ($-25.4 \div -29.4$ ‰) морских осадков [4]. Сопоставление литературных данных по соотношению изотопов голоценовых глендонитов и ассоциирующих с ними карбонатных конкреций [1, 2 и др.] с полученными из местонахождения Оленица показывает в целом близкие значения.

Полагают, что значения $\delta^{13}C$ карбонатных минералов отражают вклад CO_2 различных генераций при их формировании [5, 6, 7 и др.]. Широкий диапазон вариаций изотопного состава углерода кальцита глендонитов и конкреций является, в конечном счете, суммарным результатом разных процессов: в первую очередь, включение в их состав CO_2 с легким изотопным составом углерода — продукта окисления органического вещества. Значения $\delta^{13}C$ карбоната из местонахождения Оленица действительно указывают на значительный вклад органики (растительность, ткани животных и др.) в состав глендонитов и конкреций, формировавшихся практически одновременно и в сходной геохимической обстановке. Количество доступного активного органического вещества и карбонатного абиогенного вещества, а также скорость осаждения были важными факторами, контролирующими основной механизм распределения изотопов углерода карбонатов в глендонитах и конкрециях. Различие значений $\delta^{13}C$ кальцита в глендонитах и конкрециях может быть проинтерпретировано как показатель относительного времени их формирования. Очевидно, «изотопно-легкий» бикарбонат, появляющийся в системе на начальном этапе в результате преобразования органического вещества, вовлекался в карбонатообразование, вызывая «облегчение» карбоната. Изменение состава поровых растворов приводит к возникновению на других участках уже относительно «тяжелых» карбонатов, которые достигали изотопного равновесия с более поздними растворами, обогащенными тяжелыми изотопами углерода. То есть глендониты и конкреции позднего этапа характеризуются более высокими значениями $\delta^{13}C$.

Интервал величин $\delta^{18}O$ кальцита раковин от -2.9 до -0.8 ‰ PDB. Распределение изотопов кислорода в карбонатных минералах определяется главным образом равновесной температурой их осаждения и изотопным составом воды (раствора), из которой они осаждаются. Последний, в первую очередь, обусловлен изотопным составом различных природных вод, на базе которых происходит карбонатообразование [8]. Исследованное уникальное местонахождение глендонитов располагается в литоральных осадках недалеко от берега у устья небольшой реки. Известно, что в Белом море средние значения $\delta^{18}O$ поверхностных вод (до глубин 10–15 м) характеризуются величинами от -3 до -6 ‰ и глубинных вод – от -1.5 до -3 ‰ [2]. При расчёте температур формирования раковин, глендонитов и конкреций, вероятно, следует учитывать не только общий опреснённый состав вод бассейна Белого моря (Кандалакшский залив), но и возможность проникновения в морские осадки пресных метеорных вод с потоком подземных вод.

Расчет равновесных изотопно-кислородных температур образования кальцита при использовании уравнения фракционирования в системе биогенный кальцит–вода [9] показал, что величины $\delta^{18}O$ раковин соответствуют температурам: $4 \div 12$ °C (при $\delta^{18}O$ воды $= -4$‰).



Зависимость $\delta^{18}O_{карб}$ от $\delta^{13}C_{карб}$ в глендонитах, конкрециях и раковинах из голоценовых отложений Белого моря

Величины $\delta^{18}O$ кальцита конкреций изменяются в широком интервале (рис.) от –1.6 до 1.7 ‰. Диапазон вариаций значений $\delta^{18}O$ глендонитов несколько уже, от –1.1 до 1.2 ‰ PDB. Как видно, конкреции и глендониты весьма сходны по изотопному составу. На диаграмме (см. рисунок) наблюдается наложение полей, соответствующих глендонитам и конкрециям, которые имеют тенденцию к более высоким значениям $\delta^{18}O$ карбоната по сравнению с раковинами. Располагая большим количеством изотопных анализов, можно уверенно констатировать, что процесс формирования глендонитов и конкреций в осадке заметно отличался от той обстановки, в которой жили и формировали раковину моллюски.

Изотопно-кислородные температуры образования кальцита глендонитов, рассчитанные по уравнению, полученному в результате экспериментов по неорганическому синтезу [10], при $\delta^{18}O_w = -4$ ‰ составляют –6 ÷ 3 °С. Диапазону изменения изотопного состава кислорода конкреций при $\delta^{18}O_w = -4$ ‰ соответствуют температуры –7 ÷ 5.5 °С. Некоторые из них ниже возможных температур воды в Белом море (~ до –3 °С). Скорее всего, из-за различий в механизме реакций, выражение температурной зависимости для кальцита, полученного неорганическим путем [10] в условиях равновесия, не может быть применено к биогенному кальциту. На возможность широкого участия микроорганизмов при формировании беломорских глендонитов определённо указывает наличие в карбонатных образованиях круглых и овальных отверстий от разрушенных бактериальных чехлов, а также минерализованные бактериальные нити и гликокаликс в ассоциации с карбонатными гранулами и фрамбоидрами пирита. Расчет изотопных температур осаждения биогенного кальцита [9] из морских отложений показал, что рост конкреций и глендонитов происходил при температурах от –3 до 7 °С, при $\delta^{18}O_w = -4$, что близко к возможным температурам и изотопному составу поровой воды.

Наблюдающееся отличие изотопного состава углерода у разных типов глендонитов (плотных, пористых, дипирамидальных или многолучевых) связано с локальными геохимическими различиями, существовавшими в осадке (количество органического вещества и т. д.) или это было обусловлено формированием карбонатных образований за разный период времени (раньше-позже, длительно, быстро), когда могли происходить химические изменения в составе вод насыщавших осадок. Образующиеся в осадке при активном участии бактерий, карбонаты глендонитов и конкреций могли формироваться в более широком диапазоне условий, меняющихся в процессе поступления в бассейн органического вещества разного происхождения и участия метеорных вод, проникавших в морские литоральные осадки.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН проекты № 12-У-5-1027, 12-П-5-1011 и гранта РФФИ № 11-05-00620.

Литература

1. *Selleck, B. W., Car, P. F., Jone, B. G.* A Review and Synthesis of Glendonites (Pseudomorphs after Ikait) with new data: Assessing Applicability as Recorders of Ancient Coldwater Conditions // Journal of Sedimentary Research, 2007, v. 77, 980–991. DOI: 10.2110/jsr.2007.087

2. *Гептнер А. Р., Покровский Б. Г., Садчикова Т. А., Сулержицкий Л. Д., Черняховский А. Г.* Локальная карбонатизация осадков Белого моря (концепция микробиологического образования) // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 5. С. 3–22.

3. *Grossman E. L.* Stable isotopes in modern benthic foraminifera: a study of vital effect. Journal of Foraminiferal Research. 1987. V. 17 (1). P. 48–61.

4. *Леин А. Ю., Иванов М. В.* Биогеохимический цикл метана в океане. 2009.

5. *Галимов Э. М.* Геохимия изотопов углерода. 1968

6. *Irwin H., Curtis Ch.D., Coleman M.* Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments // Nature. 1977. V. 269. P. 209–213.

7. *Борщевский Ю. А., Степанова Н. А.* Микробиально-диагенетические процессы как причина возникновения изотопно-углеродных аномалий осадочных карбонатов. // ДАН СССР. 1978. Т. 242, № 5, С. 1177–1180.

8. *Хёфс Й.* Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 200 с.

9. *Epstein S., Buchbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C.* Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Of the geological society of America. V. 64, PP. 1315–1326, 1953.

10. *Kim S.T, O'Neil J.R.* Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 3461–3475.

Изотопный состав углерода и кислорода раковин Юрских эпистомин в бассейне р. Унжи

О. С. Ветошкина, С. В. Лыюров, Д. А. Бушнев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
vetoshkina@geo.komisc.ru, lsv@geo.komisc.ru, boushnev@geo.komisc.ru

Соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода биогенных карбонатов широко используются при решении задач в палеоклиматологии и палеоэкологии. Большая избирательность представителей бентосных фораминифер к условиям обитания позволяет реконструировать обстановку в придонных водах и морских осадках, связанных с климатическими изменениями в земной биосфере.

В работе представлены данные по изотопному составу кислорода и углерода карбонатных раковин эпистомин, отобранных из подсланцевых отложений келловея — оксфорда на р. Унжа около г. Макарьев (Костромская обл. РФ).

В обнажении на р. Унже (Макарьев-южный) выходят на поверхность отложения средней (верхний-келловей) — верхней (оксфорд — нижний кимеридж) юры. Изученные образцы фауны выделены из пород, представленных серыми известковыми глинами, аналоги слоев 3–4 а, б по [1], и слои 17–15 по [2].

В задачу исследования входила оценка полученных величин $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ карбонатных скелетов фораминифер, а также сравнение новых результатов с имеющимися литературными данными по верхнекелловейским и среднеоксфордским белемнитам, используемым для палеоклиматических реконструкций обстановок в исследуемом районе [3] и собственными исследованиями [4, 5].

Материалом для изотопного анализа послужили юрские фораминиферы Epistomina mosquensis (J_2cl_3), Epistomina nemunensis, Epistomina parastelligera (J_3ox_2), отобранные после предварительного визуального и микроскопического обследования (естественный желтовато-белый цвет и строение раковины), свидетельствующие о минимальном постдиагенетическом изменении.

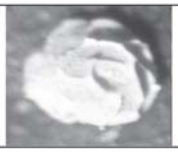
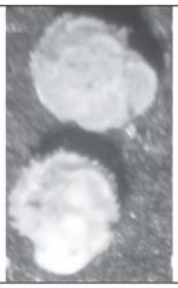
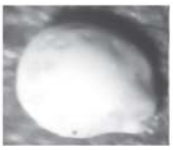
Образцы раковин фораминифер Epistomina mosquensis позднекелловейского возраста имеют среднее значение изотопных отношений $\delta^{18}O = 0.7$ ‰. Величины $\delta^{18}O$ в среднеоксфордских фораминиферах Epistomina nemunensis изменяются от 0.7 до 1.1 ‰ и в среднем составляют 0.9 ‰, а значения $\delta^{18}O$ карбоната раковин Epistomina parastelligera из среднеоксфордских отложений изменяются от 0.3 до 1.5 ‰, в среднем 0.8 ‰. Вместе с тем все они характеризуются высокими значениями $\delta^{13}C$, варьирующими от 3.1 до 4.4 ‰. Принято считать, что вариации изотопного состава углерода в карбонате кальция скелетов пелагических организмов отражают вариации изотопного состава суммарной углекислоты, растворенной в воде [6]. Высокие значения $\delta^{13}C$ отражают возрастание биологической продуктивности морей [7].

Известно, что вариации значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в биогенных карбонатах могут быть связаны с изменением температуры океана, солености или палеогеографии [8, 9]. Хотя такие относительно высокие значения $\delta^{18}O$ могли быть показателем существенных колебаний в химизме водной массы, то есть солености, не исключено, что значения $\delta^{18}O$, установленные для этих раковин могут быть связаны с низкими температурами. Предполагая, что формирование карбонатов происходило в условиях равновесия с окружающей морской водой, температура, судя по изотопно-кислородным данным раковин фораминифер Epistomina, могла изменяться в пределах 8–11 °С и в верхнем келловее, и в среднемоксфорде.

Наши новые результаты определения изотопного состава углерода и кислорода раковин Epistomina (таблица) согласуются с данными, зарегистрированными по хорошо сохранившимся келловейским и оксфордским белемнитам из тех же отложений в бассейне р. Унжа [3, 10]. Сравнение полученных результатов показало близкие значения $\delta^{13}C$, от 1.5 до 3.5 ‰. Величины $\delta^{18}O$ ростров белемнитов изменяются в сравнительно большом диапазоне, от –0.2 до 1.4 ‰. Очевидно, значения $\delta^{18}O$, полученные по кальциту раковин фораминифер Epistomina из верхнекелловейских и среднеоксфордских отложений, представляются близкими к оригинальным. Небольшая разница между значениями изотопного состава кислорода белемнитов и фораминифер Epistomina объясняется тем, что они могли быть приурочены к различным батиметрическим уровням.

Многие данные по содержанию $\delta^{18}O$ в породах, биогенных карбонатах, указывают на преобладание относительно низких температур вод в келловейских и раннеоксфордских морях и океанах [11]. Данные по изотопной термометрии указывают на заметное похолодание в позднем келловее в Среднем Поволжье. Величины $\delta^{18}O$ келловейских белемнитов в исследуемом районе соответствуют температурам 6–7 °С, а оксфордских 6.5–13 °С [10, 3]. Рогов и Киселев [12] продемонстрировали, что положительное изменение в соотношениях изотопов кислорода, интерпретируемых как резкое снижение температур на границе келловей-оксфорд [11] со-

Изотопный состав углерода и кислорода фораминифер

Таксон	Фото образца	Возраст	$\delta^{13}C$, ‰ PDB	$\delta^{18}O$, ‰ PDB	T (°C), $\delta^{18}O_w = -1‰$
Epistomina mosquensis		J_2cl_3	3.1	1.2	7.7
			3.4	0.7	9.2
			3.4	0.2	11.4
			4.0	0.9	8.6
среднее			**3.5±0.4**	**0.7±0.4**	**9.2**
Epistomina nemunensis		J_3ox_2	3.5	0.9	8.7
			3.2	1.1	8.1
			3.4	0.9	8.7
			3.8	1,0	8.4
			3.8	0.7	9.4
среднее			**3.5±0.3**	**0.9±0.1**	**8.7**
Epistomina parastelligera		J_3ox_2	4.3	0.8	9.1
			3.3	0.3	10.9
			3.6	0.8	9.0
			3.8	0.5	10.0
			3.6	0.8	9.2
			3.5	1,0	8.4
			4.2	1.5	6.5
			4.4	0.6	9.9
			4.4	0.7	9.6
среднее			**3.9±0.4**	**0.8±0.3**	**9.2**

Примечание: T — равновесная изотопно-кислородная температура, рассчитанная по [13].

провождалось увеличением количества арктических аммонитов на Русской платформе.

Изучение изотопного состава углерода и кислорода карбонатов раковин фораминифер из отложений в бассейне р. Унжа (Среднее Поволжье) показало, что раковины эпистомин характеризуются величинами, соответствующими относительно низким температурам, и значениями $\delta^{13}C$, свидетельствующими о высокой продуктивности бассейна в этот период. По-видимому, раковины фораминифер эпистомин перспективны для изотопных исследований и могут быть применены при изучении условий осадкообразования в мезозое. Полученный набор изотопных данных по отдельным видам фораминифер позволил выявить естественный разброс значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ их карбоната, что даёт возможность оценки вероятного отклонения от среднего по выборке при проведении дальнейших площадных исследований с использованием ограниченного фактического материала. В то же время проведение латеральных и площадных исследований на материале различных видов и родов разновозрастных фораминифер является вполне оправданным, так как позволяет учитывать при палеореконструкциях условия различных экологических ниш объектов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН проекты № 12-У-5-1027, 12-П-5-1011 и гранта РФФИ № 11-05-00620.

Литература

1. Средний и верхний оксфорд Русской платформы. Л.: Наука, 1989. 183 с.

2. *Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V. et al.* The Upper Jurassic of the Volga basin: ammonite biostratigraphy and occurrence of organic-carbon rich facies. Correlations between boreal-subboreal and submediterranean provinces // Memoires du Museum national d'Histoirenaturelle. 1998. V. 179.P. 9–33).

3. *Price G. D., Rogov M. A.* An isotopic appraisal of the Late Jurassic greenhouse phase in the Russian Platform. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2009, V. 273. P. 41–49.

4. *Селькова Л. А., Ветошкина О. С., Лыюров С.В.* Результаты изучения естественных разрезов юрских отложений в окрестностях с. Визинги (Республика Коми) // Вестник Института геологии. Сыктывкар, 2011. № 9. С. 7–13.

5. Вето*шкина О. С., Лыюров С. В., Макеев Б. А.* Изотопные свидетельства условий формирования и преобразования верхнеюрских фоссилий. Минеральный мир: структура, разнообразие, конституция минералов, кристаллогенезис и минералообразование, биоминеральные взаимодействия, эволюция минералообразующих процессов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 290–310.

6. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.

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

8. *Hallam A.* Jurassic Environments.Cambridge University Press.1975. 269 p.

9. *Price G. D., Ruffell A. H., Jones C. E., Kalin R. M., Mutterlose J.* Isotopic evidence for temperature variation during the early Cretaceous (late Ryazanian–mid Hauterivian). Journal of the Geological Society, London, 2000. V. 157, P. 335–343.

10. *Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M., Zakharov V.* Йvolution de la palйo-tempйrature de eaux de la plate-formerusse au cours du Jurassiquesupйrieur. Comptes Rendusdel' Acadйmie desSciencesSйrie. 1998. II 326, 239–246.

11. *Барсков И. С., Кияшко С. И.* Изменения термического режима юрского морского бассейна Восточно-Европейской платформы на рубеже келловей/оксфорд по данным анализа стабильных изотопов в рострах белемнитов. Доклады АН, 2000, том 372, № 4. С. 507–509.

12. *Rogov M. A., Kiselev D. N.* Signature of the climatic changes in the ammonite and spore-pollen assemblades and their comparison with paleotemperature data from Late Callovian till Early Oxfordian // Mesosoicpaleoceanography in response to paleogeography and paleoclimaticforcings. Paris, 2003. Abstract volume. P.39.

13. *Anderson T. F., Arthur M. A.* Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. In: *Arthur M.A., Anderson T. F., Kaplan I. R., Veizer J., Land L. S. (Eds.)*, Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course, 1983. V. 10, pp. 1–151.

Синтез и свойства синтетических аналогов биогенного магнетита

И. Н. Герасимец[1], О. В. Петренко[1], Т. С. Савченко[1], А. Б. Брик[2], Н. А. Дудченко[2], Ю. В. Карданец[2]

[1] Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина; *konfetka-TS@ukr.net*
[2] Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененка НАН Украины, Киев, Украина; *ndudchenko@igmof.gov.ua*

Среди минералов, изучением которых занимается наука минералогия, есть минералы, кристаллизация которых происходит в живых организмах, в том числе в организме человека. К ним относят кальциевые карбонаты, кремнезем, фосфаты, оксиды и гидроксиды железа.

Магнетит — один из биогенных железосодержащих минералов, занимает важное место среди продуктов биоминерализации организмов. Функциями такого минерала (вместе с ферригидритом) является перенос и запас железа у большинства организмов, в том числе и человека, укрепление радулярних зубов моллюсков, ориентация на местности бактерий, насекомых, пчел, рыб и птиц [1].

Самым распространенным материалом магнитных включений в биологических системах является магнетит Fe_3O_4, хотя встречаются и другие минералы: с нехваткой катионов Fe^{2+} — маггемит (γ-Fe_2O_3) и замещенная форма — титаномагнетит $Fe(Fe^{3+},Ti)_2O_4$. Магнетит представляет собой обратную шпинель с формулой $Fe^{3+}[Fe^{2+}\,Fe^{3+}]O_4$ [2].

В течение последних десятилетий интенсивно развивается синтез суперпарамагнитних наночастиц, и не только в интересах фундаментальной науки, а также и для использования во многих технологических процессах.

Есть очень много методов синтеза магнитных наночастиц, которые делятся на физические и химические. Среди физических выделяют конденсационные и методы диспергирования магнитного материала, среди химических — термолиз металлосодержащих соединений, золь-гель метод, синтез магнитных наночастиц на границе раздела газовой и жидкой фаз и другие [3]. В данной работе использовался метод соосаждения, который в зависимости от продолжительности процесса и скорости формирования осадка позволяет получать магнитные наночастицы контролируемого размера и с разными свойствами. Цель нашей работы заключалась в синтезе и исследовании свойств синтетических аналогов биогенного магнетита.

Образцы 1, 2, 3 и 4 синтезировали методом соосаждения солей Fe^{3+} и Fe^{2+} в щелочной среде под влиянием четырех различных условий при постоянной температуре 80 °С в течение 1 часа. Реагенты, которые использовались для создания суспензии — $FeCl_3$*$6H_2O$, $FeSO_4$*$7H_2O$, KOH и HCl.

Первый опыт проводился в условиях магнитного поля при постоянном перемешивании. Второй — при перемешивании без магнитного поля. Третий опыт проводился в условиях магнитного поля под действием ультразвука. Четвертый — под действием ультразвука без магнитного поля.

Синтезированые магнитные наночастицы исследовали методами рентгенофазового анализа и магнитометрии, которые доказывают, что в результате синтеза образовались наночастицы магнетита Fe_3O_4. Согласно данным рентгенофазового анализа были определены размеры элементарной кристаллической ячейки минерала и размер его частиц, который составляет в среднем около 10 нм. Намагниченность синтезированных наночастиц магнетита изменяется в пределах от 24 до 37 А*м^2/кг.

Литература

1. *Дудченко Н. А.* «Свойства биогенных магнитных минералов». Материалы международного минералогического семинара Сыктывкар, Республика Коми, 2011г.

2. *Киршвинк Дж., Джонс Д., Мак-Фадден Б.* «Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое в бимагнетизме. »В 2-х томах. 1989. С. 32–59. С. 209–223

3. *Губин С. П., Кокшаров Ю. А.* «Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства», 2005

Кинетика кристаллизации из модельных растворов смешанной слюны по данным дисперсионного анализа

О. А. Голованова, Е. С. Чиканова

ОмГУ им. Ф. М. Достоевского, Россия; *golovanoa2000@ mail.ru*

Одним из актуальных направлений в области кристаллизации из растворов является изучение кристаллизации в биологических средах. Актуальность исследований, проводимых в этом направлении, обусловлена несколькими причинами.

Во-первых, из их прототипов можно получать материалы для трансплантации. В идеальном случае, материал должен быть *биологически совместимым* с тканью, то есть вызывать адекватный отклик со стороны организма, не быть токсичным, не вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не отторгаться организмом как инородное тело, и быть *биологически активным*, то есть образовывать непосредственную связь с биологической системой. Считается, что не только химический состав, но и морфология синтетических кристаллов является важной характеристикой, определяющей отклик организма на чужеродный материал. С этой точки зрения, материалы, полученные из прототипов биосред, отличаются в более выгодном свете от остальных, так как получены из систем, приближенных к физиологическим.

Во-вторых, увеличилось число заболеваний, связанных с патогенным камнеобразованием в организме человека, а изучение кристаллизации из прототипов биожидкостей позволяет раскрыть механизмы образования и роста кристаллических фаз, что важно для проведения профилактических мероприятий. Но к настоящему времени сведения о характере кристаллизации малорастворимых соединений (МРС) в сложных по составу физиологических растворах пока еще малочисленны.

Сложность изучения кристаллизации МРС из модельных растворов биологических жидкостей состоит в том, что в их состав входит большое число компонентов, а также существует множество факторов, влияющих на возможность их кристаллизации. Кроме того, образование данных соединений происходит в неравновесных условиях и за их возникновение отвечают кинетические факторы [1–3].

Таким образом, изучение процессов кристаллизации в организме человека с целью получения новых биоматериалов и предотвращения ряда заболеваний является актуальным направлением в исследованиях биоминералов.

Цель работы — исследование кинетических закономерностей роста кристаллических фаз методом дисперсионного анализа на модельных системах в условиях близких к физиологическим.

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 (6.93–7.00 ±0.05) путем добавления 20 %-ого раствора NaOH или HCl (конц.). После смешения эквивалентных объемов растворов получаем раствор с заданным пересыщением и рассчитанной концентрацией компонентов.

Образовавшийся раствор в разные промежутки времени анализировали на лазерном дифракционном анализаторе, снимая тем самым диаграммы распределения частиц по размерам и вычисляя средний размер растущих частиц.

Дисперсионный анализ был проведен на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц ShimadzuSALD-2101 (LaserDiffractionParticleSize Analyzer)

По результатам анализа, используя специальное программное обеспечение (WING-2; WING-3), получают кривую распределения частиц по размеру, а также средний и модальный размер частиц в

мкм. Для получения более достоверных результатов анализ образцов проводили в 4–5 кратной повторности, при этом относительное стандартное отклонение для данных измерений составило S_r = 0.02–0.04. В результате исследований получаем следующие виды кривых: зависимость среднего размера частиц от времени эксперимента; кривая распределения частиц по размерам.

Анализ дифференциальных кривых распределения частиц по размерам в разные промежутки времени кристаллизации выявил различия в характере распределения размеров частиц для исследуемых систем.

Так, для жидкой фазы зубного налета наблюдается мономодальное распределение частиц в течение всего времени кристаллизации. А для системы, моделирующей состав слюны, полимодальное. Модальность распределения может быть вызвана несколькими причинами. Но основная, на наш взгляд, связана с одновременным образованием разных или смешанных фаз фосфатов кальция. Известно, что в системе *Plaque fluid* в основном преобладает одна фаза — брушит, а в растворе *Saliva* — брушит и октакальция фосфат.

После соответствующей математической обработки дифференциальных кривых с использованием программного обеспечения Wing-2 и Wing-3 определили, как меняется средний размер частиц в процессе кристаллизации. Установлено, что в процессе кристаллизации размер частиц увеличивается, причем доверительные интервалы для разных промежутков времени не перекрываются.

Так же с ростом пересыщения осадкообразующих ионов в растворе размер кристаллических частиц уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 3]. Несмотря, на схожую закономерность, важно отметить различия размеров образующихся частиц твердой фазы для *Saliva* (слюны) и *Plaque fluid* (жидкой фазы зубного налета). В модельном растворе слюны он меняется от 198 до 42 мкм при переходе от S=25 к S=35, а в растворе жидкой фазы зубного налета от 52 до 26 мкм для пересыщений S=15 и S=25 соответственно.

Полученные результаты согласуются с ранее представленными нами данными [4], а именно состав модельной системы *Saliva* благоприятен для роста более крупных кристаллов. Размер частиц в процессе кристаллизации меняется нелинейно, и, в целом, зависимости имеют одинаковый характер. С увеличением пересыщения скорость образования частиц увеличивается.

Но важно отметить, что разительно от остальных отличается ход кривой «размер-время» для системы жидкой фазы зубного налета с пересыщением равным 25. Это может быть связано с разным механизмом зарождения (переход от гомогенного к гетерогенному механизму с увеличением пересыщения) и роста кристаллов [5].

Рассчитанные значения размера частиц позволили так же установить зависимость этого параметра от пересыщения в моделируемых растворах.

Установлено, что она не линейна, имеет максимальный экстремум и носит одинаковый характер как для системы *Plaque fluid*, так и для раствора *Saliva*. Анализ полученных зависимостей указывает, что для системы - слюна рост кристаллов наблюдается до пересыщения равное 30, а при кристаллизации в системе жидкой фазы зубного налета при пересыщении равном 20. Причем эти зависимости не меняется во времени. Установленные закономерности хорошо согласуются как с литературными данными [1–3], так и с полученными ранние нами результатами [4, 5].

Уменьшение размера кристаллов при увеличении пересыщения (*Saliva* > 30, *Plaque fluid* >20) в обеих системах связано с протеканием вторичных процессов (растворения, перекристаллизация и др.) и требует дальнейшего изучения.

Таким образом, в работе установлено:

— Для жидкой фазы зубного налета наблюдается мономодальное распределение частиц в течение всего времени кристаллизации, а для системы, моделирующей состав слюны, полимодальное.

— В процессе кристаллизации размер частиц увеличивается, причем доверительные интервалы для разных промежутков времени не перекрываются.

— С ростом пересыщения осадкообразующих ионов в растворе размер кристаллических частиц уменьшается.

— В модельном растворе слюны размер частиц меняется от 198 до 42 мкм при переходе от S=25 к S=35, а в растворе жидкой фазы зубного налета от 52 до 26 мкм для пересыщений S=15 и S=25 соответственно. Таким образом, состав модельной системы *Saliva* благоприятен для роста более крупных кристаллов.

— Размер частиц в процессе кристаллизации меняется нелинейно, и, в целом, зависимости имеют одинаковый характер. С увеличением пересыщения скорость образования частиц увеличивается.

— Разительно от остальных отличается ход кривой «размер-время» для системы жидкой фазы зубного налета с пересыщением равным 25, что может быть связано с разным механизмом зарождения (переход от гомогенного к гетерогенному механизму с увеличением пересыщения) и роста кристаллов.

— Зависимость размера частиц от пересыщения не линейна, имеет максимальный экстремум и носит одинаковый характер как для системы *Plaque fluid*, так и для раствора *Saliva*. Для модельного раствора слюны рост кристаллов наблюдается до пересыщения равное 30, а при кристаллизации в системе жидкой фазы зубного налета до пересыщения равного 20. Причем эти зависимости не меняется во времени.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-98011-р_сибирь_а).

Литература

1. *Краснова Н. И., Петров Т. Г.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Санкт-Петербург: Невский курьер, 1997.

2. *Dorozkin S. V., Epple M.* Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // Angew. Chem.Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3130–3146.

3. *Голованова О. А.* Патогенные минералы в организме человека. Омск, 2007. 395 с.

4. *Голованова О. А., Ачкасова Е. Ю., Пунин Ю. О., Желяев Е. В.* Основные закономерности кристаллизации оксалата кальция в присутствии аминокислот // Кристаллография. 2006. Т. 51. №2. С. 376–382.

5. *Изатулина А. Р., Голованова О. А., Пунин Ю. О., Войтенко Н. Н., Дроздов В. А.* Изучение факторов, влияющих на кристаллизацию одноводного оксалата кальция // Вестник Омского университета. 2006. № 3. С. 45–47.

Кристаллизация оксалата кальция в присутствии валина и лизина

О. А. Голованова[1], В. В. Корольков[1], Ю. О. Пунин[2]

[1] Омский государственный университет, Омск; *golovanoa2000@mail.ru*
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

На сегодняшний день все более ощутимой и реальной угрозой для человека становится проблема камнеобразования. Согласно официальной статистике каждый десятый человек на планете, может пострадать от данных заболеваний [1–5]. В качестве факторов, способствующих образованию камней, некоторые исследователи выделяют наследственность, образ жизни человека, в особенности рацион питания, негативную экологическую обстановку в крупных городах и др. Однако причины и механизмы образования в организме камней различного состава остаются не до конца изученными. Получается, что камнеобразование — это сегодня серьезная проблема глобального масштаба, к которой нельзя относиться без должного внимания.

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ по кристаллизации уевеллита и уедделлита в сложных по составу физиологических растворах, в том числе и в присутствии аминокислот. Несмотря на это, имеющиеся данные о влиянии аминокислот на нуклеацию и рост кристаллов оксалатов кальция весьма противоречивы, и их явно недостаточно для понимания закономерностей камнеобразования в организме человека. Очевидна необходимость дальнейшего изучения этого вопроса как с медицинской точки зрения для предупреждения образования оксалатных биоминералов в организме человека, так и в плане разработки фундаментальной проблемы биоминерализации.

Целью данной работы является сравнительное исследование кинетики роста кристаллов уевеллита в присутствии аминокислот, оказывающих противоположное влияние на кристаллизацию — валина (промотор) и лизина (ингибитор).

Лизин и валин являются незаменимыми аминокислотами для организма человека, входящими в состав практически любых белков. Валин необходим для метаболизма в мышцах, восстановления поврежденных тканей и для поддержания нормального обмена азота в организме, оказывает стимулирующее действие и может быть использован мышцами в качестве источника энергии. Физиологическая роль лизина — участие в процессах роста, восстановления тканей, производстве антител, гормонов, ферментов, альбуминов.

Различное действие валина и лизина на кристаллизацию уевеллита очевидно связано с различным химическим строением и свойствами этих аминокислот. Валин проявляет амфотерные свойства, тогда как лизин обладает ярко выраженными основными свойствами, что обусловлено наличием в молекуле еще одной NH_2-группы. Анализ значений констант ионизации и изоэлектрической точки показывает, что лизин при значениях pH, термодинамически оптимальных для образования одноводного оксалата кальция (pH = 5.0–7.0), находится в растворе в виде положительно заряженного иона, а валин — в виде нейтральных молекул (цвиттер-ионов). Как следствие, данные аминокислоты должны по-разному адсорбироваться на кристаллах моногидрата оксалата кальция.

Процесс кристаллизации оксалата кальция изучался при температуре 37 °C и пересыщении растворов $\gamma = C_0/C_s = 7$ (C_0 — концентрация оксалата кальция в пересыщенном растворе; C_s — растворимость оксалата кальция, равная $0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Выбор данного значения пересыщения обоснован наличием такового в биологических средах, а именно в моче здорового взрослого среднестатистического человека [2].

Кинетику кристаллизации изучали по изменению концентрации раствора в ходе осаждения оксалата кальция, концентрация определялась кондуктометрическим методом, (Анион-4154).

Примеры полученных кинетических кривых приведены на рис. 1, 2. Хорошо видно различие в кинетических эффектах, вызываемых исследуемыми аминокислотами — валин является промотором, а лизин — ингибитором кристаллизации уевеллита. На рисунках видно, что степень превращения монотонно увеличивается со временем, причем процесс постепенно замедляется, что вызвано, сбросом пересыщения, и соответственно уменьшением движущей силы в ходе кристаллизации. Необычным является прекращение процесса кристаллизации уже при небольших значениях α, соответствующих весьма высоким пересыщениям. При этом остаточное пересыщение растет с увеличением начального пересыщения, что сразу отвергает связь этого явления с механизмом 2*d* — зарождения. Причины высоких остаточных пересыщений не ясны и требуют отдельного изучения.

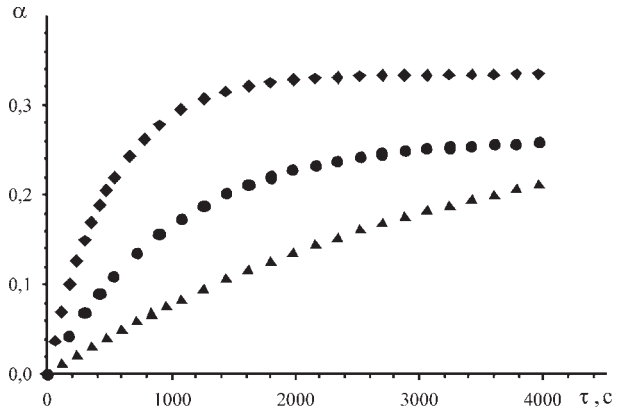


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации оксалата кальция в присутствии аминокислот (C = 0.004 моль/л): ● — без добавок; ▲ — L-лизин; ◆ — DL-валин

Полученные кинетические данные были обработаны с помощью алгоритма [6].

Определенные в результате обработки экспериментальных данных константы lg k' и n приведены в таблице.

Высокие значения показателя n мы связываем с ростом кристаллов по механизму двумерного зарождения. Величина константы скорости отражает влияние примесей аминокислот на кристаллизацию уэвелита.

Оба эффекта — и промотирование кристаллизации валином, и ингибирование лизином, — существенно ослабляются при больших пересыщениях $\gamma > 15$. Это вполне совместимо с адсорбционным механизмом действия аминокислот. С одной стороны, увеличение пересыщения всегда снижает примесное торможение роста кристаллов. С другой стороны, возрастание интенсивности двумерного зарождения при больших пересыщениях естественно снижает вклад добавочных адсорбционных центров зарождения.

В результате проведенного исследования кинетики кристаллизации одноводного оксалата кальция в присутствии добавок DL-валина и L-лизина в концентрациях, близких к физиологическим, получены следующие результаты:

— DL-валин оказывает промотирующее действие на кинетику кристаллизации уевеллита; с увеличением концентрации DL-валина константа скорости роста увеличивается;

Влияние концентрации аминокислот на кинетические характеристики кристаллизации оксалата кальция

Концентрация, моль/л	DL-Валин		L-Лизин	
	n	lg k'	n	lg k'
C = 0.002	9.5	31.3	8.1	25.3
C = 0.004	10.2	34.1	7.5	23.6
C = 0.008	10.4	34.5	7.4	23.0

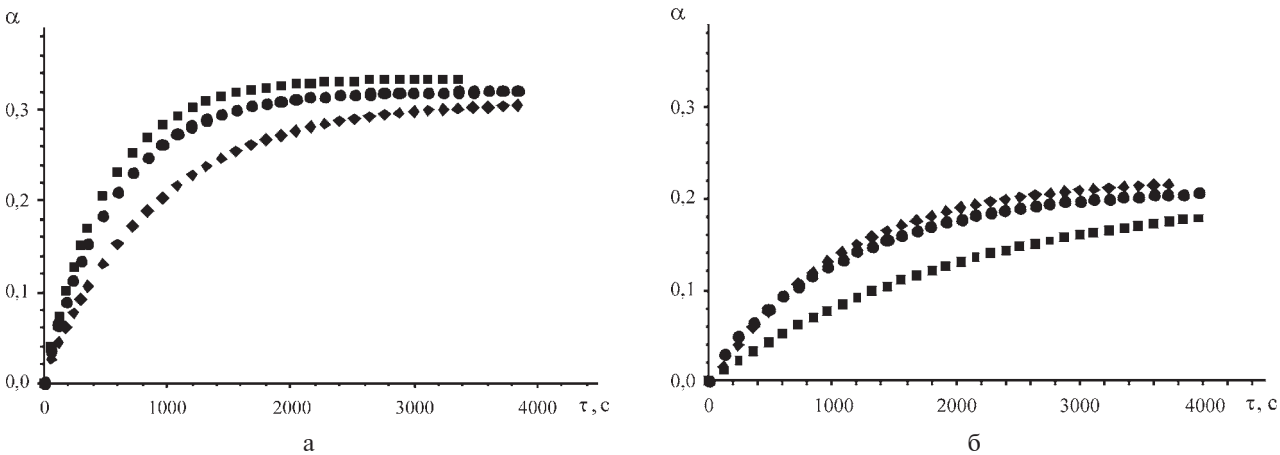


Рис. 2. Влияние концентрации аминокислот на кинетические кривые кристаллизации оксалата кальция (◆ – 0.002; ●– 0.004; ■ – 0.008 моль/л): *а* — DL-валин; *б* — L-лизин

— эффект промотирования может быть объяснен увеличением на поверхности растущего кристалла центров двумерного зарождения;

— L-лизин ингибирует кристаллизацию уевеллита; с увеличением концентрации L-лизина константа скорости уменьшается;

— наибольшее влияние аминокислот проявляется в диапазоне концентраций от 0,002 до 0,004 моль/л, при дальнейшем увеличении концентраций оба эффекта ослабляются; это может быть связано с адсорбцией аминокислоты по изотерме Лэнгмюра и полным покрытием поверхности растущего кристалла при больших концентрациях примесей;

— воздействие исследованных аминокислот на кинетику кристаллизации уевеллита существенно уменьшается при больших пересыщениях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-98011-р_сибирь_а).

Литература

1. *Ларина Т. А., Кузнецова Т. А., Королева Л. Ю.* Факторы риска мочекаменной болезни у детей Орловской области // В кн.: Ученые записки Орловского государственного университета. Научные труды научно-исследовательского центра педагогики и психологии. Т. 7. Орел, 2006. С. 135–138.

2. *Тиктинский О. Л., Александров В. П.* Мочекаменная болезнь. СПб.: Питер, 2000. 384 с.

3. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогию. М.: Недра, 1992. 280 с.

4. *Голованова О. А.* Патогенные минералы в организме человека. Омск, 2007. 395 с.

5. *Севостьянова О. А., Полиенко А. К.* Минеральный состав уролитов // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 2. С. 62–64.

6. *Голованова О. А., Пунин Ю. О., Высоцкий А. С., Ханнанов В. Р.* Влияние неорганических и органических примесей на нуклеацию одноводного оксалата кальция // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 501–508.

Особенности фосфатной биоминерализации у позднепалеозойских конодонтов

А. В. Журавлев

ЗАО «Поляргео», Санкт-Петербург; *micropalaeontology@gmail.com*

Конодонты представляют собой полностью вымершую группу морских организмов неясного систематического положения, вероятно близкую к примитивным хордовым и хетогнатам. В ископаемом состоянии от конодонтов остаются, как правило, слабо фоссилизированные и высоко минерализованные зубообразные структуры — конодонтовые элементы. Морфология конодонтовых элементов служит основой принятой в настоящее время систематики конодонтов. Конодонтовые элементы всех морфологических типов состоят из органоминеральных нанокомпозитов на основе фторгидроксилкарбонатапатита и белка (вероятно коллагена).

На основе структурно-текстурных особенностей органоминеральных нанокомпозитов в корональных частях конодонтовых элементов выделено четыре типа твердых тканей: ламеллярная, интерламеллярная, параламеллярная и так называемое «белое вещество».

Изучение особенностей строения и формирования этих тканей проведено на девонско-пермских конодонтовых элементах различной морфологии с помощью комплекса методов оптической, электронной и рентгеновской микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также оптической и рентгеновской микротомографии.

Оптическая микроскопия в шлифах и иммерсионных препаратах позволяет различать типы твердых тканей и выявить их основные структурно-текстурные характеристики (рис. 1). Этим методом проведена оценка преобладающей ориентировки кристаллитов и, при изучении деминерализованных в 1Н растворе HCl конодонтовых элементов, относительные содержания органической матрицы. Массивы

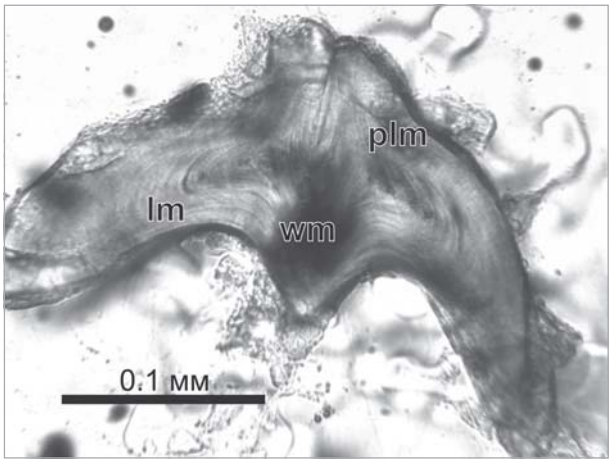


Рис. 1. Поперечный шлиф через платформу Pa элемента *Polygnathus parapetus* Druce. Обозначение тканей: lm — ламеллярная, plm — параламеллярная, wm — «белое вещество»

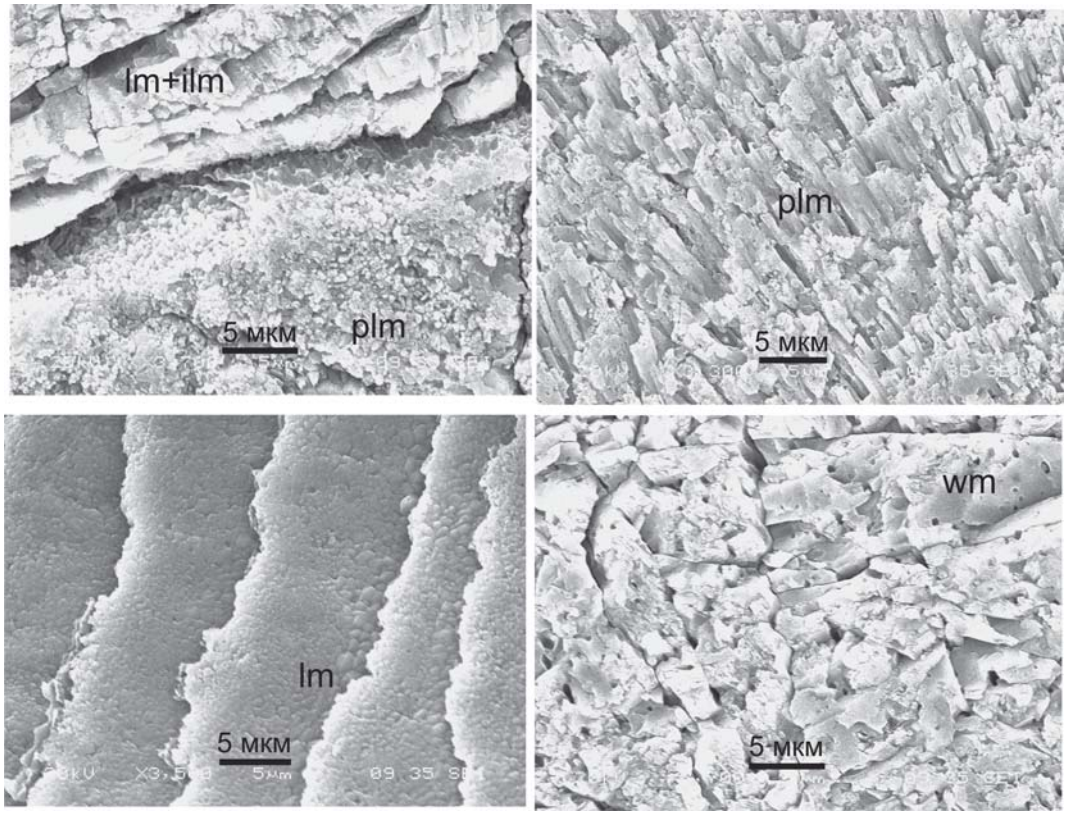


Рис. 2. СЭМ изображения различных типов тканей Pa элемента *Siphonodella quadruplicata* (Br. et M.). Буквенные обозначения тканей см. на рис. 1

«белого вещества» ведут себя при оптическом изучении как монокристаллы, а для массивов параламеллярной ткани характерно неравномерное погасание.

Электронная микроскопия позволяет наблюдать в пришлифовках, на протравленных в ЭДТА поверхностях, отдельные кристаллиты, их взаимное расположение и ориентировку (рис. 2). Ниже приводятся параметры тканей для Pa элементов рода *Siphonodella* (ранний карбон). Для ламеллярной ткани характерны короткопризматические кристаллиты (диаметр 0.5–1.5 мкм, высота 1–3 мкм), формирующие ламеллы толщиной 1–3 мкм, разделенные интерламеллярной тканью (менее 1 мкм) с повышенным содержанием органического вещества. Призматические грани кристаллитов ориентированы перпендикулярно поверхности ламелл, а кристаллиты плотно упакованы по призматическим и пинакоидным граням. Параламеллярная ткань характеризуется длиннопризматическими кристаллитами, диаметром 0.3–0.7 мкм и длиной более 5 мкм. Кристаллиты неплотно упакованы, различия в ориентировке их длинных осей составляют до 10–20°. Иногда кристаллиты формируют веерные структуры. «Белое вещество» демонстрирует плотную кристаллическую массу, в которой плохо выделяются отдельные кристаллиты. При этом наблюдаются полости диаметром до 0.4–0.5 мкм. Кристаллиты крупные (десятки микрон), плотно упакованные и ориентированы вдоль осей роста конодонтового элемента [3].

Рентгеноструктурный метод позволил уточнить параметры кристаллической решетки фторгидроксилкарбонатапатита, входящего в состав двух типов твердых тканей — ламеллярной и «белого вещества». Для ламеллярной ткани a=9.365, c=6.880 Е, для «белого вещества» — a=9.374–9.376, c=6.882–6.892 Е [2, 3]. Кроме того, рентгеноструктурным методом было изучено органическое вещество из деминерализованной ламеллярной ткани и установлены следы глицина, одной из основных составляющих коллагена [2].

Рентгеновская микротомография с пространственным разрешением 6–7 мкм позволяет различать в конодонтовых элементах структуры, сложенные различными тканями [1]. Наибольшим контрастом рентгеновской плотности по отношению к ламеллярной ткани обладает параламеллярная ткань (рис. 3). Повышенная рентгеновская плотность параламеллярной ткани вероятнее всего связана с особенностями ее структуры — разноориентированные кристаллиты характеризуются более высоким рассеянием рентгеновского излучения. Оптическая микротомография с пространственным разрешением 4 мкм дает возможность разделить все типы твердых тканей, благодаря их различной оптической плотности. На основе оптических томограмм проведено уточнение пространственного расположения структур, сложенных различными типами тканей, в конодонтовых элементах [1].

Комплексирование результатов рентгеновской и оптической микротомографии позволило создать

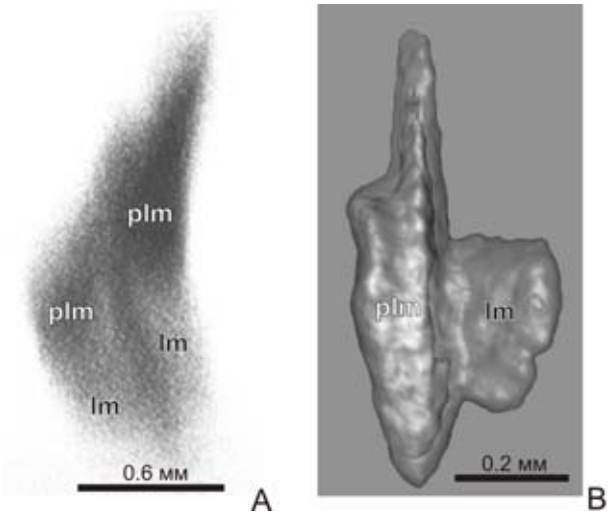


Рис. 3. Рентгеновские микротомограммы Pa элементов: A — *Siphonodella quadruplicata* (Br. et M.); B — Gnathodus remus Meischner et Nemirovska. Буквенные обозначения тканей см. на рис. 1

трехмерные модели распределения типов тканей в конодонтовых элементах различной морфологии. Установлены общие закономерности: «белое вещество» слагает только структуры в зубцах срединного гребня, параламеллярная ткань формирует массивы в нижних частях конодонтовых элементов, ламеллярная и интерламеллярная ткани образуют основной «матрикс», соединяющий структуры, сложенные другими типами тканей.

Полученные данные позволяют сравнить минерализованные (твердые) ткани конодонтов и хордовых. Предполагаемое присутствие коллагена в ламеллярной ткани конодонтов сближает этот тип с эмалеподобными тканями позвоночных. Существенные отличия заключаются в иных параметрах кристаллической решетки фторгидроксилкарбонатапатита (a = 9.365, c =6.880 Е у ламеллярной ткани и a=9.404–9.449, c=6.877–6.883 Е в эмали и энамелоиде) [2, 4], более высокой рентгеновской плотности и высокой упорядоченности органоминеральных нанокомпозитных блоков в ламеллярной ткани [1, 5]. «Белое вещество» и параламеллярная ткань, которые рассматривают как гомологи дентина или костной ткани позвоночных, обладают более высокой минерализацией, степенью кристалличности фосфатного материала, высокой рентгеновской плотностью. Кроме того, взаимное расположение структур, сложенных различными тканями, у конодонтов существенно отличается от такового у позвоночных.

В целом, структурно-текстурные особенности и морфология твердых тканей конодонтов не позволяет считать эти ткани гомологами энамелоида, эмали, дентина и костного вещества позвоночных.

Литература

1. *Журавлев А. В., Вевель Я. А.* Возможности использования вычислительной микротомографии в микропалеонтологических и литологических исследованиях // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2012. Т. 7, № 2. http://www.ngtp.ru/rub/2/21_2012.pdf

2. *Журавлев А. В., Сапега В. Ф.* Особенности состава твердых тканей у позднепалеозойских конодонтов по данным рентгеноструктурного анализа // Материалы III Международного симпозиума «Биокосные взаимодействия: жизнь и камень». 26-29 июня, Санкт-Петербург, 2007. С. 63–64.

3. *Frank-Kamenetskaya O. V., Rosseeva E. V., Zhuravlev A. V., Rozhdestvenskaya I. V., Banova I. I., Simon P., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Kniep R.* Hard tissues of S-elements of late Paleozoic conodont: microstructural and crystallographic aspects // Fedorov Session 2008. Abstracts. RMS DPI 2008-2-72-1. P.229–231.

4. *Nemliher J. and Kallaste T.* Conodont bioapatite resembles vertebrate enamel by XRD properties // Estonian Journal of Earth Sciences, 2012. V.61, N3. P. 191–192.

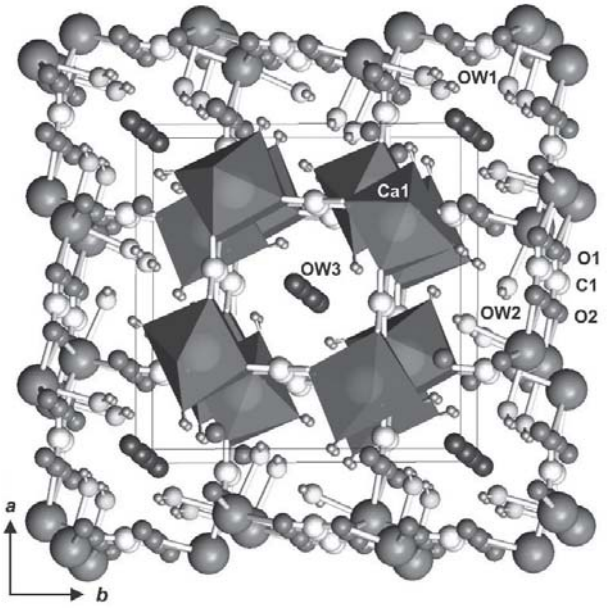
5. *Rosseeva E., Borrmann H., Cardoso-Gil R., Carrillo-Cabrera W., Frank-Kamenetskaya O. V., Цztan Y., Prots Y., Schwarz U., Simon P., Zhuravlev A. V., and Kniep R.* Evolution and Complexity of Dental (Apatite-Based) Biominerals: Mimicking the Very Beginning in the Laboratory // Max-Planck-Institut fьr Chemische Physik fester Stoffe, Scientific Report 2009–2010. 2011. P. 171–176.

Кристаллическая структура биогенных уэдделлитов с различным содержанием воды

А. Р. Изатулина, В. В. Гуржий, О. В. Франк-Каменецкая,
А. В. Русаков, М. С. Зеленская, К. В. Сазанова
СПбГУ, Санкт-Петербург; *ofrank-kam@mail.ru*

Минерал уэдделлит CaC_2O_4 $(2+x)H_2O$, $x \leq 0.5$ впервые был обнаружен в донных осадках моря Уэдделла (Антарктида), откуда и получил свое название [1]. Этот биоминерал часто встречается в торфяных и известковых озерных отложениях, а также в биопленках на поверхности карбонатных пород и в высших растениях [2–4]. Кроме того большинство камней мочевой системы человека содержат оксалаты кальция, в том числе уэдделлит [4–5]. Двуводный оксалат кальция уэдделлит часто встречается вместе с более стабильным одноводным оксалатом кальция — минералом уэвеллитом $CaC_2O_4H_2O$, в который переходит в результате дегидратации, не редко образуя идеальные зернистые псевдоморфозы по дипирамидам уэдделлита.

Известно, что основными «строительными» блоками тетрагональной структуры уэдделлита (см. рисунок) являются Ca-полиэдры — слегка искаженные «томсоновские кубы» (квадратные антипризмы) [6–8]. Каждый атом кальция окружен шестью атомами кислорода (4O1+2O2), принадлежащими четырем эквивалентным оксалатным группам, а также двумя атомами кислорода молекул воды (OW1, OW2). Каждый Ca-полиэдр связан через общие ребра с двумя соседними Ca-полиэдрами, что приводит к образованию вдоль направления [001] бесконечных цепочек из квадратных антипризм. Связь между этими цепочками осуществляется посредством ...C_2O_4-H_2O-C_2O_4... лент, расположенных в плоскости параллельной плоскости (100). В лентах связь между оксалат-ионами и молекулами воды осуществляется посредством водородных связей OW1-H1...O2 и OW2-H2...O2. Вращение цепочек из Ca-полиэдров и водо-оксалатных лент вокруг оси симметрии четвертого порядка приводит к образованию в структуре уэдделлита двух типов каналов вдоль оси *c*, отличающихся по диаметру. В каналах, проходящих через начало координат и центр элементарной ячейки, в плоскости (001) расположены молекулы воды W1, которые образуют квадрат с ребрами (расстояние OW1 – OW1) ~ 3.2 Е. Диаметр этого канала (диагональ квадрата из молекул воды W1) ~ 4.6 Е. В центре этих каналов на оси симметрии четвертого порядка находится существенно вакантная позиция атома кислорода молекулы «цеолитной воды», которая расщеплена на две близкие независимые позиции (OW3 и OW31), расстояние между которыми ~ 0.6 Е. Число молекул воды в структуре уэдделита переменно (≤0.5 ф. ед). Крупные каналы, заполненные «цеолитной» водой, чередуются с пустыми каналами меньшего диаметра, которые проходят через центр ребер элементарной ячейки, параллельных осям a и b. Диаметр этих каналов ~3.0 Е определяется расстоянием между локализованными в них молекулами W2.



Кристаллическая структура уэдделлита, проекция на плоскость (001)

Цель данной работы — исследовать представительную серию кристаллических структур уэдделлитов биогенного происхождения с различным содержанием воды и на основании полученных результатов: 1. Уточнить пределы вариаций числа молекул цеолитной воды (x); 2. Проанализировать, как влияет количество воды на геометрию структуры уэдделлита; 3. Получить регрессионное уравнение для оценки количества воды в структуре уэдделлита по величине параметра элементарной ячейки.

Объекты исследования. Дипирамидальные прозрачные бесцветные кристаллы уэдделлита, извлеченные из оксалатных почечных камней жителей Санкт-Петербурга обоего пола в возрасте от 24 до 65 лет (коллекция кафедры кристаллографии СПбГУ) (17 кристаллов), а также кристаллы, полученные путем биомиметического синтеза под действием микроскопического гриба Aspergillus niger-активного деструктора камня (4 кристалла).

Сравнение уэдделлитов почечных камней и образовавшихся под действием микроорганизмов

Параметры элементарной ячейки		*x*	Источник
***a*, Å**	***c*, Å**		
Почечные камни			
12.336–12.378	7.345–7.366	0.133–0.347	Настоящая работа
12.371	7.357	0.37	[7]
12.3	7.34	⩽0.5	[6]
Биопленки на поверхности карбонатных пород			
12.345–12.365(1)	7.348–7.360(1)	0.18–0.29[1]	[3]
Биомиметический синтез под действием микроскопических грибов			
12.329–12.357	7.354–7.360	0.096–0.239	Настоящая работа
Биомиметический синтез под действием бактерий и вирусов			
12.341–12.354	7.357–7.350	0.21 до 0.28[1]	[5]

[1] Рассчитано по регрессионному уравнению на основании параметра *a* элементарной ячейки

Рентгеноструктурный эксперимент. Исследование кристаллических структур уэдделлитов было проведено методом монокристального рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометров: Bruker SMART, оснащенного высокочувствительным плоским детектором APEX CCD (charge–coupled device) и дифрактометра Stoe IPDS II, оснащенного 2-мерной рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Определение и уточнение структурных характеристик проведено с использованием программы SHELXL-97.

Результаты и их обсуждение. Результаты проведенного исследования и имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что количество молекул «цеолитной» воды в уэделлитах почечных камней (*x*) меняется от 0.13 до 0.37 ф. ед, а в уэделлитах, образованных под действием микроорганизмов от 0.10 до 0.29 ф.ед. (см. таблицу). Значения *x* для кристаллов, образованных под действием микроскопических грибов, также как и для кристаллов, полученных из «моноуэдделитовых» камней ($x = 0.13–0.24$) находятся у нижней границы диапазона. Это позволяет предположить, что относительно устойчивыми являются уэдделлиты с меньшим количеством цеолитной воды.

Расстояние между атомами кислорода «цеолитной» воды (OW3 и OW31) и расположенными в том же канале атомами кислорода OW1 (~ 3.5–3.1 Е) близки к расстоянию OW1-OW1(~3.2–3.3 Е), что позволяет говорить о присутствие в каналах структуры кроме квадратных группировок из атомов кислорода OW1 незначительно искаженных октаэдрических группировок, основания которых образованы атомами OW1, а вершины — OW3/OW31. По мере увеличения числа молекул «цеолитной» воды соотношение между квадратными и октаэдрическими группировками из молекул воды уменьшается от 7 до 2. При этом между числом молекул «цеолитной» воды в структуре уэдделлита x и длиной ребра квадрата из атомов OW1 (расстоянием OW1–OW1) существует значимая прямая корреляция. Смещение по мере увеличения величины x атомов кислорода OW1, локализованных в плоскости симметрии, приводит к изменениям и других межатомных расстояний. В кальциевом полиэдре все длины связи имеют тенденцию к увеличению. Изменение межатомных расстояний, в первую очередь увеличение длин связей в плоскости (001), приводит к существенным вариациям значений параметров элементарной ячейки (см. таблицу). Между значением параметра ***a*** и количеством «цеолитной» воды *x* наблюдается значимая прямая корреляция: $x = 5.43\boldsymbol{a} - 66.80$. Если стандартная ошибка определение параметра $\boldsymbol{a} \leq 0.001$Е, то полученное линейное регрессионное уравнение позволяет определять величину x со средней квадратичной погрешностью ±0.03 ф. ед. Значимая прямая корреляция наблюдается также между значением параметра ***a*** и средним расстоянием <Ca – O>, что хорошо объясняется рассмотренными выше изменениями длин связей в Ca-полиэдре по мере увеличения содержания цеолитной воды в структуре уэдделита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 13-05-00815 и 12-05-31415).

Литература

1. *Bannister F. A., Hey M. H.* Discovery Reports. Vol.XIX Report on some Crystalline Components of the Weddell Sea Deposits. Cambridge UP. 1936 . P. 60–69.

2. *Graustein W. C., Cromack K. JR., Sollins E.* Calcium Oxalate: Occurrence in Soils and Effect on Nutrient and Geochemical Cycles.// *Science*, 1977. № 23. P. 1252–1254.

3. *Frank-Kamenetskaya O, Rusakov A., Barinova K., Zelenskaya M., Vlasov D.* The formation of oxalate patina on the surface of carbonate rocks under influence of microorganisms // Proceedings of the 10th International congress of Applied Mineralogy (ICAM-2011). Maarten A.T.M. Broekmans (ed.) Trondheim, Berlin Heidelberg: Springer –Verlag, 2012. P. 213–220.

4. *Korago A. A.* Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 280 с.

5. *Izatulina A. R., Punin Yu. O., Stukenberg A. G., Frank-Kamenetskaya O. V., Gurzhiy V. V.* The factors

affecting formation and stability of calcium oxalates, the main crystalline phases of kidney stones // Minerals as advanced materials II. Springer, 2012. P. 415–424.

6. *Stering C.* Crystal-structure analysis of weddellite, $CaC_2O_4 \cdot (2+x)H_2O$ // *Acta Crystallographica. 1965. V.* 18. P. 917-921.

7. *Tazzoli V., Domeneghetti C.* The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison // Amer. Miner. 1980. V. 65. P. 327–3349.

8. *Izatulina Alina, Gurzhiy Vladislav, and Frank-Kamenetskaya Olga*. Weddellite from renal stones: refinement of crystal structures with variable content of water molecules.// Am. Mineral. 2013(in press).

Микроразмерная минерализация в юрских аммонитах

В. И. Каткова, В. Н. Филлипов

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

Изменение и разрушение остатков организмов в процессе фоссилизации исследуют с древнейших времён. В настоящее время они входят в поле охвата палеонтологии, тафономии, литологии, биоминералогии и других научных направлений в науках о Земле. Поскольку более 75 % мировых запасов минерального сырья имеют биогенную природу, особый интерес представляет установление взаимосвязей биоминералообразования с биологическими и геологическими процессами [2]. Что касается основных минералов и агрегатов, слагающих фоссилии, то они, как правило, уже исследованы. Акцессорная же минерализация в фоссилиях, особенно нано- и микроразмерная, имеющая большое индикаторное и практическое значение, почти не изучена.

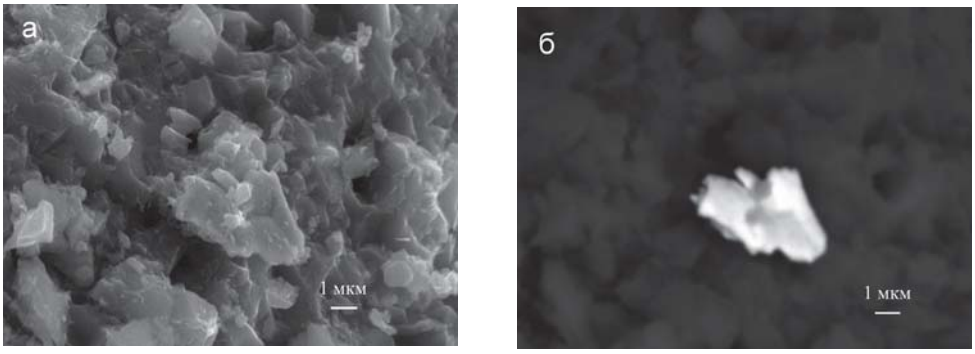
Ранее были исследованы три раковины аммонита различной сохранности из обнажения Макарьев-Южный (р. Унжа, Костромская обл.). Было установлено, что главными фоссилеобразующими минералами в них являются кварц и апатит, отличающихся содержанием фосфатного цемента. В составе фоссилизированного аммонита были обнаружены вторичный арагонит, бассанит, биогенный пирит, амфиболы, минералы группы полевых шпатов (микроклин, плагиоклазы), слюды (мусковит), монацит и др. [1].

В данной работе рассматриваются результаты дальнейших исследований, в частности, структуры и состава микроминеральных биогенных образований и металлических соединений в составе апатит-кварцевой минерализации, заместившей мягкое тело аммонитов из юрских (келловейских) отложений северной части Московской синеклизы.

Исследования минерального вещества аммонитов были проведены оптическими (OLYMPUS-BX51, МБС-10), рентгеноструктурным (ДРОН-3) и электронно-микроскопическим (JSM 6400) методами. Объектами исследований послужили фрагменты септ из начальных участков фрагмокона (аммонит № 2 с сохранностью внутренних структур), а также сколы матрицы кварц-апатитового состава из сохранившегося фрагмента жилой камеры (аммонит № 4).

В исследованном нами образце в числе основных фоссилеобразующих минералов можно рассматривать лучистые агрегаты кальцита, служащие на отдельных участках цементирующим веществом для зерен кварца. Из сульфатов наиболее часто фиксируются микроразмерные минеральные фазы, как гипс и барит. Для барита в структуре апатитовой матрицы характерны вкрапления неправильной формы. Пирит (FeS_2) встречается как в виде одиночных глобул, октаэдрических кристаллов, так и фрамбоидальных образований. Кроме того, зафиксирован сульфид меди, соответствующий по составу ковеллину (CuS).

Согласно проведенным исследованиям методами РЭМ и микрозондового анализа выявлено, что среди микроминералов в фоссилизированном аммо-



СЭМ-изображение. Зерно, состоящее из никелистого золота: а — во вторичных электронах; б — в отраженных электронах

ните наиболее часто встречаются соединения Fe-Ni, Fe-Ni-Cr, Cu-Sn, образующие микроразмерные выделения. Рентгеноспектральный анализ показал неоднородность состава зерна, состоящего из никелистого железа. Замечено, что в фазе Cu-Sn распределение меди и олова обычно неравномерное, но преобладает медь (88 %). Размеры зерен 1–2 мкм. Для них характерным является отсутствие кристаллографических форм. Среди единичных микровыделений золота обнаружен редкий сплав (Au-Ni; 88.6 % Au) гомогенного состава (см. рисунок). Мы не располагаем данными о происхождении никелистого золота. В ювелирном золоте кроме никеля в составе изделий, как правило, содержится, медь, серебро или другие металлы.

В фосфатной матрице нередко визуализируются зерна размерами более 1 мкм, близкие по составу к монациту, содержащие Nd, La, Sm и Pr. Из единичных самородных металлов микронных размеров можно выделить золото, железо и никель. Следует отметить, что структуры металлсодержащих выделений, являясь конформными к зернам пелитоморфного апатита, свидетельствуют об аутигенном образовании или, по крайней мере, их преобразовании на месте.

Таким образом, из представленного материала можно предположить, что в составе фоссилий, кроме техногенных образований (сплав Fe-Ni-Cr, Fe-Ni) содержатся, на наш взгляд, и аутигенные металлические соединения (золото, железо).

Авторы признательны С. В. Лыюрову за предоставление келловейских аммонитов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований, грант РФФИ № 11-05-00620-а

Литература

1. *Юшкин Н. П., Каткова В. И., Лыюров С. В.* Минералогия фоссилизированных аммонитов // Записки РМО. 2011. Ч. CXXX. № 1. С. 3—11.

2. *Юшкин Н. П.* Структура и проблемы биоминералогии Издательско-полиграфический отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН «Геопринт» 2003. 16 с.

Изоморфно-полиморфные соотношения органических молекулярных кристаллов: тип межмолекулярных взаимодействий и конфигурация молекул

Е. Н. Котельникова

СПбГУ, Санкт-Петербург; *elena@ek7740.spb.edu*

Известно, что плотнейшую упаковку молекул в кристаллической структуре органических веществ определяют, прежде всего, геометрические факторы: *размер, форма* и *симметрия* молекулы. Первый из названных факторов распространяется на кристаллические вещества любой природы, второй и третий являются неотъемлемой характеристикой исключительно органических соединений. Длительное время этим факторам отдавалось предпочтение при анализе изоморфизма и полиморфизма органических веществ [1–3 и др.]. На рубеже столетий появилось значительное количество работ [4–7 и др.], в которых особая роль отводится характеру (типу) *межмолекулярных* взаимодействий в кристаллической структуре органических веществ как важнейшему, и в ряде случаев определяющему, фактору их изоморфизма и полиморфизма. В последние годы еще один геометрический фактор — *конфигурация* молекулы и ее *хиральность* — стали предметом пристального внимания со стороны химиков, фармакологов, медиков, биологов и, что особенно радует, геологов. Однако, сведения о том, каким образом этот фактор сказывается на полиморфном разнообразии и пределах твердых растворов органических веществ весьма скудные.

В данном сообщении анализируются специфические особенности изоморфизма и полиморфизма органических веществ, обусловленные влиянием химического (тип межмолекулярных контактов) и геометрического (конфигурация молекулы) факторов. Анализ выполнен с использованием оригинального экспериментального материала [8–20 и др.], полученного при изучении **(1)** гомологического ряда н-парафинов C_nH_{2n+2} ($n = 17 - 36$) [8–11], **(2)** гомологического ряда одноосновных карбоновых (или н-жирных) кислот $C_nH_{2n}O_2$ [11–14], **(3)** энантиомеров и рацемата яблочной (дикарбоновой) оксикислоты $C_4H_6O_5$ [15, 16], **(4)** энантиомеров и рацемата этаноламиновой соли 3-хлорминдальной кислоты (*E3ClMA*) $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2\text{-}C_6H_4Cl\text{-}CH_2O\text{-}CHO_2$ [17–19] и (5) диастереомеров треонина (аминокислоты) $HO_2C\text{-}CH(NH_2)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ [19, 20].

Тип межмолекулярной (вандерваальсовой и водородной) связи и способность к гомологическому изоморфизму и полиморфизму [8–14]. Классическими объектами для такого анализа могут служить типичные

представители нормальных (н-) алифатических соединений — н-парафины и н-жирные кислоты. Различия в их строении и свойствах определяются химическим составом концевых групп. В случае н-парафинов оба конца алифатической цепочки завершают метильные группы CH_3, а в случае н-жирных кислот — один конец цепочки также завершает метильная группа CH_3, а другой конец — карбоксильная группа COOH. Для нашего анализа особое значение приобретают два факта: (1) оба гомологических ряда характеризует одна и та гомологическая разность ($-CH_2-$) между «соседними гомологами», и (2) н-парафинам присущи исключительно вандерваальсовые межмолекулярные связи, а н-жирным кислотам — не только вандерваальсовые, но и водородные межмолекулярные связи, объединяющие молекулы в центросимметричные димеры через концевые карбоксильные группы.

Различия в типе межмолекулярных связей оказались достаточными для того, чтобы *пределы твердых растворов* н-парафинов и н-жирных кислот оказались совершенно разными даже при одинаковом количестве (число *n*) и четности (четность числа *n*) атомов углерода в молекуле и одинаковой разнице в длине смешиваемых молекул (Δn). Н-парафины обнаруживают высокую изоморфную емкость. Напротив, пределы твердых растворов н-жирных кислот весьма ограничены. В бинарных и тройных системах этих кислот образуются новые соединения — двойные и четверные соответственно. Молекулы новых соединений представляют собой «комбинированные» (нецентросимметричные) димеры. Две части (две совмещенные молекулы) такого димера содержат разное количество атомов углерода.

Связь между типом химической связи и *полиморфным разнообразием* гомологов не столь очевидна, поскольку здесь главенствующими (н-парафины) или существенными (н-жирные кислоты) факторами становятся длина и четность молекулы. Тем не менее, при прочих равных условиях, стыкующиеся молекулы в случае н-парафинов определяются исключительно плотнейшей упаковкой их вандерваальсовых контактов, а в случае н-жирных кислот — еще и геометрией водородных (направленных) контактов. По-разному, проявилась зависимость от четности молекулы. В случае н-парафинов полиморфное разнообразие (по мере удлинения молекулярной цепочки) обнаруживают четные гомологи, а в случае н-жирных кислот — нечетные гомологи.

Хиральность молекулы и способность к «конфигурационному» (энантиомерному и диастереомерному) изоморфизму и полиморфизму [14–20]. Пары стереоизомерных молекул, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, называются энантиомерами, другие пары стереоизомерных молекул называются диастереомерами. Энантиомерия может быть вызвана хиральностью молекулы — наличием в ней хирального центра; его носителем обычно (но не обязательно) является асимметрический атом углерода (четыре его заместителя разные). Химические и физические свойства энантиомеров одинаковые. Они различаются между собой по знаку оптической активности (+ или –) и по абсолютной (R или S) или относительной (D или L) конфигурации атомов вокруг хирального центра или по отношению к конфигурации молекулы глицераля соответственно. Фазовые диаграммы энантиомеров, в отличие от фазовых диаграмм любых других веществ, симметричны относительно эквимолярного состава системы — так называемой рацемической модификации, или рацемата. В зависимости от типа фазовой диаграммы природа рацемата может быть разной. Он может представлять собой (1) механическую смесь, или конгломерат, (2) двойное соединение, или истинный рацемат и (3) твердый раствор, или псевдорацемат.

Согласно формуле 2^n (n — количество хиральных центров), яблочная кислота и этаноламиновая соль 3-хлорминдальной кислоты (*E*3*ClMA*) могут кристаллизоваться в виде *двух энантиомеров*, поскольку молекула каждого из названных веществ характеризуется *одним хиральным* центром. Главное различие хиральных систем из этих энантиомеров заключается в природе их эквимолярного состава. В первом случае (яблочная кислота) это двойное соединение (истинный рацемат), а во втором случае (*E*3*ClMA*) — механическая (эвтектическая) смесь двух твердых растворов. В первом случае выявлены три полиморфные модификации рацемата: две из них (моноклинные *M*1 и *M*2) известны в литературе, а третья модификация (триклинная *Tc*) — впервые обнаружена и проиндицирована нами. Изоморфная емкость рацематов *M*1 и *M*2 ограничена и не выходит за пределы 10 и 7.5 % соответственно. Изоморфная смесимость вблизи энантиомеров не выявлена даже при незначительном содержании примесного компонента (2.5 %). Во втором случае пределы твердых растворов также ограничены — не выходят за пределы 20 %, но области их существования расположены вблизи компонентов системы.

Молекула треонина (аминокислоты) характеризуется *двумя хиральными* центрами и, следовательно, для нее возможны четыре попарно связанные конфигурации молекул. Молекулы в каждой из двух пар молекул являются энантиомерами по отношению друг к другу и обозначаются как L и D (одна пара) и L-allo и D-allo (другая пара). Любой из энантиомеров первой пары является *диастереомером* по отношению к любому из энантиомеров второй пары и, наоборот, — любой из энантиомеров второй пары является диастереомером по отношению к любому из энантиомеров первой пары. Фазовая диаграмма их двух диастереомеров, в отличие от фазовой диаграммы энантиомеров, не будет симметричной от-

носительно эквимолярного состава системы. Систему из ромбических диастереомеров L-треонин и L-allo-треонин характеризует широкий спектр твердых растворов, при этом составы, расположенные вблизи эквимолярного состава, характеризуются псевдогексагональной ячейкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-05-00876-а.

Литература

1. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

2. *Китайгородский А. И.* Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983. 277 с.

3. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* Строение органического вещества.

М.: Наука, 1980. 648 с.

4. *Зоркий П. М.* Новый взгляд на строение органического кристалла // Журн. физ. Химии, 1994. Т. 68. № 6. С. 966–974.

5. *Зоркий П. М.* Структура органического кристалла // Соросовский образовательный журнал, 2001. Т. 7 № 11. С. 53–58.

6. *Кулешова Л. Н., Антипин М. Ю.* Кембриджский банк структурных данных как инструмент изучения общих закономерностей строения органических молекулярных кристаллов // Успехи химии, 1999. Т. 68. № 1. С. 3–22.

7. *Бернштейн Дж.* Полиморфизм молекулярных кристаллов / Под ред. М. Ю. Антипина, Т. В. Тимофеевой; пер. с англ. К. Ю. Супоницкого, И. В. Глухова, И. В. Федянина. М.: Наука, 2007. 500 с.

8. *Котельникова Е. Н., Филатов С. К.* Кристаллохимия парафинов. СПб.: Нева, 2002. 352 с.

9. *Kotelnikova E. N., Platonova N. V., Filatov S. K.* Multi-component paraffin compositions: determining composition, structure and behaviour at heating // Industrial Crystallization (BIWIC), 2010. № 17. P. 303-309.

10. *Платонова Н. В., Котельникова Е. Н., Пучковская Г. А., Филатов С. К.* Последовательность полиморфных превращений моноклинных н-парафинов $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$ // Журн. структ. химии, 2012. Т. 53. № 5. С. 991–1005.

11. *Kotelnikova E. N., Platonova N. V., Li A.V.* Simulating the compositions and structures of n-paraffins and n-fatty acid blends // Industrial Crystallization (BIWIC), 2008. № 15. P. 184–191.

12. *Ли А. В., Котельникова Е. Н.* Органическая минералогия: н-жирные кислоты и их композиции // Записки РМО. 2008. № 5. С. 48–61.

13. *Kotelnikova E. N., Trushkina J. M.* Odd n-fatty acids $C_nH_{2n}O_2$ and their alloys on the X-ray powder diffraction data // Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography. A67, 2011. IUCr. P. C. 269–270.

14. *Kotelnikova E.N., Trushkina J. M.* Polymorphism of Normal Fatty Acids $C_nH_{2n}O_2$ (n = 1224) and Their Double Compounds in Binary Even and Odd Systems // Industrial Crystallization (BIWIC), 2011. №. 18. P. 254–259.

15. *Isakov A. I., Kotelnikova E. N., Kryuchkova L. Yu., Lorenz H.* X-ray diffraction studies of malic acids // Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography. A67, 2011. P. 568–569.

16. *Isakov A. I., Kotelnikova E. N., Kryuchkova L.Yu., Lorenz H.* Effect of crystallization conditions on polymorphic diversity of malic acid RS-racemate // SpringerLink: Transactions of Tianjin University, 2013. V. 19. № 2. P. 86–91.

17. *Taratin N.V., Lorenz H., Kotelnikova E.N., Glikin A.E., Kryuchkova L.Yu., Galland A., Dupray V., Coquerel G., Seidel-Morgenstern A.* Mixed crystals in chiral organic systems: phase diagram and crystal structure features of an ethanolamine salt of 3-chloromandelic acid // Industrial Crystallization (BIWIC), 2010. № 17. P. 476–482.

18. *Taratin N. V., Lorenz H., Kotelnikova E. N., Glikin, A.E. Galland A., Dupray V., Coquerel G., Seidel-Morgenstern A.* Mixed crystals in chiral organic systems: a case study on (R) and (S) ethanolammonium 3-chloromandelate // Journ. Crystal Growth and Design, 2012. № 12. C. 5882–5888.

19. *Таратин Н.В., Котельникова Е.Н., Лоренц Х., Бинев Д., Гликин А.Э., Зайдель-Моргенштерн А.* Твердые растворы L- и L-алло диастереомеров треонина // Матер. XVII межд. сов. по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. СПб.: СПбГУ. 2011. С. 153–154.

20. *Taratin N. V., Glikin A. E., Kotelnikova E., Lorenz H., Seidel-Morgenstern A.* On mixed crystals of chiral organic substances // Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography. A67, 2011. IUCr. P. C748.

Светлой памяти академика Николая Павловича Юшкина — главного инициатора изучения югорского янтаря посвящается

Югорская субпровинция янтаря

А. В. Крылов[1], Е. А. Юферова[2], Е. А. Васильев[3]
[1] ЗАО «Поляргео», Санкт-Петербург; *krylov-polargeo@yandex.ru*
[2] ЗАО «Поляргео», Санкт-Петербург; *deer-lena@mail.ru*
[3] СПбГГИ (ТУ), Санкт-Петербург; *simphy12@mail.ru*

Академик Н. П. Юшкин [1, 2] впервые отметил уникальность югорских янтарей, нашел новое проявление (в верховьях р. 1-я Песчаная) и крупный пункт минерализации этого янтаря (в районе оз. Хардто), а также детально изучал его ИК-спектрограммы.

В 2012 году в ходе геолого-съемочных работ на севере Югорского полуострова геологами ЗАО «Поляргео» были обнаружены: 1 новое проявление янтареподобных смол (Песчаная-2) и 9 новых пунктов их минерализации (рис. 1). Лабораторное изучение янтареподобных смол из изученных проявлений и пунктов минерализации как и ранее [3] производилось сотрудником СПбГГИ (ТУ) Е.А. Васильевым на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) со спектральным разрешением 4 $см^{-1}$ (при усреднении по 32 сканам).

Проявление Песчаная-2. Проявление расположено на побережье Карского моря, в 0.3 км к западу от устья р. 2-я Песчаная, в пределах небольшого холма и прилегающей к нему территории (длиной 40 м и шириной около 80 м). Янтареносные отложения залегают в верхней части антиклинальной складки песчаных пород верхнего кайнозоя юго-восточного простирания. Здесь обнажаются (снизу вверх от уреза воды Карского моря — см. рис. 2, А):

Пачка 1. Пески желтоватые горизонтальнослоистые среднезернистые. В пачке попадаются мелкие редкие красноватые непрозрачные рассеянные зерна ретинита и мелкие кусочки бурого угля. Мощность пачки 12 м.

Пачка 2. Линзы желтоватых горизонтальнослоистых и косослоистых мелкозернистых песков с угольной крошкой, мелким растительным детритом, многочисленными зернами янтареподобных смол и пятнами ожелезнения. Эта фация имеет характерный «полосатый облик», легко распознается в разрезе по большей плотности, более темному цвету и представляет собой промышленную пачку. Непрозрачные зерна ретинита имеют красноватый цвет, прозрачные — характеризуются желтоватым цветом (диаметр зерен составляет 2–30 мм). В зернах янтаря встречаются мелкие инклюзы растительных остатков и пузырьков воздуха. Содержание янтаря в линзах (в пробе включающей 200 литров породы промпачки) составляет 1480 г/$м^3$. Мощность пачки 0.8 м. Отложения этой пачки, представляют собой отложения пляжа и имеют аллювиально-морское происхождение.

Рис. 1. Основные проявления и пункты минерализации Югорской субпровинции янтаря (по [1–2] и данным авторов)

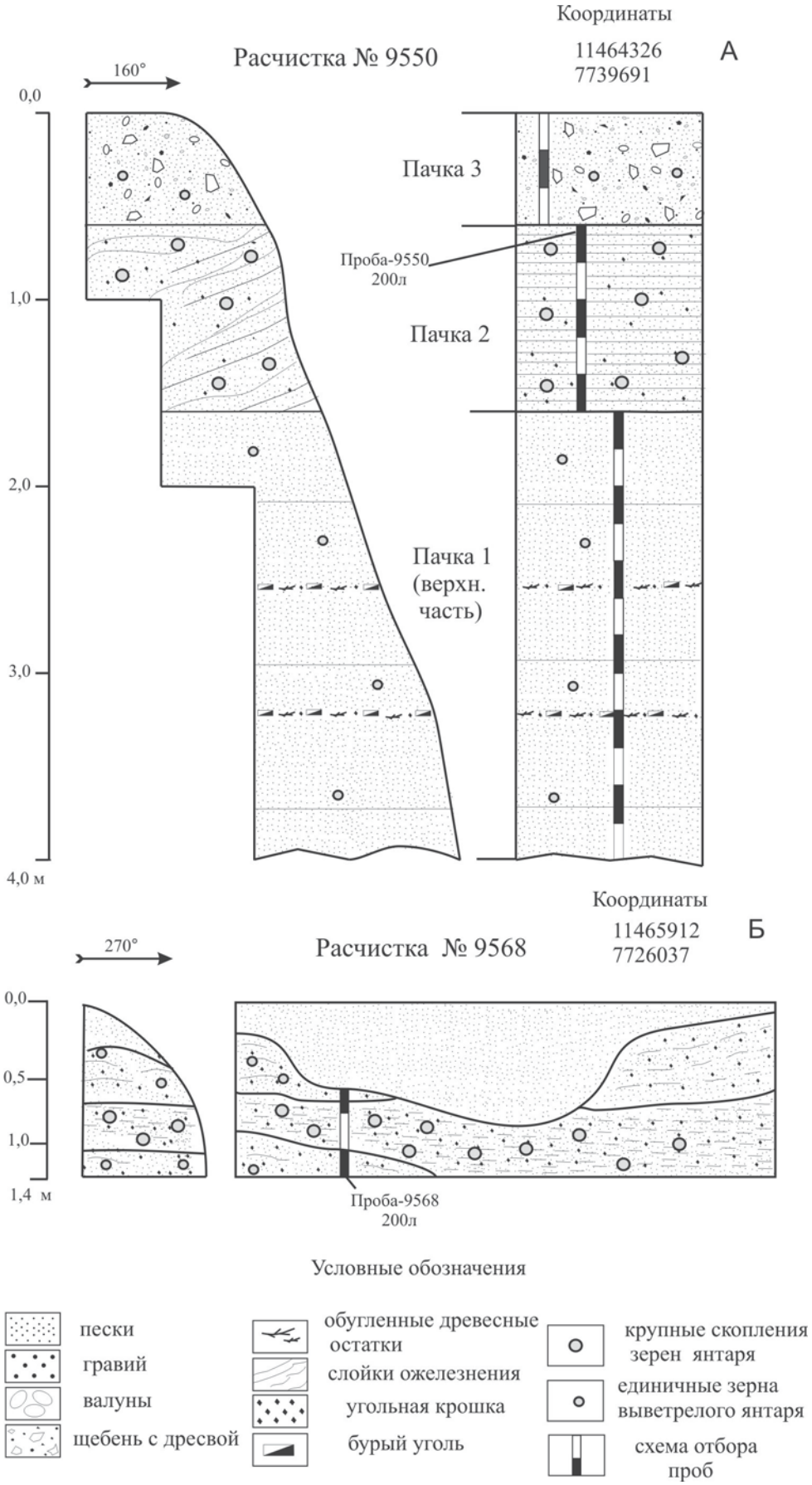


Рис. 2. Стратиграфические разрезы и схемы отбора проб в промышленной пачке в проявлениях: Песчаная-2 (А — в расчистке № 9550) и-2 (Б — в расчистке № 9568) (по данным авторов)

Пачка 3. Пески желтовато-бурые крупно-среднезернистые, неяснослоистые, с редкими обломками раковин морских моллюсков: *Arctica islandica (*Linnaeus), гальки кварца и черных сланцев. В пачке рассеяны немногочисленные мелкие зерна красноватого непрозрачного ретинита. Мощность пачки 0,6 м.

Почвенно-растительный слой. Видимая мощность 0.1–0.2 м.

Проявление Песчаная-1. В ходе работ по доизучению проявления Песчаная-1, обнаруженного ранее Н. П. Юшкиным [1] в юго-восточной части карьера, была найдена небольшая линза (длиной 5 м и мощностью до 0,8 м) желтоватых среднезернистых песков и алевритов с мелкими крошками бурого угля и мелким растительным детритом: остатками мхов, листьями кустарников и травы с преимущественно прозрачным ретинитом желтоватого цвета, диаметр зерен 2–30 мм (рис. 2, Б). Эта линза представляет собой отложения пляжевой зоны аллювиально-морского происхождения и является сходной по литологии с соседними янтареносными линзами этого проявления, которые перекрываются и подстилаются песками с морскими моллюсками *Hiatella sp., Arctica sp.* В отобраной пробе 200 литров из янтареносной пачки установлено содержание янтаря 573 г/м^3.

Пункты минерализации янтаря. Установлено два типа локализации янтаря: в глыбах меловых (?) песчаников и в виде россыпных скоплений в рыхлых отложениях кайнозоя.

Скопления янтареподобных смол в глыбах и валунах песчаников были обнаружены на участках побережья в районах: в 1 км к западу от мыса Скалистого, 0.5–1 км к востоку от устья р. Юдеседьяха, в 1–4 км к востоку от мыса Нгарка-Пэсаля и нижнем течении р. Тарепатяха. Глыбы и валуны серых песчаников, размером до 5 м в диаметре, с янтарем и кусками обугленной древесины встречаются в серых алевритах колвинской свиты с морскими моллюсками. Зерна янтаря представлены желтым ретинитом. Содержание янтаря в глыбах составляет 40-200 г/м^3, диаметр зерен янтаря в глыбах — 2–30 мм.

Скопления зерен и единичные зерна янтареподобных смол отмечены в песках и алевритах на побережье пролива Морозова (в 2 км у востоку от устья р. Каменка и устье р. Яркоцаяха), на берегу безымянного озера между рр. Б. Ою и Тарепатьяха, на р. 1-я Песчаная (в 1–2.5 км вниз по течению реки от устья р. Пэтарка, и в районе устья р. Пэтарка) и в нижнем течении р. 2-я Песчаная (в 0.7–1.5 км вверх по течению от устья реки). Зерна имеют желтый, оранжевый и красный цвета, в основном — сильновыветрелые, иногда прозрачные, и могут использоваться в ювелирном деле. Диаметр обнаруженных зерен составляет 2–20 мм.

ИК-спектрометрия югорского янтаря. Данные, полученные Е. А. Васильевым в ходе усреднения

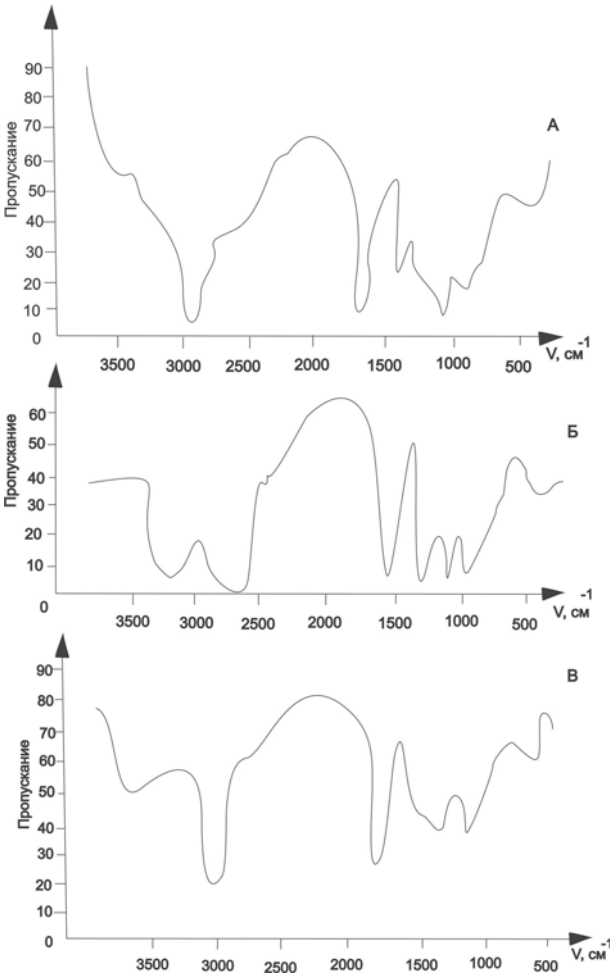


Рис. 3. Характерные ИК-спектрограммы янтарей различных янтареносных субпровинций северо-запада Евразийской провинции: А — Балтийско-Днепровской субпровинции (по [5], Б — Югорской субпровинции (по данным авторов), В — Енисейско-Чулымской субпровинции (по [5])

ИКС по 15 пробам янтареподобных смол из 2 проявлений и 7 пунктов минерализации изученной площади, а также 2 пунктов минерализации на р. Сопчаю [3] , позволили установить типичную инфракрасную спектрограмму этих смол. Основные пики соответствуют длинам волн: 3300, 3000, 1700, 1450, 1350 см$^{-1}$; в диапазоне 1300–1100 см$^{-1}$ присутствуют близкие по интенсивности полосы поглощения с максимумами 1250 и 1178 см$^{-1}$; в коротковолновой области отмечается схожая с ними по интенсивности полоса 1020 см$^{-1}$. Следует отметить, что спектры янтаря из глыб, углей и песков имеют небольшие различия. Так, например, в пробах из глыб наблюдаются полосы 1622, 1798, 1245, 1277 см$^{-1}$, менее выраженные отличия фиксируются в области 850–1200 см$^{-1}$.

Согласно представлениям М. А. Богдасарова [4, 5 и др.] каждая субпровинция янтарей Евразийской провинции имеет свою характерную ИК-спектрограмму, которая позволяет уверенно отличать ха-

рактерные для неё смолы от смол иных субпровинций. Анализ результатов наших исследований показывает, что изученные пробы янтареподобных смол имеют близкие ИК-спектрограммы, но при этом по картине спектра — они отличаются от показателей янтареподобных смол Енисейско-Чулымской, Хатангской и Балтийской-Днепровской субпровинций [4-6] (рис. 3, А-В). Это может говорить о том, что описанные проявления и пункты минерализации, возможно, относятся к новой субпровинции янтаря, которую предлагается назвать Югорской. Необходимо отметить, что этот янтарь, широко распространен в пределах почти всего Югорского п-ва: помимо описываемых мест он найден также в устьях р. Коротаиха, Кара, на рр. Эбета, Лиурьяха, Хейяха [1 и др.].

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Янтарь арктических областей. Коми филиал АН СССР. Сыктывкар, 1973, 45 с.

2. *Юшкин Н. П., Бушнев Д. А., Шанина С. А.* Ископаемые смолы Северной Евразии//Вестник Ин-та геологии Коми УРО РАН, ноябрь 2006, № 11. С. 2–5.

3. *Цыбульская А. Е., Крылов А. В.* О новых находках янтареподобных смол на Пай-Хое // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Вып. 20, Сыктывкар, 2011. С. 190–193.

4. *Богдасаров М. А.* Минералогия ископаемых смол Северной Евразии // Записки Российского минералогического общества. СПб., 2006, Часть 135, Вып. 6. С. 66–78.

5. *Коноваленко С. И., Богдасаров М. А.* ИК-спектрометрия ископаемых смол Балтийско-Днепровской и Чулымско-Енисейской субпровинций Северной Евразии//Вестник Томского Государственного Университета. Науки о Земле, Вып. 314, 2008. С. 201–203.

6. *Голубев Е.А., Ковалева О.В.* Полимерное строение балтийского и югорского янтаря // Теория, история, философия и практика минералогии// Мат-лы IV Междунар. минерал. семинара, Сыктывкар, 17–20 мая 2006 г. С. 107–108.

Минеральные агрегаты специфичного облика в литологических обособлениях осадочных пород

Л. В. Леонова[1], Т. В. Литвинова[2], С. П. Главатских[1]

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

[2] Геологический институт РАН, Москва; *litvinova-geo@rambler.ru*

В процессе изучения осадочных пород методом электронной микроскопии мы обнаруживаем в них сингенетичные минеральные микрокристаллы и агрегаты специфичного облика, отличающиеся от своих хемогенных аналогов, прежде всего, по морфологии. Являются ли они хемо- или биоминералами? При сравнении результатов детального исследования строматолитов и литологических обособлений (где они обнаружены) из карбонатных и силицитовых гидротермально-осадочных отложений различного геологического возраста, мы получили ряд фактов, свидетельствующих в пользу биогенной природы этих минералогических проблематиков.

Исследования проводились независимо с помощью растрового электронного микроскопа Tes Scan MV-2300, оснащенного энерго-дисперсионным спектрометром (ЭДС) Inca 200, напыление золотом (ГИН РАН, г. Москва) и сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV, JEOL, ЭДС - Inca Energy 450, напыление углеродное (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Пробы представляли собой, в основном, свежие сколы, ориентированные спилы и полированные шлифы для детальных микроаналитических измерений.

В одну из рабочих коллекций входили образцы пластовых, желваковых и столбчатых строматолитов из красноцветных карбонатных (доломиты и известняки) рифогенных толщ нижнего рифея (северный склон Аннабарского поднятия, р. Фомич), изученных и описанных Т. В. Литвиновой при изучении их в палеонтолого-стратиграфических целях [3]. Столбчатые строматолиты представлены колонеллами, кусиеллами и конофитонами. Доминируют представители группы (формального рода) *Colonella* Komar, выбранные в качестве модельных объектов для детального изучения методом растровой электронной микроскопии. Это строматолиты с вертикальными, параллельно расположенными и не ветвящимися субциллиндрическими столбиками с бахромчатой или ровной боковой поверхностью. [3].

Другая рабочая коллекция включала сплюснуто-шарообразные, лепёшковидные, реже желваковые и шаровидные обособления: идентичные по морфологии, но различные по минеральному составу, геологическому возрасту и фациальным обстановкам. Так, обособления доломитовые, кремнисто-доломитовые и кремнистые отобраны из вехнепермских (P_2kz_2) доломитов, вскрытых в обнажениях правого берега реки Волги (западная часть Республики Татарстан). А образцы, сложенные преимущественно вернадитом, литиофоритом и кварцем из яшмо-силицитовых толщ девонского возраста ото-

браны на южном Урале. Объединяет столь разнообразные по геологическому времени и фациальным условиям образования то, что своим формированием они обязаны жизнедеятельности циано-бактериально-водорослевых сообществ, что является предпосылкой изучения проблематичных минеральных зерен с точки зрения биоминералогии.

Так, во всех образцах коллекций, сложенных карбонатами, наблюдаются агрегаты специфичного облика с пазловидной или пластинчатой поверхностью (рис. 1, а, б), сильно отличающиеся от типичных для карбонатов кристаллов ромбоэдрического габитуса. Поскольку визуальные электронно-микроскопические наблюдения не позволяют однозначно отнести их к биоминералам, мы использовали методы, дающие возможность косвенно оценить роль биоты в их формировании. В частности, применение ЭДС-спектрометра с золотым напылением позволяет провести аналогичное микрозондовому изучение микроэлементного состава (диаметр анализируемого участка 1 мкм, чувствительность по лёгкой матрице — 0.001 %).

Результаты микроанализа [3] двух отличающихся форм группы *Colonella* показали, что микроструктурные особенности и микроэлементы-примеси проб из органогенных и минеральных слойков существенно отличаются. Однако и органогенные слойки между собой не идентичны по микроструктурам: так, для представителей *C. Laminata* Komar характерны нитевидные частицы, а у строматолитов *C. Kyllachii* Shapovalova биогенные слойки сложены хаотично расположенными округлыми образованиями, иногда с литифицированными пленками (рис. 4, а). Тем не менее, сходство биогенных слойков заключается в повышенном содержании магния (доломит) и углерода, а в некоторых образцах содержатся микропримеси La, Ce, Nd, Ti.

Далее, с целью выявления в минеральных матрицах изучаемых образцов остатков захороненных ископаемых органических веществ (ОВ) использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [4]. Проведенные ранее исследования этим методом коллекции доломитовых и кремнисто-карбонатных обособлений из верхнепермских доломитов (правый берег р. Волги, республика Татарстан) показали, что в их минеральных матрицах заключены остатки ископаемых органических веществ (ОВ) низкой степени метаморфизма. По характеристикам сигналов углеродных радикалов ($g = 2.0027$, $\Delta H \approx 0.9 – 1.3$ Гс), фиксируемых только после лабораторного отжига до 600 °С, их можно отнести к остаткам ископаемых ОВ белкового типа, включая бактерий [1].

Оба метода указывают на высокую степень активности биоты в процессе формирования минеральных агрегатов в строматолитах и обособлениях.

Кроме зерен пазловидного габитуса, встречаются минеральные образования более сложной формы — розетковидные. Такая форма минеральных агрегатов установлена как в образцах обособлений карбонатного состава (рис 2, а), так и в марганцево-железисто-кварцевых, где они выполнены кварцем (рис. 2, б). В доломитовых обособлениях из верхнепермских загипсованных доломитов (правый берег р. Волги, Республика Татарстан), такая форма зерен доминирует (рис. 3), а по составу розетки могут быть карбонатными (доломит, высокомагнезиальный кальцит) или кремневыми.

Определенную информацию в данном случае несут те микрофотографии, где розетковидные агрегаты приурочены к сохранившимся фоссилизованным остаткам бактерий (рис. 2, а, б), представляющим собой слизистые оболочки или плёнки

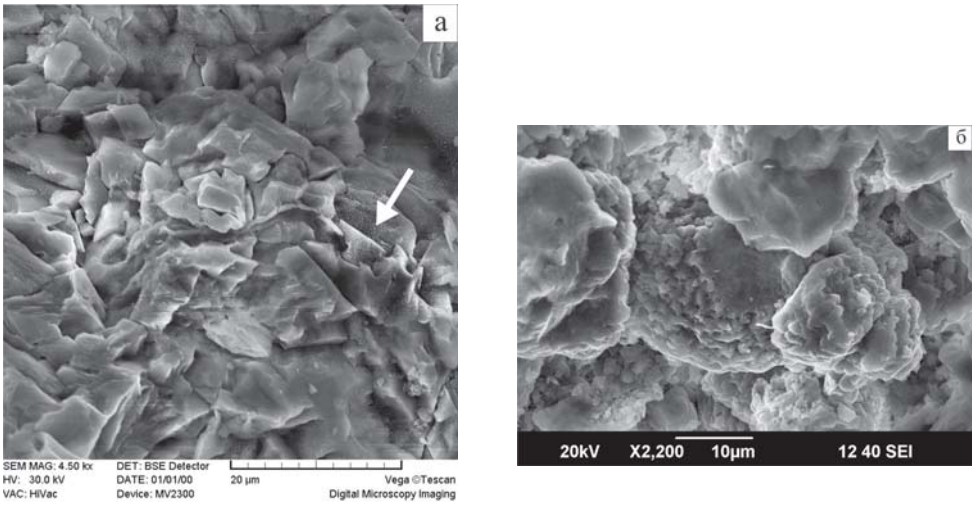


Рис. 1. Микрокристаллы карбонатов специфичного облика с пазловидной или пластинчатой поверхностью: а — в строматолитах из нижнерифейских отложений (Северное Прианабарье, коллекция Т. В. Литвиновой); б — в сплюснуто-шарообразных доломитовых обособлениях из верхнепермских загипсованных доломитов (правый берег р. Волги, Республика Татарстан, коллекция Л. В. Леоновой)

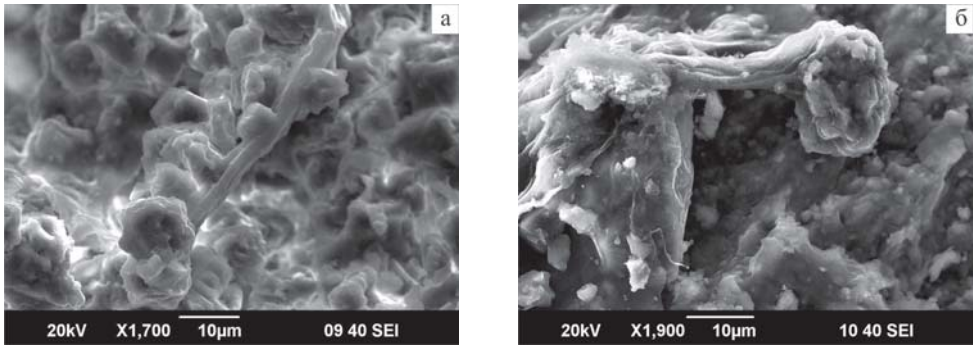


Рис. 2. Розетковидные минеральные образования: а — в доломитовых обособлениях (правый берег р. Волги, Республика Татарстан); б — в марганцево-железисто-кварцевых обособлениях из девонских яшмо-силицитовых гидротермально-осадочных отложений (Южный Урал), где они выполнены кварцем

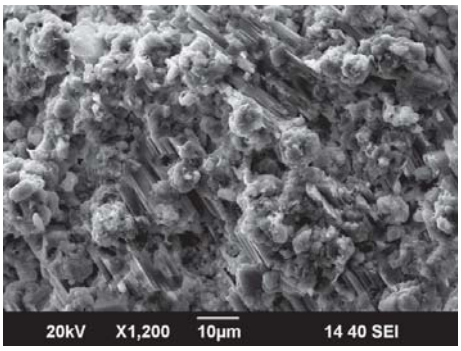


Рис. 3. Преобладающая розетковидная форма зерен в доломитовых обособлениях из верхнепермских загипсованных доломитов (правый берег р Волги, Республика Татарстан)

предположительно бактериальных поселений, псевдоморфно замещенные карбонатами или минералами двуокиси кремния. Микрофоссилии этих плёнок напоминают смятую ткань или имеют морщинистую (шагреневую) поверхность (рис. 4, а, б). По минеральному составу розетковидные агрегаты и бактериальные микрофоссилии идентичны, что позволяет считать их также биоминералами.

В качестве заключения, можно сказать, что роль бактериальных сообществ в формировании минералов (биоминералов), слагающих осадочные породы, в настоящее время ещё не оценена в полной мере и многие образования в них считаются результатом сложного химического процесса. Однако, используя физические методы исследований, применяемые при изучении хемоминералов, можно выявить ряд закономерных особенностей, присущих биоминералам. В частности: нетипичный для карбонатов пазловидный и розетковидный габитус микрокристаллов, наличие в их составе примеси органогенного углерода, приуроченность их к фоссилизованным остаткам бактерий.

Литература

1. *Леонова Л. В., Главатских С. П., Галеев А. А., Королёв Э. А.* Участие микробиальных организмов в образовании доломитовых обособлений из верхнепермских отложений среднего Поволжья // Минералогические перспективы. Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар. 2011.С. 86–88.

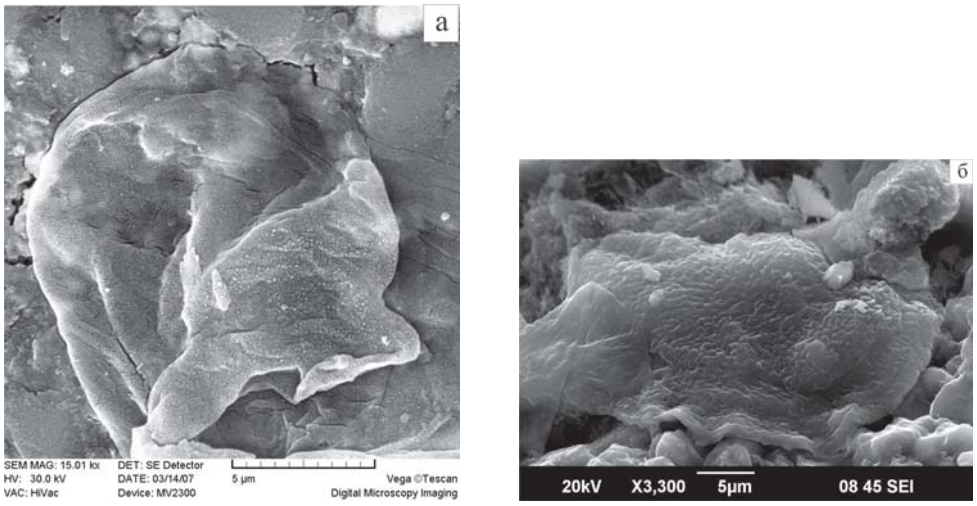


Рис. 4. Микрофоссилии бактериальных плёнок: а — в строматолитах из нижнерифейских отложений (Северное Прианабарье, коллекция Т.В. Литвиновой). Псевдоморфно замещены карбонатами или диоксидом кремния; б — в марганцево-железисто-кварцевых обособлениях из девонских яшмо-силицитовых гидротермально-осадочных отложений (Южный Урал), псевдоморфно замещены кварцем

2. *Леонова Л. В., Главатских С. П., Королёв Э. А., Галахова О. Л.* Роль бактериальных сообществ в формировании марганцеворудных обособлений и прослоек в девонских силицитовых отложениях южного Урала // Ленинградская школа литологии. Матер. Всеросс. литол. совещ., посв. 100-летию Л. Б. Рухина. Т. 2. СПГУ. Санкт-Петербург. 2011. С. 220–222.

3. *Литвинова Т. В.* Новые данные по строению и составу строматолитовых построек (Северное Прианабарье) // Литология и полезные ископаемые. Москва. 2009. № 2. С. 1–11.

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

Состав и структура черного пигментного холелита

Е. В. Машина

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

Холелитиаз является распространенным заболеванием среди населения многих стран мира. Как известно, в настоящее время все виды холелитов условно делят на две основные группы: холестериновые и пигментные. Пигментный холелитиаз встречается всего в 20 % случаев [1]. Актуальность изучения пигментных конкрементов заключается в том, что генезис таких образований до конца еще не ясен, а способы эффективного растворения таких камней до настоящего времени не найдены.

Нами были исследованы особенности состава и структуры черного пигментного камня, представленного телом угловатой формы. Размер этого конкремента составлял порядка 1 см. Изучение состава холелита проводилось с применением рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-3), ИК-спектроскопического (Specord M-75), термического (DTG-60, Shumadzu), газовохроматографического (GC-17A) и химического (EA 1110) методов. Кроме того, сколы камня были исследованы на аналитическом сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN.

На полученных рентгеновских дифрактограммах фиксируются размытые гало в области θ 2–10°, максимум d = 16.47 Е и θ 14–24°, максимум d = 4.59 Е, а также пик 3.35 Е указывающий на присутствие кварца.

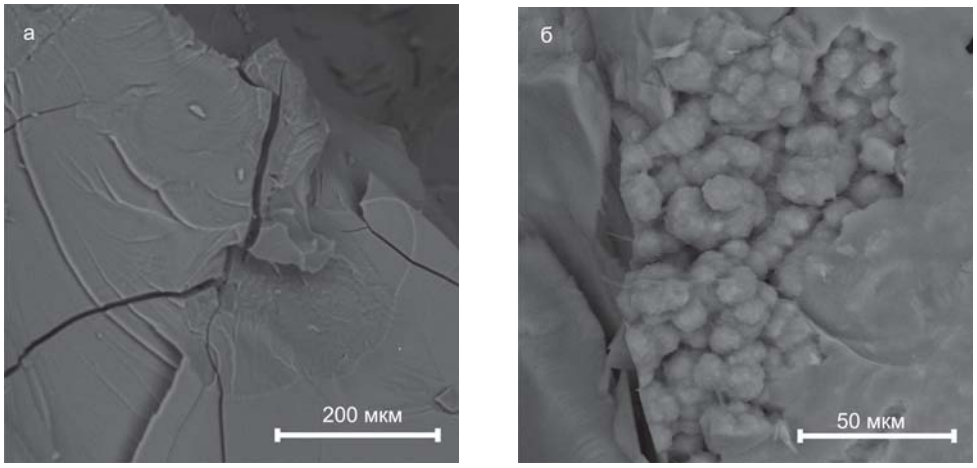
В спектре ИК поглощения наблюдается полоса 3409 $см^{-1}$ относящаяся к валентным колебаниям NH, либо OH группе. Полосы при 2929, 2866 $см^{-1}$ характерны для валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Отмечается присутствие полос поглощения (1661, 1626, 1571, 1254 $см^{-1}$) валентных колебаний (C=C, C-N, C=O) и деформационных колебаний NH групп. Присутствие дуплета 1446–1406 $см^{-1}$ может свидетельствовать о карбонатной группе. Слабые полосы при 1170–700 $см^{-1}$ указывают на колебания групп C-OH, а также деформационные колебания C-H и валентные колебания S=O групп.

На кривой ДТА видно, что потеря массы происходит в четыре этапа в интервалах температур 190–370 °C, 370–440 °C, 440–580 °C, 580–640 °C и составляет 23, 10, 42, 3 % соответственно (нагрев образцов производился в интервале температур 20–800 °C). Процесс термодеструкции начинается при 190 °C и проявляется на кривой ДТА в виде двух экзопиков с максимумами при 290–310 °C и 490–500 °C. На термограмме в интервале температур 20–200 °C наблюдается эндоэффект, характеризующий удаление воды в порядка 8.6 %. Процесс термодеструкции заканчивается при 640–800 °C. Общая потеря массы составляет порядка 88 %.

Анализ аминокислотного состава холелита показал преобладание глицина, глутаминовой и аспарагиновой кислот, а также лейцина и аланина. Высокие концентрации таких аминокислот является одним из подтверждений участия глобулярных белков в формировании патогенных биоминералов [2]. По данным неполного элементного анализа содержание C, H, N в образце составляет (%): 55.3, 6.5, 7.1 соответственно.

Изучение морфологии камня методом аналитической СЭМ, показало, что для него характерна однородная аморфная трещиноватая структура (рисунок, а), также встречаются участки столбчатого, зернистого и глобулярного строения (рисунок, б). В целом для органической матрицы определены собственные примеси C, O, S, Na, Ca, Cl, K, P и Cu. Наличие меди в органическом веществе предполагает возможность участия в его структуре медьсодержащего белка или, более вероятно, медьсодержащих пигментов, к которым относятся порфирины и билирубин желчи. Известно, что большинство порфиринов и билирубин образуют с металлами комплексные соединения. Такие полимеры нерастворимы в большинстве известных растворителях [3].

В исследованном образце были диагностированы сульфат меди, карбонат кальция, хлорид калия и диоксид кремния. Особо следует подчеркнуть, первую находку кварца в холелитах. Ранее кварц наблюдали в мочевых камнях [4], стоматолитах [5], пульмолитах (в виде кварцевой пыли) [1] и отложениях в кардиоваскулярной системе [6]. В централь-



Морфология пигментного холелита: а — однородная, б — глобулярная

ной части исследованного нами камня обнаружено зерно Cu, Zn, Pb состава. Встречаются также кристаллоподобные зерна почти нацело (до 98 мас. %) сложенные цинком. В ходе исследования образца были зафиксированы кальцийсодержащие образования в виде розеток, которые можно отнести к кальциевым солям жирных кислот, в частности, пальмитату кальция. Кроме того, в пробе присутствуют разнообразные соединения железа (мас. %): Fe 89.26, Ni 5.73, Mn 0.62; Fe 82.79, Ni 3.06; Fe 56.64; Fe 66.83, Ni 3.34, Si 0.51; Fe 69.02, Al 2.02. Согласно [7], такие элементы как медь и цинк в пигментных камнях чаще всего встречаются на уровне высоких содержаний, тогда как в холестериновых камнях они определяются как следы или вовсе отсутствуют. По данным [8], пигментные камни характеризуются повышенным содержанием меди, а также железа, натрия, марганца и кальция. Известно, что в процессе кроветворения обмен железа тесно связан с обменом меди, они принимают активное участие в самых разнообразных окислительных реакциях в организме человека [9]. Избыточное содержание железа в организме может быть при самых различных заболеваниях, одними из которых являются анемии и нарушения в связи с дефектным синтезом порфиринов. Например, нарушение образования протопорфирина обусловливает невозможность связывания железа и вследствие этого накопление его в организме [10]. Токсическое действие избыточных концентраций железа во многом объясняется его участием в свободнорадикальных процессах. Таким образом, есть основания полагать, что избыточное присутствие определенных элементов в желчи, таких как железо, медь и др. способствует формированию именно пигментных камней.

По предварительным результатам исследований предполагается, что факторами, способствующими возникновению черных пигментных холелитов, являются состояние с ускоренным обменом гемсодержащих веществ (прежде всего гемоглобина) и нарушение обмена порфиринов. При этом матрицей для образования основных компонентов камня служат белки, где глицин является основой белкового вещества.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-П-5-1011.

Литература

1. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. 279 с.

2. *Каткова В. И., Шанина С. Н., Боровкова Е. В.* Аминокислоты: структурообразующие компоненты биоминералов и маркеры процессов биосинтеза // ЗРМО, 2008. № 5. С. 80–85.

3. *Мараховский Ю. Х.* Желчнокаменная болезнь: современное состояние проблемы // Рос. журн. гастроэнтерол., гепатол., колопроктол., 2003. № 1. С. 81–92.

4. *Потапов С. С., Мороз Т. Н., Костровский В. Г.* Установление, спектральные характеристики и возможный механизм образования кварца в мочевой системе // Уральский геол. журн., 2002. № 4 (28). С. 239–244.

5. *Каткова В. И.* Биоминералогия стоматолитов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 112 с.

6. *Ламанова Л. М.* Отложение оксидов кремния в кардиоваскулярной системе // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания. Сыктывкар, 2009. С. 175–177.

7. *Зузук Ф. В.* Тяжелые металлы в желчных камнях // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2007. С. 173–174.

8. *Мироненко Г. А., Юргенсон Г. А.* О составе желчных камней и возможных причинах их образования // Вестник хирургии им. Грекова, 1976. Р. 117. № 12. С. 47–49.

9. *Галеев М. А., Тимербулатов В. М.* Желчнокаменная болезнь и холецистит. Уфа: БГМУ. 1997. С. 219.

10. *Идельсон Л. И.* Гипохромные анемии. М., Медицина, 1981. 188 с.

Гидрохимическое моделирование карбонатообразования на источнике «Васькин ключ» (р. Сухона)

Т. П. Митюшева
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *mityusheva@geo.komisc.ru*

В сентябре 2009 г. был обследован источник подземных вод «Васькин ключ», на котором наблюдаются процессы современного биоминералообразования. Этот травертиновый источник, образующий живописный водопад, хорошо известный нам по работам Н. П. Юшкина [3], находится на левом берегу р. Сухона в 7 км, выше пос. Полдарса в пределах Онежско-Сухонской моноклинали. Координаты источника: 60° 35' 68.8" с. ш., 45° 16' 95.8" в. д. Выход подземных вод приурочен к горизонтально-слоистой пестроцветной (преимущественно красноцветной) толще переслаивающихся мергелей и глин татарского яруса верхней перми [3].

В данной работе приведены результаты исследования химического и изотопного состава источника подземных вод (табл. 1) и р. Сухоны, результаты гидрохимического моделирования с использованием программы SOLMINEQ-88. Точки опробования (номера проб воды): 42 — выход подземных вод на поверхностьиз трещин в толще мергелей, 40/1 — воды из водотока в 30 м от т.н. 42 из желоба глубиной до 20 см на вершине водопада, 40/2 — воды по стоку на первом уступе водопада (зона наибольшего разбрызгивания), 40/3 — воды из водотока, стекающие по мхам у основания второго уступа водопада, 41 — воды р. Сухона. В период проведения полевых работ, непосредственно на месте определялись температура (*T*), электропроводимость (EC), pH и Eh при помощи приборов FE20/FG2 (Metter Toledo) и Combo pH&EC (Hanna Instrument). Отбор проб воды производился по стандартным методикам. Общий химический состав вод выполнен по стандартным методикам в аккредитованной лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Измерения $\delta^{18}O$, δD и $\delta^{13}C$ вод выполнялись на масс-спектрометре Finnigan DeltaV Advantage (Германия), Isotope Ratio MS в ИГ Коми НЦ УрО РАН в г. Сыктывкаре. Погрешность определений $\delta^{18}O$ была не хуже ±0.2 ‰, δD — ±0.5 ‰, $\delta^{13}C$ — 1 ‰. Изотопный ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) состав травертинов источника «Васькин ключ» был любезно предоставлен Т. Г. Шумиловой, анализ также проведен в г. Сыктывкаре.

Подземные воды источника «Васькин ключ» имеют на выходе температуру 4.3 °C (т. н. 42), по стоку до реки она постепенно прогревается до 8.0 °C. Химический состав вод источника неизменный на всем протяжении — гидрокарбонатный магниево-кальциевый (табл. 1) с величиной электропроводимости 0.66–0.67 мСм/см, измеренной в полевых условиях. Значения, полученные в лаборатории — 0.48–0.55 мСм/см, значительно меньше в связи с потерей растворенной CO_2. Величина pH характеризует воды как нейтральные–слабощелочные и повышается от истока до впадения в р. Сухону от 7.3 до 8.2, Eh вод (+182...+130 мВ) (табл. 1, рис. 1) отражает окислительные условия. По стоку вод наблюдаются карбонатные новообразования — травертины (карбонатные туфы), мощностью от n·мм на первых 20–30 м стока до 2.5 м у основания травертиновой постройки (водопада). Цвет травертина кремово-желтый с серым оттенком, светло–серый. Травертин, описанный Н. П. Юшкиным [3] неявно слоистый, кавернозный, ноздреватый, сильно пористый, с карбонатными псевдоморфозами по мху; постоянно присутствуют обломки вмещающих мергелей и остатки неминерализованной древесины, травы и листья деревьев. Травертины по химическому составу представлены на 88–98 % карбонатом кальция, содержания магния и железа менее 1 %. По рентгеноструктурным данным карбонат кальция представлен кальцитом, арагонит не выявлен, отмечается присутствие доломита и родохрозита.

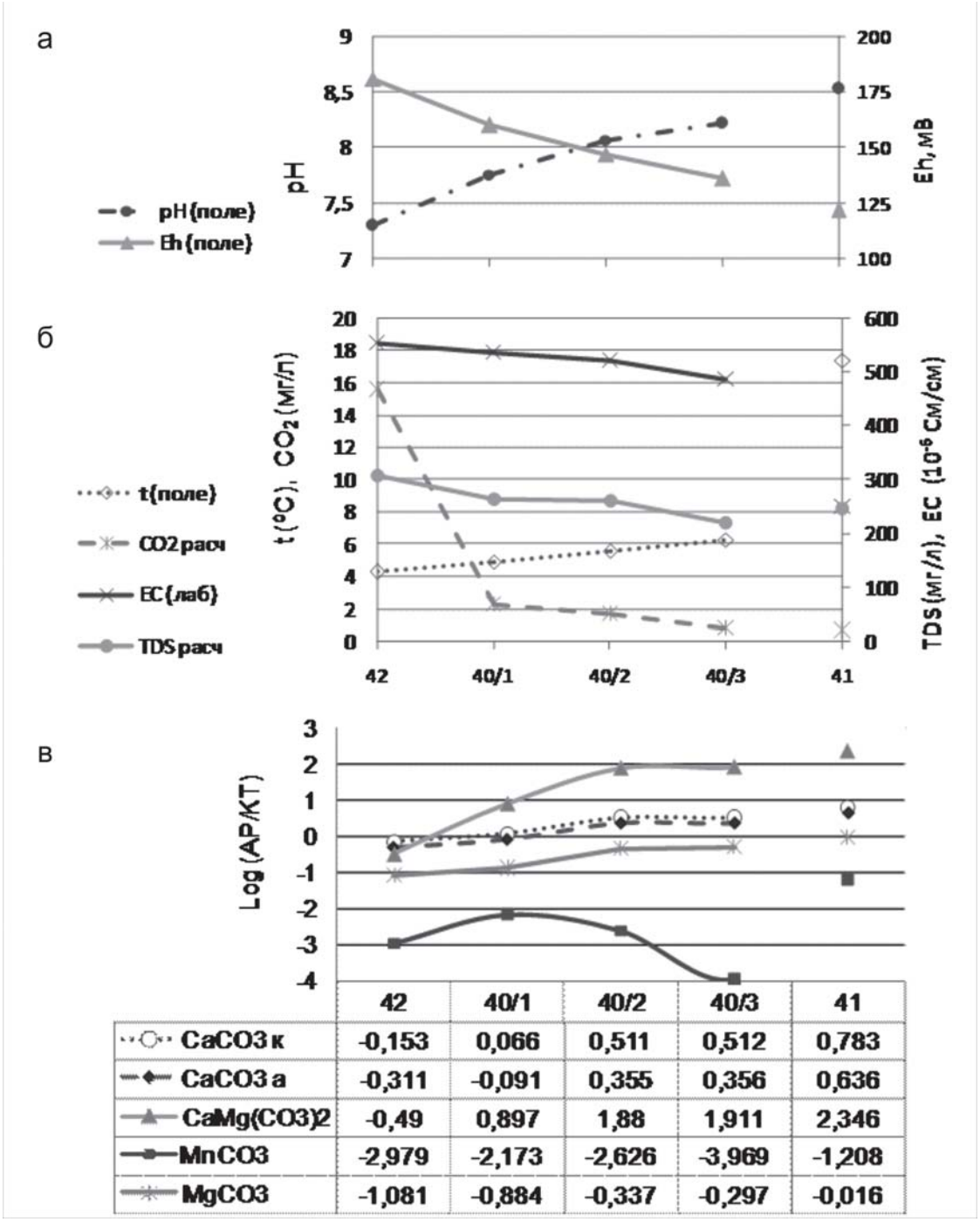
Река Сухона также имеет магниево-кальциевый катионный и сульфатно-гидрокарбонатный анионный состав, отличается высокой концентрацией SO_4^{2-} (табл. 1), при общей меньшей минерализации вод. Такой химический состав характерен для поверхностных вод, протекающих на большой протяженности через пермские терригенные толщи.

Результаты расчетов SOLMINEQ-88 показали, что вода источника в т.н. 42 имеют низкую степень насыщенности по отношению ко всем карбонатам. Преобладающей формой углерода в растворе являются гидрокарбонат-ион и угольная кислота. После выхода на поверхность, воды нагреваются, и при обмене с воздухом содержание растворенной углекислоты быстро падает (табл. 1), при этом одновременно pH раствора возрастает, достигая на участке водопада (т. н. 40/2 и 40/3) до 8.2. Преобладающей фазой в растворе становится только ион HCO^-_3 (соотношение HCO^-_3/H_2CO_3доходит до 100). При этом концентрация ионов HCO_3^- оказывается избыточной по отношению к новым меньшим концентра-

Таблица 1

Химический состав вод р. Сухона и подземных вод источника «Васькин ключ»

Объекты исследований	Номер пробы	Электропроводность (поле/лабор.), мСм/см	pH (поле)	Eh, мВ (поле)	Температура, °С, (поле)	$CO_{2расч.}$, мг/л	Основные макрокомпоненты, мг/л								Формула солевого состава воды
							$Fe_{общ}$	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	
Источник «Васькин ключ»	42	0.67/0.55	7.3	+181	4.3	15.6	0.014	5.4	2.3	89	34	0.6	20.7	437	$M_{0.59}\frac{HCO_3 94\ SO_4 6}{Ca 59\ Mg 37\ Na 3}$
	40/1	0.66/0.54	7.76	+160	4.9	2.3	н. о.	5.4	2.3	88	34	1.2	20.6	438	$M_{0.59}\frac{HCO_3 94\ SO_4 6}{Ca 59\ Mg 37\ Na 3}$
	40/2	0.66/0.52	8.07	+147	5.6	1.73	н.о.	5.4	2.3	78	34	0.8	20.4	417	$M_{0.56}\frac{HCO_3 94\ SO_4 6}{Ca 56\ Mg 40\ Na 3}$
	40/3	0.66/0.49	8.22	+136	6.3	0.82	0.002	5.3	2.3	73	34	1.2	20.2	397	$M_{0.53}\frac{HCO_3 94\ SO_4 6}{Ca 54\ Mg 42\ Na 3}$
Река Сухона	41	0.33/0.25	8.53	+122	17.4	0.70	0.059	7.6	1.08	40	13	1.6	40	138	$M_{0.25}\frac{HCO_3 70\ SO_4 28\ Cl 1}{Ca 58\ Mg 371\ Na 10}$



	42	40/1	40/2	40/3	41
CaCO3 к	-0,153	0,066	0,511	0,512	0,783
CaCO3 а	-0,311	-0,091	0,355	0,356	0,636
CaMg(CO3)2	-0,49	0,897	1,88	1,911	2,346
MnCO3	-2,979	-2,173	-2,626	-3,969	-1,208
MgCO3	-1,081	-0,884	-0,337	-0,297	-0,016

Параметры вод р. Сухона и источника «Васькин ключ» по стоку (а, б) и результаты моделирования степени насыщенности вод карбонатами (в)

циям CO_2, и идет реакция дегазации: $2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_{2(газ)}$ [1]. В присутствии ионов Ca^{2+} происходит пересыщение раствора по кальциту ($CaCO_3$ к) и образование травертина по реакции: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_{3(тв)}$. Максимальное осаждение карбонатов кальция наблюдается в зоне водопада, где достигается наибольшее насыщение раствора $CaCO_3$ к. По результатам моделирования возможно осаждение и арагонита ($CaCO_3$ а), однако присутствие его в травертинах достоверно не установлено, а наличие доломита отмечено Н.П. Юшкиным. По отношению к родохрозиту, сидериту и магнезиту, раствор недонасыщен (рис.). Однако возможно образование барита (log AP/RT=0.445). Важную роль при травертинообразовании играют растения и микроорганизмы, являющиеся центрами кристаллизации кальцита.

Процессы осаждения карбонатов кальция заметно отражаются на химическом составе воды: снижается общая минерализация вод (на 57 мг/л), концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- на 10 и 20 мг/л, соответственно. Доля не участвующих в карбонатообразовании ионов (Na^+, Cl^- и SO_4^{2-}) в общем солевом составе воды незначительно возрастает, наиболее выражено накопление в водах ионов Mg^{2+}.

Таблица 2

Сравнительный изотопный состав вод источников и травертинов

Источник	Изотопный состав, ‰				
	вода			порода ($CaCO_3$)	
	δO^{18}	δD	δC^{13} (HCO_3^-)	δC^{13}	δO^{18}
Иб, Визинга [2]	–14.5 — –14.6	–105.0 — –103.0	–10.7 — –10.9	–10.3 — –8.6	18.3–19.1
«Васькин ключ» (т. н. 42)	–14.0	–100.0	–11,4	–10.6 — –9.3*	19.6–20.1*

* Изотопный состав углерода и кислорода травертинов по данным Т. Г. Шумиловой.

Н. П. Юшкин [3] считал основной причиной кристаллизации кальцита «Васькин ключ» в полном испарении воды на мхах на водопадном участке, при разбрызгивании. Этот путь осаждения $CaCO_3$ при испарении (и вымораживании), возможен при условии, когда раствор теряет молекулы H_2O и насыщается ионами Ca^{2+} и HCO_3^-, и концентрация кальция становиться больше молекулярной карбонатной щелочности $2m_{Ca^{2+}} > m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}}$ [1], что и происходит на источнике «Васькин ключ»: 2·3.9>6.83 (мг-экв/л) (т. н. 40/2).

Изученный изотопный состав углерода травертиновых образований источника «Васькин ключ» (табл. 2) типичен для пресноводных карбонатов и практически идентичен карбонатным образованиям юга Республики Коми [2]. Утяжеление изотопного состава углерода (δC^{13}) отлагающегося кальцита всех исследованных источников по сравнению с водами (табл. 2), вероятно связано с изотопным разделением на испарительном барьере в связи с летучестью изотопа ^{12}C.

Выводы. Проведенное моделирование, сопоставление результатов исследования химического и изотопного состава подземных вод источника «Васькин ключ» и образующихся в современных условиях пресноводных карбонатов — травертинов показало сложность и неравновесность системы. В условиях гипергенеза в водных системах минералообразование контролируется температурой, Eh–pH условиями определяется химическим и газовым составом вод, обусловленным составом водовмещающих толщ. Изотопные исследования показали фракционирование углерода, происходящее при дегазации обогащенных углекислотой вод на поверхности земли.

Представленной работой мы продолжаем исследования, начатые Н. П. Юшкиным, в память о нем и с глубокой благодарностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований РАН №12-П-5-1011 и №12-У-5-1027.

Литература

1. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. М.: Наука, 2004. 677 с.

2. *Митюшева Т. П.* Изменения химического состава источников подземных вод при современном минералообразовании (на примере источников Сысольского свода Волго-Уральской антеклизы) / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научн. чтения памяти П. Н. Чирвинского: сб. научн. статей. Перм. Ун-т. Пермь, 2011. Вып. 16. С. 320–329.

3. *Юшкин Н. П.* «Окаменелый мох» травертинового источника на реке Сухона // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Труды Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 84. Сыктывкар, 1994. С.96–104.

Биоминерагенез как глобально значимое явление и одна из характеристик осадочного процесса

Н. К. Оспанова

Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии Академии наук Республики Таджикистан

По мере совершенствования методов геологических исследований (применение сканирующих электронных микроскопов, компьютерная томография, изотопные исследования и проч.) вырисовывается всё большая масштабность участия живого вещества в образовании минералов и разнообразных полезных ископаемых. Сравнительно недавно было известно порядка 40 минералов, циркулирующих в гидросфере и осаждающихся биологическим путём или при участии организмов [1]. В настоящее время описано более 100 минералов, образование которых может быть связано с деятельностью бактерий [2]. Способы участия могут быть самыми различными — от механического накопления органических остатков или продуктов жизнедеятельности организмов до непосредственного контроля над осаждением минералов. Учитывая, что масштабы влияния живого вещества на процессы осадочного рудогенеза весьма значительны, а термины «седиментогенез» и «литогенез» являются обобщёнными характеристиками осадочного процесса и из них неясна роль живого в осадко- и минералообразовании, нами [3] был введён термин «биоминерагенез».

Биоминерагенез — это образование минералов, осуществляющееся в гидро- и стратисфере при непосредственном или косвенном участии организмов. Он охватывает любые процессы, при которых вследствие взаимодействия с окружающей средой организмов или продуктов их жизнедеятельности и разложения образуются минеральные соединения. Термины «биоминералообразование», «биоминералоосаждение» и «биоминерализация» используются обычно при рассмотрении конкретных случаев синтеза и осаждения минералов бактериальными, растительными или животными организмами в водной среде и потому являются понятиями более частными, тогда как биоминерагенез выступает (наряду с лито- и седиментогенезом) как одна из характеристик осадочного процесса, дающая более полное о нём представление, и как глобально значимое явление, отражающее степень участия живого вещества не только в образовании тех или иных минералов, но и в формировании стратисферы в целом. По мнению академика Б. С. Соколова [4, с. 127], «стратисфера представляет собой прямой продукт развития биосферы».

Глобальность процессов биоминерагенеза обусловлена повсеместным распространением живых организмов на планете (вездесущность жизни), длительностью эпох осаждения минералов (миллионы и миллиарды лет), активностью живого вещества (перераспределение химических элементов земной коры за счёт жизнедеятельности и миграции организмов) и относительной устойчивостью органических соединений.

Начавшись на планете миллионы или миллиарды лет назад, процессы биоминерагенеза продолжаются и в настоящее время. Началом эпохи формирования строматолитовых построек (нескелетный тип биоминерализации), господствовавшей не менее 2–2.5 млрд лет, служит временной репер в 3.5 млрд лет. Биогенное осаждение железистых кварцитов началось 3.0 млрд лет тому назад и продолжалось (по разным данным) в течение 0.6–1.2 млрд лет, а начало фракционирования сульфатредуцирующими бактериями приурочено к интервалу 2.0–2.4 млрд лет. О поступлении биогенного кислорода в гидросферу по крайней мере 3,0 млрд лет назад с достаточной определённостью свидетельствуют геохимические исследования изотопов серы [4]. Продуцирование скелетов живыми организмами началось около 600 млн лет назад и продолжается до сих пор. В силу своей длительности и масштабности каждое из этих явлений является глобально значимым.

Активность живого вещества выражается в постоянном взаимодействии его с окружающей средой. Используя для своей жизнедеятельности органические и минеральные соединения и извлекая их из окружающей среды, живое постоянно действует против сложившегося естественным (физико-химическим) путём распределения химических элементов в земной коре. Результатом сдвига равновесия может являться как «разубоживание», так и создание аномально высоких концентраций (по сравнению с фоновыми содержаниями в земной коре) тех или иных химических элементов, то есть образование месторождений полезных ископаемых. Взаимозависимость живого и косного вещества проявляется в том, что не только среда формирует организмы (адаптация живого), но и живое активно воздействует на окружающую среду. Наблюдения над природными объектами показывают, что такие свойства живого, как способность к неограниченному росту численности и коллективное сосуществование увеличивают нагрузку живых организмов на среду не только в сотни или тысячи раз, но и в миллионы и миллиарды раз. Следует отметить, что скопление

больших масс живого вещества может служить причиной изменения окислительно-восстановительного потенциала среды. Способность живого вещества при больших скоплениях изменять окислительно-восстановительный потенциал среды выступает как фактор коллективного метаболизма [5]. Примером может служить вклад живого в развитие кислородной атмосферы Земли. Другой пример — массовое размножение, «цветение» планктона, после которого (по исчерпании биогенов) начинается столь же массовая гибель, и распадающаяся мортмасса отравляет всю экосистему [6]. Учитывая целостность (взаимосвязь отдельных частей друг с другом) биосферы и её планетарный характер, влияние живого на ход и результат геологических процессов следует рассматривать не просто как геологический фактор, а как фактор планетарный.

Миграции (периодические и непериодические) — это не только массовые перемещения животных в новые местообитания, но и переброска многих тонн органических и минеральных веществ на значительные расстояния и связанное с этим усиление давления на среду. Миграции вносят свой вклад в перераспределение химических элементов как на поверхности Земли, так и в океанической среде.

Приведём лишь два примера. Стая саранчи, способная совершать длительные перелёты, может весить несколько десятков тысяч тонн. Если учесть, что за сутки одна саранча съедает примерно столько же, сколько весит сама [7], то становится очевидным наносимый ею ущерб для посевов. Планктонные фораминиферы тяготеют к течениям и зонам подъёма вод, но в водах Мирового океана они встречаются практически повсеместно. После осаждения на дно при наличии благоприятных условий они образуют так называемые фораминиферовые осадки, которые могут занимать чуть не половину (47 %!) площади океанического дна [8].

Об относительной устойчивости органического вещества свидетельствует его способность накапливаться, переходить при изменении условий в более устойчивые для данной обстановки соединения и сохраняться в земной коре продолжительное время. Накопление и растворение в илах морских бассейнов органики приводит к созданию резко восстановительной обстановки, отличной от господствующей в наддонной воде. Зона субаквального диагенеза начинается на глубине осадков от 2–3 м и распространяется до 200–250 и более метров. Здесь происходит микробиологическое окисление органического вещества, его вариантом являются процессы сульфатредукции [9]. Деструкция рассеянного органического вещества начинается на глубине 2–3 км, где формируется зона аномально высоких пластовых давлений [9]. Об устойчивости органического вещества свидетельствует тот факт, что хемофоссилии (ископаемые биомолекулы и их опознаваемые фрагменты) зоны катагенеза способны сохранять информацию длительное геологическое время, вплоть до перехода содержащих их пород в метаморфиты [10]. К этому можно добавить, что в настоящее время действие эндобиосферы — подземной части биосферы, существующей за счёт хемосинтеза, — распространяют на глубину не менее 7 км [11]; температура в ней может превышать +100 °С. Биоминерагенез в области стратисферы, таким образом, приурочен к зонам диагенеза и катагенеза до глубины не менее 5–7 км.

Повсеместность, геологическая длительность и разнообразие процессов биогенного (в широком смысле) образования минералов, участие живого вещества в формировании как отдельных минералов или месторождений полезных ископаемых, так и земной коры в целом, когда планета Земля как космическое явление уже не может рассматриваться вне деятельности биосферы, показывают целесообразность объединения совокупности этих процессов под общим названием биоминерагенеза. В то же время биоминерагенез выступает как одна из характеристик осадочного процесса, дающего более полное о нём представление.

Литература

1. *Лоуэнстам К.* Процессы и продукты биоминерализации и эволюция биоминерализации // Палеонтология: Труды 27-го Международного геологического конгресса. Секция 2. М.: Наука, 1984. Т. 2. С. 51–56.

2. *Розанов А. Ю.* Микробный мир прошлого и специфика некоторых геологических и минералогических процессов // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия (Материалы IV Международного семинара. Сыктывкар, Республика Коми, 22–25 мая 2007г.). Сыктывкар: Геопринт, 2007. С. 61—62.

3. *Оспанова Н. К.* Скелетизация как один из типов биоминерагенеза. Душанбе. Деп. в НПИЦентре Республики Таджикистан. 2004. № 4 (1655). 29 с.

4. *Соколов Б. С.* Органический мир Земли на пути к фанерозойской дифференциации // Вестн. АН СССР, 1976. № 1. С. 126–143.

5. *Оспанова Н. К.* К вопросу о «минеральной» гипотезе происхождения жизни // Деп. в ВИНИТИ, № 6086-889. 1989. 31 с.

6. *Пономаренко А. Г.* Артроподизация и её экологические последствия // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. М.: ГЕОС, 2004. Вып. 6. С. 7–22.

7. *Anstey M. L., Rogers S. мM., Ott S. R., Burrows M., Simpson S.J.* Serotonin mediates behavioral gregarization underlying swarm formation in desert locusts // Science, 2009. V. 323. P. 627–630.

8. *Беляева Н. В.* Закономерности количественного распределения планктонных фораминифер в водах и осадках Мирового океана // Образ жизни и закономерности расселения современной и ископаемой микрофауны. М.: Наука, 1975. С. 9–15.

9. *Холодов В. Н.* Основы геохимии осадочного процесса. Сообщение 2. Типы бассейнов седиментации и источники питания как факторы дифференциации вещества // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 5. С. 3–26.

10. *Гусева А. Н., Лейфман И. Е.* Образование и эволюция молекулярных ископаемых (хемофоссилий) // Палеонтология и эволюция биосферы (Тез. докл. XXV сессии Всесоюз. палеонт. о-ва). Л.: ПКОПВСЕГЕИ, 1979. С. 16–17.

11. *Лапо А.* . Биосферная парадигма: от В. И. Вернадского до наших дней // Биосферные процессы: палеонтология и стратиграфия (Тез. докл. 50-й сессии Палеонт. о-ва при РАН). Санкт-Петербург: СПбГУ, 2000. С. 76–78.

Гидратная гипотеза возникновения живой материи (LOH-Hypothesis): подземные лаборатории природы как место синтеза первых живых организмов

В. Е. Островский[1], Е. А. Кадышевич[2], А. В. Дзябченко[1]

[1] НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Госкорпорация «Росатом», Москва; *vostrov@cc.nifhi.ac.ru*

[2] ИФА РАН им. А. М. Обухова, Москва; *kadyshevich@mail.ru*

Гидратная гипотеза возникновения живой материи (*Life Origination Hydrate Hypothesis*; LOH-hypothesis) [1–12] основана на представлении о том, что жизнь возникла в результате термодинамически обусловленных, закономерных и неизбежных химических превращений, регулируемых универсальными физическими и химическими законами. Мы исходим из положения, что в природе процессы брутто-масштаба происходят поступательно в направлении уменьшения свободной энергии в каждой Вселенской подсистеме, которую приближенно можно считать изолированной. Именно благодаря направленности природных явлений существует принципиальная возможность пройти мысленно по пути природы в обратном направлении времени и таким образом выявить основные вехи ее истории. Для естествоиспытателя важно найти в окружающей действительности некоторый «крючок», зацепившись за который и имея законы термодинамики в качестве путеводной нити, он может разгадать логику, которой следовала природа в своем движении.

Такими «крючками» были обнаруженное нами образование гидратных структур в высококонцентрированных полужидких растворах [1, 2] и соответствие между размерами полостей CH_4-гидрата, с одной стороны, и размерами структурных элементов ДНК и РНК (азотистых оснований (N-оснований), рибоз и фосфатных групп, т. е. простейших элементов живой материи, ПЭЖМ), с другой стороны (рис. 1).

До образования живой материи природа создала в недрах Земли CH_4-гидрат [1, 3, 4, 13–15] в замкнутых подземных полостях и алюмосиликатных сотовых структурах

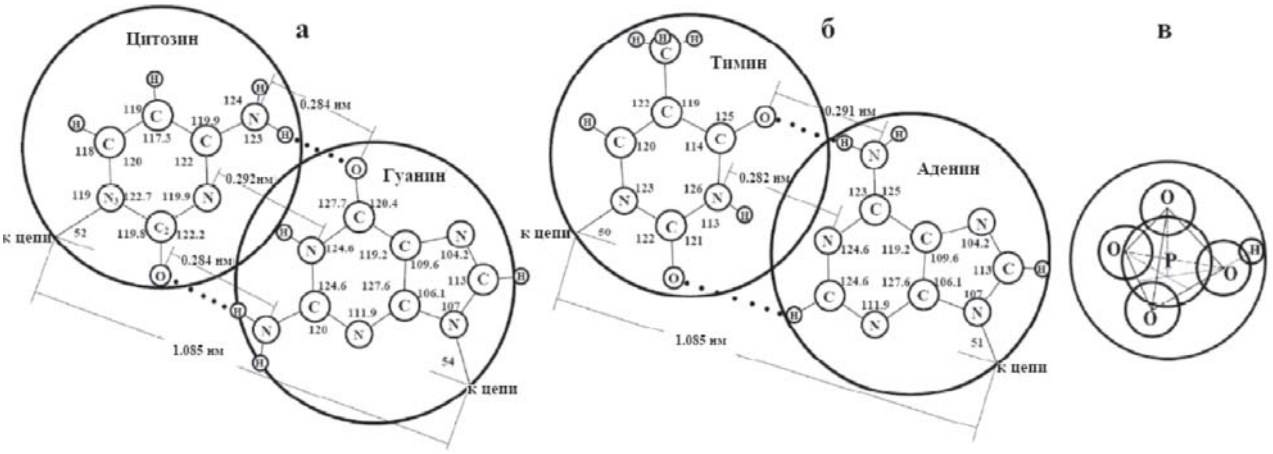


Рис. 1. Масштабированная иллюстрация: а, б — соответствие между размерами больших полостей гидратной структуры II (большие круги) и N-оснований соседних водородно-связанных молекул ДНК в двойных спиралях; в — соответствие между размерами малой полости гидратной структуры II и фосфатной группы

Согласно гипотезе, ПЭЖМ и молекулы ДНК и РНК синтезировались под поверхностью Земли в структуре CH_4-гидрата из CH_4, селитры и фосфата. Сначала молекулы CH_4, находившиеся в структуре гидрата, и ионы NO_3^-, диффундировавшие внутрь структуры до полного заполнения полостей, образовали стадия-за-стадией N-основания внутри больших полостей и молекулы рибозы внутри малых полостей структуры по реакциям типа

28.2 KNO_3(кр) + 38 CH_4(г) =

U(кр) + Cy(кр) + G(кр) + Ad(кр) + 4DR(кр) + 28.2 KOH(кр) + 32.4 H_2O(ж) + 6.6 N_2(г), (1)

28.2 KNO_3(кр) + 39 CH_4(г) =

U(кр) + Cy(кр) + G(кр) + Ad(кр) + 4DR(кр) + 28.2 KOH(кр) + 33.4 H_2O(ж) + 6.6 N_2(г), (2)

где U, Ad, Cy, G, Th, DR и DDR — урацил ($C_4H_4N_2O_2$), аденин ($C_5H_5N_5$), цитозин ($C_4H_5N_3O$), гуанин ($C_5H_5N_5O$), тимин ($C_5H_6N_2O_2$), D-рибоза ($C_5H_{10}O_5$) и дезокси-D-рибоза ($C_5H_{10}O_4$) соответственно, или по реакциям, в ходе которых выделялся также и кислород [3, 5, 6]. Уравнения (1) и (2) показывают, сколько молекул каждого из исходных веществ необходимо для образования фрагмента из четырех нуклеозидов РНК (1) и из четырех нуклеозидов ДНК (2). Данные о термодинамических функциях веществ, участвующих в этих реакциях, позволили нам рассчитать изменения стандартной свободной энергии Гиббса (Δ_iG^0) [3, 5, 6]. Они отрицательны и столь велики по величине, что ни замена KNO_3 на $NaNO_3$, ни изменения условий в широких пределах не могут изменить знак ΔG^0; для (1) $\Delta_1G^0 = -8281$ кДж/моль.

Затем N-основания и рибозы, образовавшиеся по (1) и (2), соединялись внутри структуры гидрата, образуя нуклеозиды; затем фосфат-ионы диффундировали внутрь структуры по свободным малым полостям и связывали нуклеозиды между собой с образованием ДНК и РНК. Реакции поликонденсации между N-основаниями, рибозой и фосфатом протекают с убылью свободной энергии, т. к. в них выделяется вода. Поэтому возможность образования цепей из синтезированных нуклеотидов не вызывает сомнений. Таким образом, синтез РНК и ДНК из CH_4, нитрата и фосфата термодинамически возможен без использования внешней энергии (геотермальных источников, молний, и т. п.). Что касается скорости реакций, известно, что реакции Коновалова (1888 г.) между нитратами и метановыми углеводородами идут быстро при 400–450 K и медленно вблизи 300 K, т. е., в условиях существования CH_4-гидрата. Однако, природе некуда спешить, а низкая скорость реакций способствует последовательному течению стадий в по пути уменьшения свободной энергии вплоть до наполнения полостей и синтеза молекул U, Ad, Cy, G, Th, DDR и DR.

Когда в систему диффундирует избыточная вода или когда повышается температура, структура ожижается и образуется полужидкий бульон, содержащий молекулы ДНК и РНК разного состава и разной длины, нуклеотиды, нуклеозиды, рибозы и другие частицы, состоящие из атомов H, C, N, O и P. В бульоне около 300 K и в отсутствие турбулентности сохраняется гидратная структура. Химический состав бульона в условиях диффузии в него NO_3^- и PO_4^{3-} достаточен для синтеза новых молекул ДНК и РНК, аминокислот и других веществ, которые присутствуют в клетках живой материи. В концентрированном бульоне нуклеиновые кислоты могут самореплицировать, что приводит к увеличению их концентрации и, в конечном счете, к появлению протоклеток. Механизм описан в [5, 10].

По-видимому, монохиральность нуклеиновых кислот — следствие геометрии структурной матрицы, в которой они образуются; т. е., только D-рибозы могут соединить между собой N-основания с фосфатными группами в структуре гидрата. Поэтому только они «отбираются» для построения ДНК и РНК: L-рибозы участвуют в образовании аминокислот.

Двухмерное сопоставление размеров гидратной структуры с размерами ПЭЖМ не дает полного представления о степени совместимости структур. В связи с этим мы развили метод компьютерного моделирования трехмерных систем «структура внутри структуры». На рис. 2 показа степень совместимости размеров гуанина (наибольшее по размерам N-основание) и цитозина с размерами соседних больших полостях структуры II газового гидрата.

Рис. 3 позволяет сопоставить расстояния между гуанином и цитозином в соседних больших полостях газового гидрата с известными из рентгеновских измерений расстояниями гуанин-цитозиновых водородных связей в двойных спиралях ДНК, детектированных в кристаллах. Получены следующие длины связей между молекулами гуанина и ци-

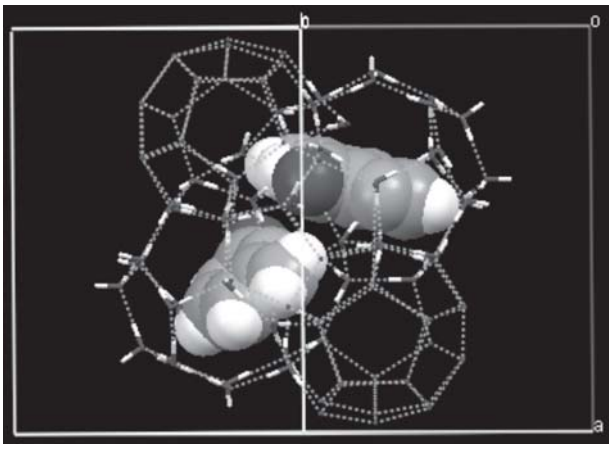


Рис. 2. Гуанин и цитозин внутри соседних больших полостей структуры II газового гидрата. Шарики соответствуют размерам атомов. N-основания размещаются внутри полостей, причем полости заполнены настолько, что дополнительные атомы в боковых группах не могут разместиться

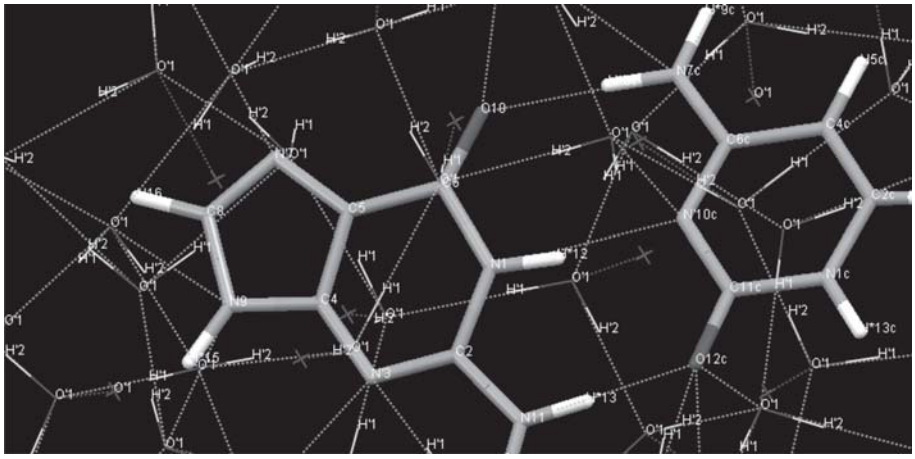


Рис. 3. Водородно-связанная пара гуанин–цитозин внутри соседних больших полостей гидратной структуры II в сетке водородных связей гидрата метана. Здесь обозначен каждый атом водородно-связанных гуанина и цитозина (буквой «С» после символа атома обозначены атомы цитозина). На рисунке показаны также H- и O-атомы трехмерной водной гидратной сетки и водородные связи (штрих-пунктир), существующие между ними

тозина (нм): O10...N7C — 0.287; N1...N'10C — 0.295; N11...O12C — 0.288. Из рентгеновских исследований кристаллов ДНК ранее получены следующие значения длин водородных гуанин-цитозиновых связей: O10...N7C — 0.293; N1...N'10C — 0.296; N11...O12C — 0.293. Полное совпадение измеренных и модельных длин связей означает возможность синтеза спаренных молекул ДНК в структуре II гидрата и свидетельствует в пользу гидратной гипотезы возникновения жизни.

Идеи, лежащие в основе гидратной гипотезы, использованы для физико-химического объяснения метаболизма, митоза и двойного деления клеток (MRH-Hypothesis) [5, 10, 12].

Существуют и другие подходы к проблеме возникновения живой материи. Один из наиболее новых подходов предложен в [16].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №12-05-01082-а.

Литература

1. *Островский В. Е., Цуркова Б. В., Кадышевич Е. А., Гостев Б. В.* Дифференциальные тепловые эффекты, кинетика и механизм обводнения паром и осушки системы акриламид-вода// Ж. физ. химии.-2000. № 2. С. 251–262.

2. *Островский В. Е., Кадышевич Е. А.* Использование данных о системе полиакриламид–вода для выяснения структуры системы ДНК–вода// Ж. физ. химии. 2000. № 7. С. 1242–1252.

3. *Островский В. Е., Кадышевич Е. А.* Обобщенная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи, трансформации первичной атмосферы и образования залежей гидрата метана// Успехи физ. наук. 2007. № 2. С. 183–206.

4. Гипотеза образования залежей гидрата метана и других углеводородов и происхождения живой материи / В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы, ГЕОС. М., 2008. С. 374–377.

5. *Kadyshevich E. A., Ostrovskii V. E.* Hypothetical physicochemical mechanisms of some intracellular processes: the hydrate hypothesis of mitosis and DNA replication// Thermochim. Acta. 2007. № 1–2. P. 148–161.

6. *Kadyshevich E. A., Ostrovskii V. E.* Hydrate hypothesis of living matter origination (LOH-hypothesis): Thermodynamic grounds of formation of living matter simplest elements from hydrocarbons and niter// J. Therm. Anal. Calor. 2009. № 2. P. 571–578.

7. *Ostrovskii V. E., Tsurkova B. V., Kadyshevich E. A., Gostev B. V.* Comparison study of the acrylamide–water and polyacrylamide–water systems: differential heat effects, kinetics, and mechanisms of drying and water-vapor wetting// *J. Phys. Chem. B.* 2000. № 1 P. 12680–12687.

8. *Ostrovskii V. E., Kadyshevich E. A.* Hydrate model of the equilibrium DNA"water systems// Intern. J. Nanosci. 2002. № 1. P. 101–121.

9. *Ostrovskii V. E., Kadyshevich E. A.* Thermodynamics of formation of N-bases and D-ribose from mineral substances in light of the problem of origination of simplest elements of living matter// Thermochim. Acta. 2006. № 1. C. 69–78.

10. Mitosis and DNA replication and life origination hydrate hypotheses: common physical and chemical grounds / V.E. Ostrovskii, E.A. Kadyshevich// DNA Replication — Current Advances, Rijeka, Croatia, 2011, Chapter 4, P. 75–114.

11. *Ostrovskii V., Kadyshevich E.* Life origination hydrate hypothesis (LOH-hypothesis)// Life.-2012a, №1-P.135-164.

12. *Ostrovskii V. E., Kadyshevich E. A.* Life origination hydrate hypothesis (LOH-Hypothesis):

Original Approach to Solution of the Problem//Global Journal of Science Frontier Research: A. Physics and Space Science-2012, V.12, №6, Version 1, P. 1-36.

13. *Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И.* Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.

14. *Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионова Т.В.* Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние// Рос. хим. ж. 2003. № 3. С. 5–18.

15. Гипотеза неорганического происхождения природного газа в контексте возникновения живой материи / В.Е. Островский// Газохимия на современном этапе развития: РГУ НГ им. И. М. Губкина. М., 2010. С. 35–69.

16. *Асхабов А. М.* Кватаронная гипотеза происхождения жизни. Докл. АН (Общая биол.) 418 (2008) С. 564–566.

Распространение химических элементов в структуре уролитов

А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск; *polienkoa@yandex.ru*

Органо-минеральные агрегаты (уролиты) в организме человека изучаются в Томском политехническом университете уже в течение 3-х десятилетий. Результаты исследований докладывались на минералогических конференциях и семинарах, изложены в многочисленных публикациях [1–4].

Методика исследований

После изучения уролита на бинокулярном микроскопе в шлифах определялся минеральный состав и характер взаимоотношений между отдельными зёрнами. Затем исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионной приставкой (ЭДС) Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа (в лаборатории Международного исследовательского научно-образовательного центра (МИНОЦ) кафедры геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) Института природных ресурсов ТПУ). Съёмка шлифа осуществлялась в режиме обратно рассеянных электронов при низком вакууме (p = 30–40 Па).

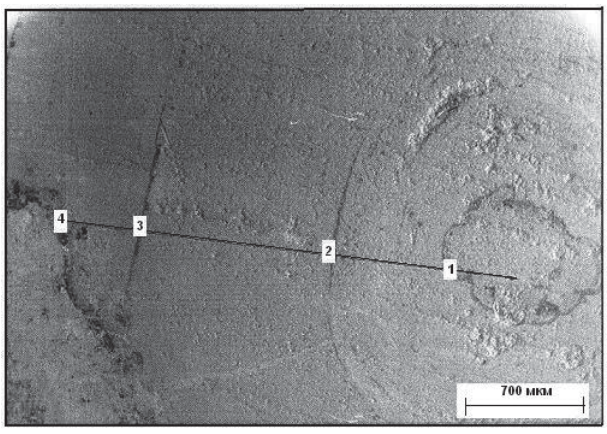


Рис. 1. Профиль в шлифе уролита (по направлению от центра к периферии)

Результаты исследований

Точки на профиле шлифа (рис. 1) выбраны по характерным структурным признакам: на границах отдельных зон (тт. 1 – 4). По этим же точкам были получены спектры элементов по направлению от центра к периферии уролита (рис. 2).

По содержанию элементов в точках в плоскости шлифа составлена таблица.

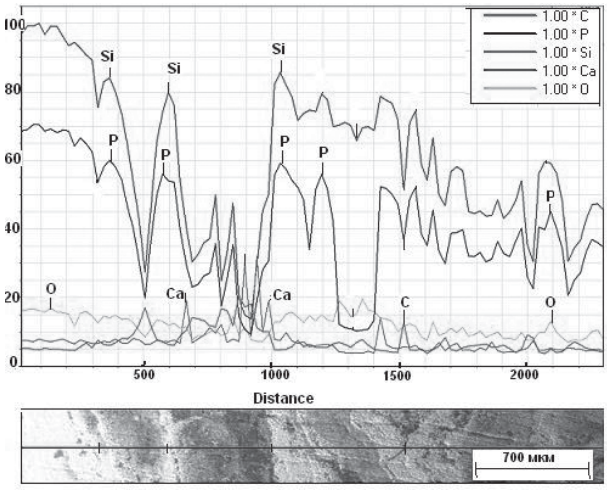


Рис. 2. Распространение химических элементов (C,O, Ca,P,N) по профилю (тт. 1– 4)

Содержание элементов в шлифе (наблюдения по 5 точкам)

Элементы	Точки наблюдения				
	1	2	3	4	5
	Содержание, мас. %				
C	24.6	*	52.8	27.4	6.41
N	*	*	*	*	34.2
O	61.9	64.0	38.8	52.1	54.2
Na	*	*	*	*	*
Mg	*	*	*	*	*
Al	*	*	*	*	*
Si	*	*	*	*	*
P	*	12.5	*	7.0	*
K	11.1	19.1	3.4	12.4	*

*ниже предела определения

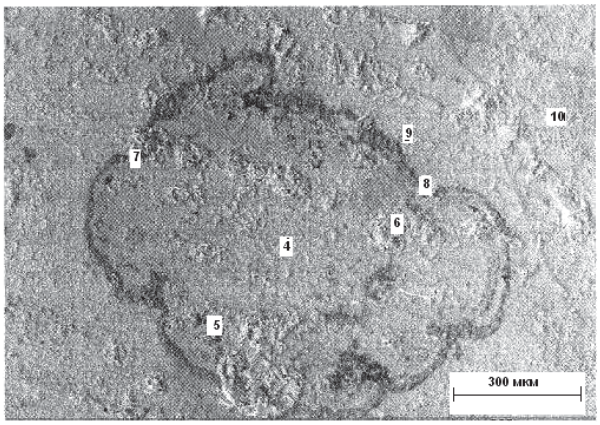


Рис. 3. Расположение наиболее характерных точек (тт. 4 –10) в плоскости шлифа уролита

Наибольшее содержание (мас. %) в исследованных точках отмечено для следующих элементов: **кислорода** (59.2 мас. % в точке 7), **углерода** (18.8 мас. % в точке 10), **кальция** (32.8 мас. % в точке 8), **фосфора** (11.9 мас. % в точке 5).

В качестве примера на рис. 4 приведен спектр элементов, установленных в точке наблюдения 1.

Выводы

1. Получены данные, свидетельствующие о неоднородном распределении химических элементов в структуре уролита. Преобладают элементы следующих групп периодической системы Д. И. Менделеева: **I** – натрий, кальций, калий; **IV** – углерод, кремний; **VI** – кислород. Причина неоднородности в распределении элементов в структуре уролита заключается в периодическом изменении параметров среды минералообразования.

2. В структуре уролита выделяются зоны, границы между которыми подчёркнуты отчётливо выраженным преобладанием органического вещества по отношению к минеральному.

3. Отмечены существенные различия в содержании элементов как на границах между зонами, так и в плоскости среза (шлифа) уролита. Наибольшее содержание характерно для элементов: **кислород, углерод, кальций, фосфор**.

4. Взаимоотношение между соседними зонами в уролитах закономерно и выражается в формировании отчётливо выделяющихся **ритмов.** Ритмичность строения уролитов является главным и важным признаком, характеризующим процессы зарождения, роста и изменений органо-минеральных образований.

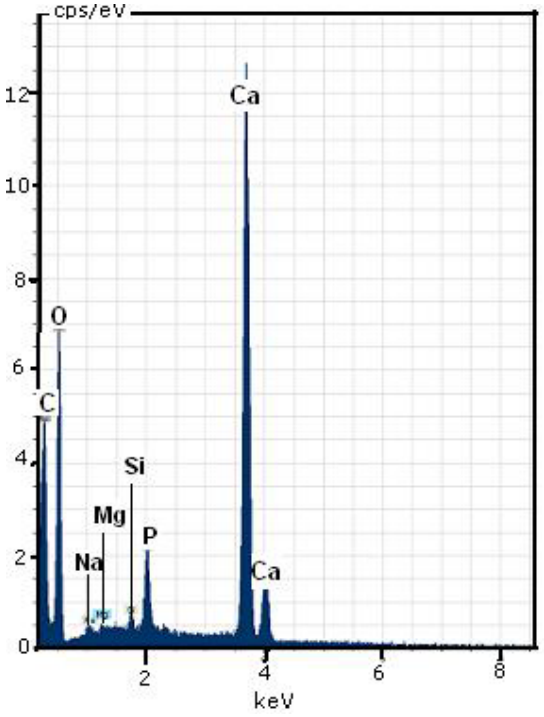


Рис. 4. Спектр элементов в точке 1

5. Отмечено чередование комплексных по химическому составу и значительных по мощности зон роста с маломощными зонами, преимущественно кальциевого состава. Содержание кальция в маломощных зонах возрастает при значительном снижением содержания углерода.

6. Результаты исследований, полученные при изучении конкретного шлифа уролита, с определённой степенью осторожности могут быть экстраполированы на другие уролиты, не подвергнутые наблюдению.

Литература

1. *Полиенко А. К., Шубин Г. В., Ермолаев В. А.* Онтогения уролитов // РИО «Пресс-Интеграл» ЦПК ЖК. Томск, 1997. 128 с.

2. *Севостьянова О. А., Полиенко А. К.* Структурные особенности ритмической зональности уролитов // Записки Российского минералогического общества, 2010. Т. Ч.CXXXIX. № 5. С. 93–100.

3. *Полиенко А. К., Поцелуев А. А., Ильенок С. С.* Неоднородность химического состава уролитов // Известия Томского политехнического университета, 2012. Т. 320, №. 1. С. 11–15.

4. *Полиенко А. К., Севостьянова О. А.* Развитие научных исследований по биоминералогии и урологии в Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета, 2012. Т. 320. № 1. С. 206–211.

Радиационно–активированные парамагнитные центры в эмали зубов и ретроспективная дозиметрия человека

В. В. Радчук

Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины, Киев, Украина;
valentyn.radchuk@gmail.com

Известно, что для реконструкции дозы облучения, которую человек получил в прошлом, используют электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) эмали зубов [1]. При этом дозу облучения определяют по интенсивности сигналов ЭПР от радиационно-активированных радикалов CO_2^-. Во время реконструкции доз, как правило, предполагают, что радикалы CO_2^- являются стабильными и, соответственно, считают, что количество CO_2^- радикалов пропорционально дозе облучения. Вместе с тем, во время заболеваний зубов кариесом вопрос о стабильности CO_2^- радикалов является дискуссионным [2]. Соответственно, возникает необходимость в разработке методов, которые во время заболеваний зубов кариесом могли бы объективно судить о пригодности эмали зубов для реконструкции дозовых нагрузок человека.

Исследованные нами образцы были получены в Научном центре радиационной медицины Академии медицинских наук Украины. Были исследованы образцы зубов пациентов, которые участвовали в ликвидации последствий аварии на Чернобыльской атомной электростанции. В медицинских документах этих пациентов была информация о полученной ими дозе облучения. Пластинки эмали вырезали из исследованных зубов с помощью алмазного инструмента. Типичные размеры исследуемых пластинок: ширина — 2, толщина — 1 и длина — 2,5 мм. Регистрацию спектров ЭПР проводили с помощью спектрометра *PS* — 100.*X* (Беларусь), который работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Частота модуляции квазипостоянного магнитного поля у этого спектрометра равна 100 кГц. Амплитуда поля модуляции магнитного поля была равна $2Ч10^{-4}$ Тл. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре. Как эталонный образец использовался порошкообразный образец MgO, который содержит примесные ионы Mn^{2+}.

Характеристики образцов эмали зубов, использованных для реконструкции доз с помощью ЭПР, приведены в таблице. Согласно данным медицинских документов, дозовые нагрузки пациентов 1 и 2 были равны приблизительно 1500 и 2000 мГр соответственно. Для использованных зубов пациентов 1 и 2 площади поверхности зуба, пораженные кариесом, составляли приблизительно 20 и 50 % соответственно. Для реконструкции доз нами использованы образцы, которые обозначены, как: 1-*A*, 1-*B* и 2-*A*, 2-*B*. Цифры в этом обозначении указывают номер пациента, а буквы *A* и *B* характеризуют участок зуба, из которого изготовленная проба для исследований. При этом буква *A* отвечает участкам зуба без заметных поражений кариесом, а буква *B* — участкам, пораженным кариесом. Результаты реконструкции доз приведены в таблице. Для участков, пораженных кариесом (см. таблицу), реконструкция доз оказалась затруднительной из-за малой интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных CO_2^- радикалами, а также из-за более интенсивных фоновых сигналов, связанных с нативными радикалами [1].

После реконструкции дозовых нагрузок, исследованные пластинки эмали, взятые из разных участков зуба, были облучены гамма лучами. Доза облучения при этом соответствовала приблизительно 10^2 Гр. Облучение пластинок приводило к существенному увеличению интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных CO_2^- радикалами. Для облученных пластинок были определенные коэффициенты анизотропии K_1 и K_2 [2], значения которых приведены в таблице. На основании данных, приведенных в таблице, можно заключить следующее. Во время заболеваний зубов кариесом коэффициенты анизотропии изменяются, что обусловлено уменьшением степени текстурирования эмали. Процессы, связанные с кариесом, могут изменять зарядное состояние парамагнитных радикалов CO_2^- и переводить их в непарамагнитное состояние, а также изменять количество карбонатного вещества в эмали. Таким образом, в случае заболевания зубов кариесом предположения о стабильности CO_2^- радикалов является необоснованным.

Кроме того, радиационная чувствительность эмали под воздействием кариеса может изменяться. Указанные факторы могут существенно влиять на достоверность результатов, полученных с помощью ЭПР дозиметрии эмали зубов. Соответственно, для повышения достоверности результатов ретроспективной дозиметрии необходимо оценивать степень влияния кариеса на структуру и свойства образцов, которые используются для реконструкции доз. Измерение коэффициентов анизотропии позволяет оценить степень уменьшения текстурирования

Характеристики зубов, использованных для реконструкции доз

Характеристики использованных образцов	Номер пациента			
	1		2	
Доза в медицинских документах, мГр	≈ 1500		≈ 2000	
Тип зуба	Премоляр		Премоляр	
Площадь, пораженная кариесом	≈ 20 %		≈ 50 %	
Обозначение образца	1–*A*	1–*B*	2–*A*	2–*B*
ЭПР доза, мГр	1200 ± 300	–	1400 ± 300	–
K_1	3.2 ± 0.2	2.7 ± 0.2	3.1 ± 0.2	2.5 ± 0.2
K_2	1.2 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.8 ± 0.2

эмали под воздействием кариеса и, соответственно, оценить пригодность конкретных образцов эмали для реконструкции дозовых нагрузок человека [2]. Информация о стабильности парамагнитных центров в эмали зубов может быть использована для изучения свойств эмали как минерала биологического происхождения, а также для повышения достоверности результатов ретроспективной ЭПР дозиметрии.

Введенные нами коэффициенты анизотропии [2], определенные с помощью ЭПР, позволяют количественно характеризовать степень текстурирования эмали. Суть этой методики заключается в следующем. Поскольку ориентация CO_2^- радикалов, которые имеют анизотропный g-тензор, связана с ориентацией нанокристаллов гидроксилапатита, то по интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих разным компонентам g-тензора, можно определять соотношение количества нанокристаллов, которые ориентированы вдоль и перпендикулярно магнитному полю.

С помощью разработанных нами подходов оказывается возможным изучать изменения степени текстурирования эмали под воздействием разных факторов, в том числе под воздействием заболевания зубов кариесом. Изменения степени текстурирования эмали во время заболеваний зубов кариесом обусловлены изменениями свойств нанокристаллов гидроксилапата и органической матрицы эмали. Первичные причины, которые приводят к возникновению кариеса и, соответственно, к изменению свойств эмали, могут быть связаны с изменениями, как в минеральной, так и в органической компоненте эмали.

Поскольку во время заболеваний зубов кариесом зарядное состояние парамагнитных радикалов CO_2^- может изменяться, то это существенно влияет на результаты ретроспективной дозиметрии человека, основанной на ЭПР эмали зубов. Результаты, которые описаны выше, открывают новые возможности для определения пригодности конкретных образцов эмали для решения задач, связанных с реконструкцией доз. Эти возможности основаны на определении коэффициентов анизотропии эмали с помощью ЭПР CO_2^- радикалов, а также на сопоставлении интенсивностей сигналов ЭПР в разных участках эмали.

Приведеные выше данные о свойствах радиационно-стимулируемых радикалов имеют большое значение для решения прикладных проблем, связанных с реконструкцией доз облучения, которые человек получил в прошлом. Информация о свойствах и стабильности радиационно-стимулируемых радикалов служит научной основой для создания приборов нового поколения, которые позволят реконструировать дозы облучения человека без извлечения зубов из организма человека. Повышение достоверности результатов ретроспективной ЭПР дозиметрии, а также расширение круги ситуаций, для которых могут быть использованные методы ретроспективной дозиметрии, имеют большое значение для решения экологических и социальных проблем, связанных с атомной энергетикой и с все возрастающим использованием радионуклидов в науке и технике.

Литература

1. *Радчук В. В., Брик А.Б.* Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов и проблемы ретроспективной ЭПР дозиметрии // Минералогический журнал, 2006. Т. 28, № 4. С. 21—31.

2. *Радчук В. В., Брик А. Б., Клименко А. П., Щербина О. И.* Анизотропия сигналов ЭПР в биогенном апатите эмали зубов и проблемы ретроспективной дозиметрии // Минералогический журнал, 2008. Т. 30. № 1. С. 41—47.

Биоминералы и молекулы биомаркеры растений — торфообразователей

В. И. Рождествина, А. А. Киселева, Н. Ю. Леусова
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *veronika@ascnet.ru*

Торфяной фонд Амурской области включает около 600 месторождений. По типам залежей месторождения торфа разделяются на низинные (49.3 % от общих ресурсов) и верховые (50.7 %). Встречаются и месторождения переходного типа, но они не играют существенной роли в общем балансе торфа. На юге Амурской области преобладают торфяные залежи, сложенные низинными торфяными видами (месторождение «Астрахановские луга» и др.). Нередко под торфяной залежью залегают сапропели. Для севера Амурской области характерен верховой облик современных болот. Следует отметить, что начало торфонакопления для многих из них происходило в условиях небольших мелководных озер, о чем свидетельствует осоково-травяной вид торфа в основании залежей. Например, на месторождении Байлорское (Селемджинский р-н) нижняя часть залежи сложена низинными торфами, а верхняя — верховыми (магелланикум, комплексный).

Основными торфообразователями залежей верхового типа являются верховые сфагновые мхи, отдельные виды зелёных мхов и травянистые растения. Сфагновые мхи ежегодно нарастают верхней частью побегов, а снизу отмирают и оторфовываются. Разложение отмерших тканей мхов при этом задерживается, благодаря созданию кислой среды и отсутствию кислорода, в связи с застойным переувлажнением, что в совокупности создает неблагоприятные условия для развития грибов и бактерий. На формирование растительного покрова влияют физические и, главным образом, гидрохимические условия обитания, в том числе и состава болотных вод [1].

Нами изучен моховой очес и торф верховых и низинных болот. Образцы торфа отобраны с глубины 0.4 м, 0.2 м, а также отобраны живые побеги мха и других болотных растений (образцы для исследования любезно представлены к. б. н. И. Ф. Савченко). Электронно-микроскопические исследования показали, что совместно с высшими растениями в торфе присутствуют водоросли (рис. 1). Во мхах верховых болот преобладают диатомовые водоросли, которые являются автрофными организмами, наиболее активно развивающимися в условиях повышенного содержания биофильных элементов (фосфора, азота). В низинных торфах кроме скелетов диатомовых водорослей нередко встречаются цисты золотистых водорослей, которые являются одной из ведущих групп олиготрофных и мезотрофных водоемов.

Анализ хроматограмм образцов торфа показывает, что от нижнего слоя к верхнему в торфах наблюдается увеличение значения отношения изопреноидных алканов (пристана к фитану P/Ph) (рис. 2). Пристан и фитан являются производными хлорофилла. Хлорофилл гидролизуется с выделением

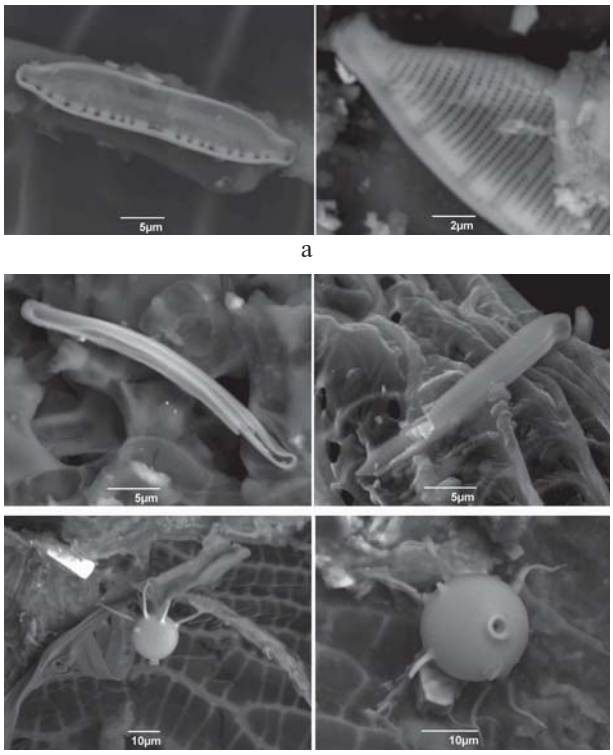


Рис. 1. Диатомовые водоросли и циста золотистой водоросли из верховых (а) и низинных (б) торфов

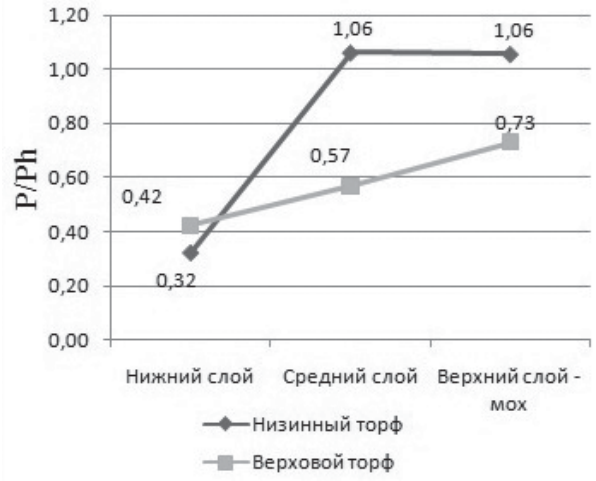


Рис. 2. Зависимость изменения показателя P/Ph от нижнего слоя к верхнему в низинных и верховых торфах

фитола, который затем может восстанавливаться до фитана или окисляться и декарбоксилироваться с образованием пристана. Оба этих соединения являются важными хемофоссилиями. По значению отношения P/Ph можно судить о вкладе водорослей в образовании касустобиолитов угольного ряда.

В верховых торфах эта зависимость возрастает линейно от 0.4 до 0.73, показывая постепенное снижение роли водорослевой компоненты. В среднем и верхнем слоях низинного торфа содержания пристана и фитана близки между собой и значения P/Ph незначительно превышает единицу. Это свидетельствует о более высоком вкладе высших растений, что также подтверждается и распределением н-алканов (рис. 3). Хроматограммы этих образцов, в общем, имеют схожий общий вид. На хроматограммах среднего и верхнего слоев присутствуют пики высокой интенсивности (концентрации) н-алканов с числом углеродных атомов 15, 16 и 17 (пентадекан, гексадекан, и гептадекан) (рис. 3). Кроме того, в среднем слое помимо высокой интенсивности пиков $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$ наблюдается высокая интенсивность и алканов с числом углеродных атомов 29 и 31 (нонакозан и гентриаконтан). Вероятно, источником повышенного содержания $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$ являются мхи, а $C_{29}H_{60}$ и $C_{31}H_{64}$ — кустарники голубики болотной, остатки (листья, ветки) которой присутствуют в достаточных количествах в средней части торфа. Для подтверждения данного предположения представлены хроматограммы листьев голубики живых растений и черных листьев, выбранных из среднего слоя торфа (рис. 4).

В связи с различием в видовом составе растений верхового и низинного торфов, их хроматограм-

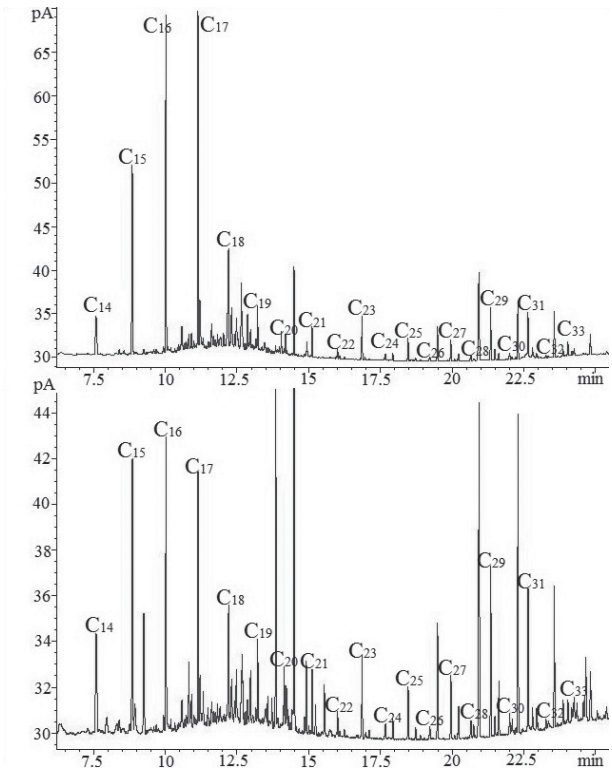


Рис. 3. Хроматограммы верхнего (*а*) и среднего (*б*) слоя низинного торфа

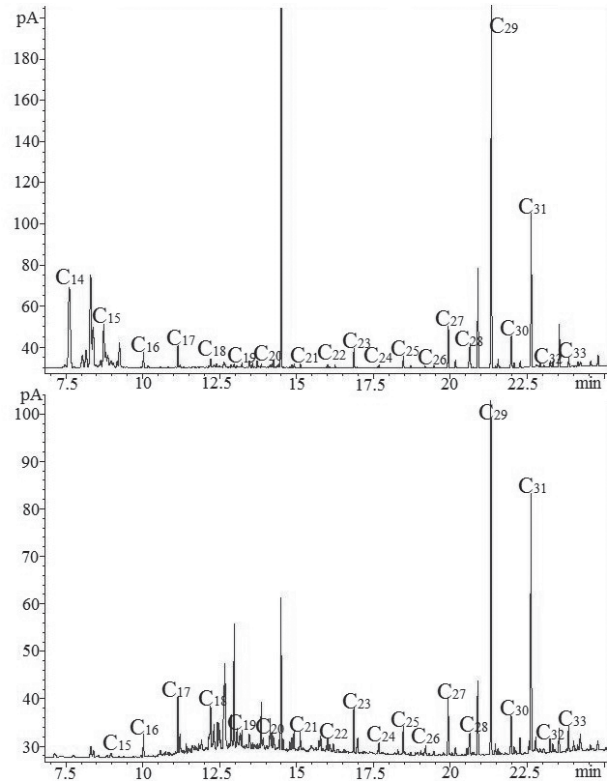


Рис. 4. Хроматограмма свежих листьев голубики (*а)* и листьев голубики из среднего слоя (*б*)

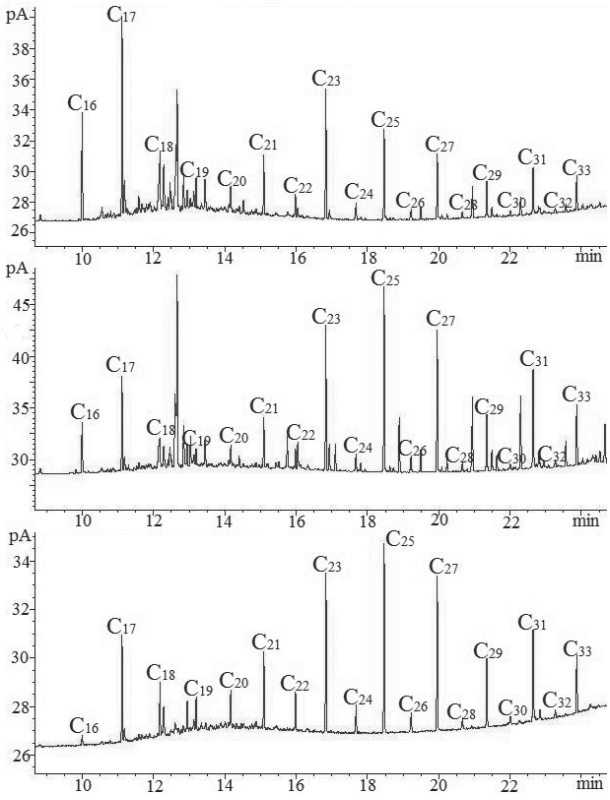


Рис. 5. Хроматограмма мха верхового торфяника (*а*), среднего (*б*) и нижнего (*в*) слоев

мы имеют характерные отличия. Хроматограммы, полученные от образцов живых побегов верхового торфа, характеризуются высокой интенсивностью пиков $C_{16}H_{34}$ и $C_{17}H_{36}$ и практическим отсутствием пика $C_{15}H_{32}$ (рис. 5). Помимо этого появляются пики алканов с числом углеродных атомов 23, 25 и 27 (трикозан, пентакозан и гептакозан), интенсивность которых повышается для образцов из среднего и нижнего слоев (рис. 5). В нижнем слое падает интенсивность пиков $C_{16}H_{34}$ и $C_{17}H_{36}$, которые, вероятно, извлекаются из живых растений мха.

Таким образом, каждый конкретный вид растений болот обладает характерным набором углеводородов, состав которых, трансформируясь в процессе преобразования, сохраняет определенные черты сходства в распределении по интенсивностям и набору углеродных компонентов. Состав топлива определяется химическим составом растений.

Литература

1. *Раковский В. Е., Пигулевская Л. В.* Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.

Органическая геохимия визейских углей севера Предуральского прогиба

Н. Н. Рябинкина, О. В. Валяева, С. В. Рябинкин

[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *ryabinkina@geo.komisc.ru*

Современный интерес к углям визейского возраста вызван возможностью детализации реконструкций условий осадконакопления в северной части Предуральского прогиба, так как от качества и количества накопившегося органического вещества (ОВ) будут зависеть и генерационные возможности нефтегазоносного комплекса в целом.

Развитие угольных пластов в пределах месторождения Еджыд-Кырты параллельно с залежами битума в одновозрастных песчаниках на реках Воя и Бол. Сопляс на протяжении многих лет волновало геологов, уточнение модели их формирования на европейском северо-востоке России было бы весьма актуально и для выявления новых ловушек для углеводородов (УВ) на данной территории. Угли и углистые аргиллиты собраны нами из скважин Вуктыльской и Северо-Вуктыльской площадей на севере Верхнепечорской впадины и из отвалов шахт Еджыд-Кыртинского месторождения, которые расположены в Вуктыльском р-не республики Коми и в структурном плане относятся к северу Предуральского краевого прогиба, шахты угольного месторождения Еджид-Кырта находятся в восточной части Среднепечорского поперечного поднятия. В этом районе нижнекаменноугольная терригенная толща с размывом залегает на карбонатных породах кизеловского и косьвинского горизонтов верхнего турне или с тектоническим несогласием на нижнепермских известняках. Расчленение угленосной толщи по разрезам шахт Еджыд-Кыртинского месторождения было проведено Г. Г. Богдановичем в 1947 г. по аналогии с Кизеловским каменноугольным бассейном. Им было выделено 5 свит:

1. *нижняя переходная свита* представлена переслаиванием аргиллитов, алевролитов и песчаников.

2. *свита нижних песчаников* представлена массивными желтовато-бурыми кварцевыми песчаниками. Содержит II-й пласт угля («нижний»), который часто замещается углистыми аргиллитами.

3. *основная угленосная свита* представлена тонким переслаиванием аргиллитов с песчаниками и алевролитами. В центральной части свиты выделяется «Основной» угольный пласт.

4. *свита верхних песчаников* выделяется по смене уголных пластов и аргиллитов песчаниками в основании и появлением аргиллитов и углей в кровле. К ней приурочен «Верхний» угольный пласт (I пласт).

5. *верхняя переходная свита* (70—120 м) состоит из чередования песчано-глинистых пород и угольного пласта (II «Верхний») в средней части свиты.

Общая мощность разреза порядка 250 м.

Нами были исследованы образцы из отвалов шахт № 1, 2 и 4 Еджыд-Кырты и из скв.226-Вуктыл, № 215-Сев. Вуктыл.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным ранее данным [1] изученные образцы из скв. 226-Вуктыл и 215-Сев. Вуктыл попадают в зону развития приливно-отливных (авандельтовых) фаций. Здесь формирование углей и углистых аргиллитов происходило, очевидно, в озерных и болотно-озерных условиях.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в исследованных образцах изменяется от 3.4 до 75.6 %. Минимальное значения $C_{орг}$ отвечает углистому аргиллиту, максимальное — углю.

Выход углеводородной (метаново-нафтеновой) фракции изменяется в пределах от 6.8 до 13.7%. Большую часть битумоида пород составляют смолисто-асфальтеновые компоненты. Среди нормальных и изопреноидных алканов низко- и среднемолекулярные углеводороды преобладают над высокомолекулярными, о чем свидетельствуют хроматограм-

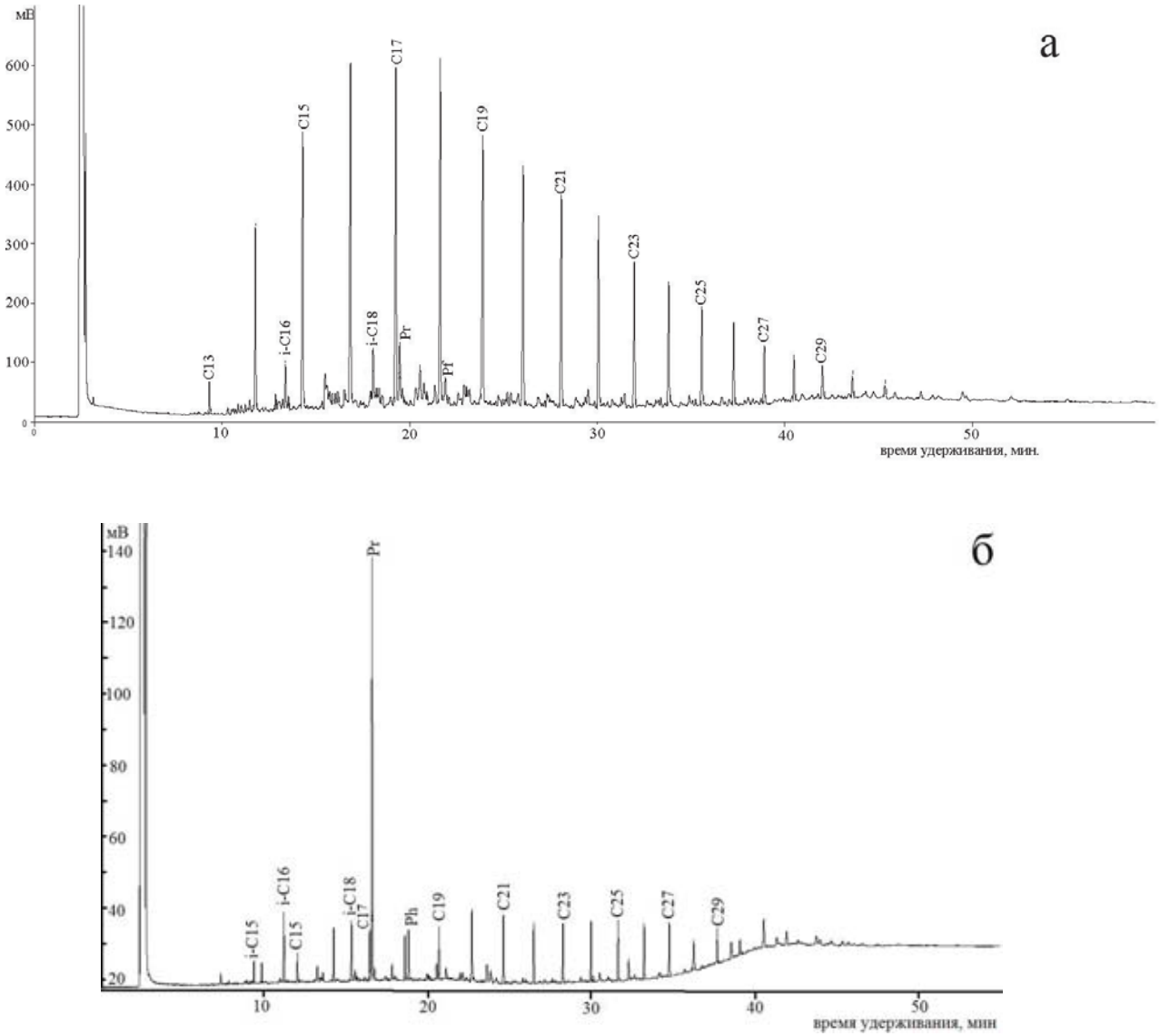
мы распределения алканов в метано-нафтеновых фракциях хлороформенных битумоидов (рис. 1, а). Почти для всех исследованных образцов максимум распределения приходится на *н*-C_{17}-C_{18}. Данный факт свидетельствует о водорослевом составе исходного ОВ с примесью бактериальной составляющей.

Концентрация изопреноидов невелика по сравнению с близкими по временам хроматографического удерживания *н*-алканами, так отношение (Pr+Ph)/(*н*-C_{17}+*н*-C_{18}) изменяется от 0.11 до 0.28. Значения отношения пристана (Pr) к фитану (Ph) в определенной степени обусловлены окислительно-восстановительным потенциалом среды раннего диагенеза [2]. В битумоидах углей и углистых аргиллитов величина этого отношения составляет 0.86–4.19.

Выход хлороформенного битумоида А (ХБА) составляет от 0.16–0.28 % в углистых аргиллитах, и достигает 1.74–4.04 % в угольных разностях. Практически во всех исследованных образцах водородный индекс (HI) высок и составляет не менее 544 мг УВ/г $C_{орг}$. Приведенные данные, позволяют отнести ОВ по составу к I и II типу. Высокие значения HI и T_{max} (более 430 °C) свидетельствуют о том, что исследованные образцы относятся к сапропелитам.

Таким образом, наибольший вклад в состав ОВ осуществлялся за счет бентоса и низшей растительности.

Несколько иная картина наблюдается в углях месторождения Еджыд-Кырты, (образцы из отвалов шахты № 1). Формирование этих углей происходило в болотных условиях и по берегам заболоченных рек. Это четко прослеживается по составу органического вещества. Так, на хроматограммах наблюдается преобладание среднемолекулярных и высокомолекулярных н-алканов над низкомолекулярными (рис. 1, б). Такое распределение алкнов нормального строения свидетельствует о смешанном составе исходного ОВ: высокомолекулярные н-алканы характерны для гумусовой органики, а доминирование C_{17}–C_{25} характерно для цианобактерий.



Распределение алканов в метано-нафтеновых фракциях хлороформенных битумоидов из: а — углей скв. 226-Вуктыльская, б — углей Еджыт-Кырты, шахта № 1

В битумоидах углей отмечается высокая концентрация изо-алканов, особенно пристана. Коэффициент (Pr+Ph)/(*н*-C_{17}+*н*-C_{18}) достигает значения 5.99. Авторы [3] считают, что содержание изопреноидных углеводородов увеличивается по отношению к *н*-алканам при метаморфизме углей. Отношение Pr/Ph – 8.11.

Концентрация $C_{орг}$ составляет 59.6 %, выход ХБА 1.52 %, выход углеводородной фракции — 6.52 %.

Таким образом, в пределах зоны развития аллювиально-дельтовых фаций терригенных визейских отложений Печорского бассейна накапливалось полимацеральное ОВ. Исходную органическую массу в осадках этой зоны составляла гумусовая и водорослевая органика, бактериальная масса и споры.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-М-57-2047.

Литература

1. *Анищенко Л. А., Рябинкина Н. Н.* Литолого-геохимические особенности визейских терригенных отложений Верхнепечорской впадины // Геология горючих ископаемых Европейского Севера России. Сыктывкар, 2003. С. 58–65. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 112).

2. *Peters K. E., Moldowan J. M.* The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1993. P. 363.

3. *Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Емец Т. П., Соколов В. Л., Петров Ал. А.* Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в гумусовых углях // Химия твёрдого топлива, 1978. № 1. С. 45–51.

Рентгеновская микротомография: использование в минералогических и палеонтологических исследованиях

М. Н. Уразаева[1], Е. О. Стаценко[1], Е. С. Пономаренко[2], Г. В. Сонин[1], А. А. Галеев[1], В. В. Силантьев[1]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань; *milyausha.urazaeva@kpfu.ru*
[2] Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

Рентгеновская компьютерная томография (РКТ) является одним из перспективных направлений изучения внутреннего строения геологических объектов различного минерального состава. Метод позволяет быстро и с высоким разрешением создавать трехмерное изображение внутренней структуры объекта без его разрушения, что особенно ценно при изучении коллекций музейных образцов.

Как правило, метод РКТ используется в ведущих музеях мира для документирования самых разных по размерам, формам, особенностям внутреннего строения и вещественному составу образцов. В то же время, высокая разрешающая способность современных микротомографов в сочетании с большой мощностью и производительностью применяемых компьютеров для обработки массивов данных, а также широкие возможности разработанных программных средств для реконструкции и представления виртуальных трехмерных образов открывают перспективу для более широкого их применения в геологической практике.

Установленная в Казанском федеральном университете промышленная микротомографическая система «*GE Phoenix X-ray* v|tome|x s» позволила к настоящему времени провести исследования ряда минералогических и палеонтологических образцов и приступить к документированию богатейшей коллекции Геологического музея им. А. А. Штукенберга.

Ниже приведены результаты некоторых проведенных исследований. Съёмка образцов проводилась с помощью микрофокусной рентгеновской трубки при ускоряющем напряжении до 240 кВ. Для построения цифровых объемных моделей по совокупности накопленных рентгеновских проекций при разных ориентациях образца использовалось штатное программное обеспечение DATOS|X RECONSTRUCTION. Визуализация и анализ данных по элементам объёмного изображения проводилось в программных пакетах VG Studio MAX 2.1 и Avizo Fire 7.1.

Оханский метеорит. Уточнена структура Оханского метеорита, определено распределение в нем металлических включений. Результат обработки томографических данных выявил следующие параметры: общий объём образца — 1658.8 мм^3, объём тяжёлых включений — 190.4 мм^3, содержание тяжелых включений — 11.48 %. Внутреннее строение метеорита характеризуется массивной текстурой с равномерным распределением включений. Показано, что метеорит представляет однородную смесь слабо спекшихся силикатных и мелких металлических каплеобразных частиц и кристаллов. Более точное определение генезиса метеорита потребовало проведения электронно-микроскопического изучения составляющих его частиц.

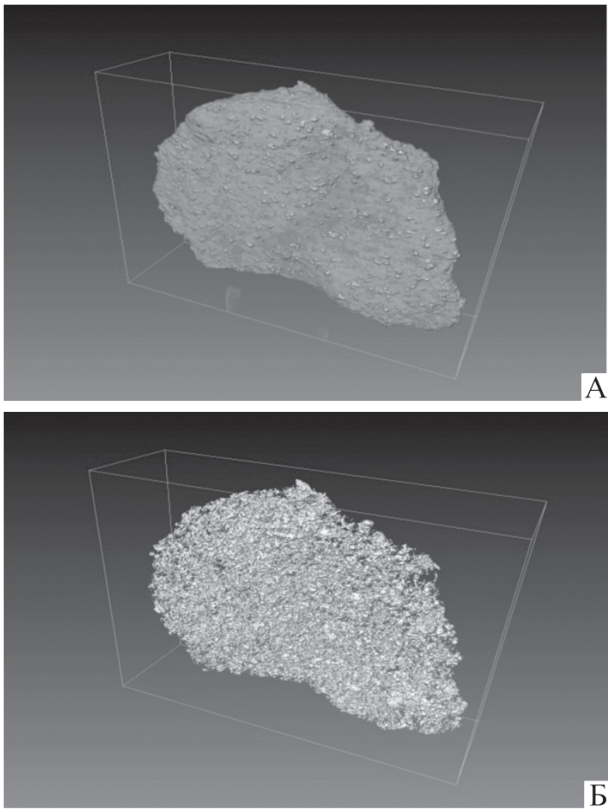


Рис. 1. Оханский метеорит. А — сканированное изображение метеорита. Б — виртуальное выделение областей, представленных тяжелыми включениями

Проблематичные остатки из отложений казанского яруса. Проведено изучение трубковидных образований (длиной 1.5–3.0 мм и диаметром 0.5 мм), часто встречающихся в отложениях казанского яруса Среднего Поволжья и имеющих часто породообразующее значение.

Томографическое изучение образцов установило, что объекты представляют собой ветвящиеся, сильно изогнутые трубки диаметром 0.5 мм со стенками (0.15 мм), пронизанными большим количеством тонких каналов. Наружная поверхность трубок покрыта продольными, более или менее изогнутыми, тонкими бороздками. Внутри стенок иногда наблюдаются округлые пустотелые ходы диаметром (0.05 мм), протягивающиеся в субпоперечном или субпродольном направлении. Изгибы трубок разнообразны, встречаются спирально свернутые экземпляры, сходные с трубками червей. На основе проведенного анализа эти проблематичные остатки были отнесены к роду *Pseudovermiporella* Elliott, 1958, широко распространенному в рифовых фациях пермских отложений Тетической области (Аравия, Югославия, Армения, Япония и Турция).

В изученном образце трубки покрыты корочкой молочно-белого кремнезема, в свою очередь, имеющей оторочку, выполненную спаритовым кальцитом, окрашенным снаружи в желтый и бурый цвета. Сходная перекристаллизация указывается и для других местонахождений данного рода.

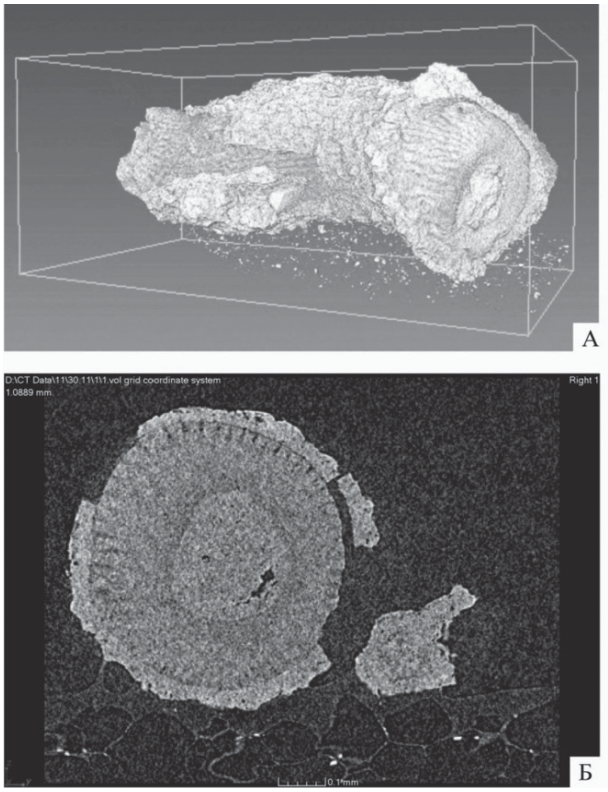


Рис. 2. Род Pseudovermiporella Elliott, 1958 — проблематичные остатки из отложений казанского яруса (268 млн лет). А — общий вид трубки; видна наружная поверхность, покрытая продольными более или менее изогнутыми тонкими бороздками. Б — поперечное сечение трубки; видны тонкие радиальные каналы

Ряд исследователей относит *Pseudovermiporella* к сифоновым морским водорослям (к порядку Дазикладовые — Dasycladales), другие — считают их остатками животных.

Определенный интерес вызывает тот факт, что в казанских отложениях представители рода установлены впервые. Расшифровка их систематической принадлежности имеет практическое значение для стратиграфии и палеогеографии.

Скелеты *Palaeoaplysina*. В результате проведенных томографических анализов палеоаплизин удалось выявить зональное строение системы каналов. Особенности ветвления и взаимоотношения выделенных зон подтверждают гипотезу отнесения *Palaeoaplysina* к гидроидам. Следуя терминам, описывающим элементы этих колониальных животных, каналы можно подразделить на полости, оставшиеся от гидроризы (стелющейся по субстрату части тела колонии) и гидрокаулюсов (возвышающихся над субстратом части гидрофитона; синоним – побег). По характеру их взаимодействия отчетливо выделяются три зоны.

Зона А. Базальная часть пластины с прямыми и редко соединяющимися столонами и побегами. Столоны (отдельные ветви гидроризы), расположенные более или менее параллельно, прямые и могут протягиваться на всю длину обломка пласти-

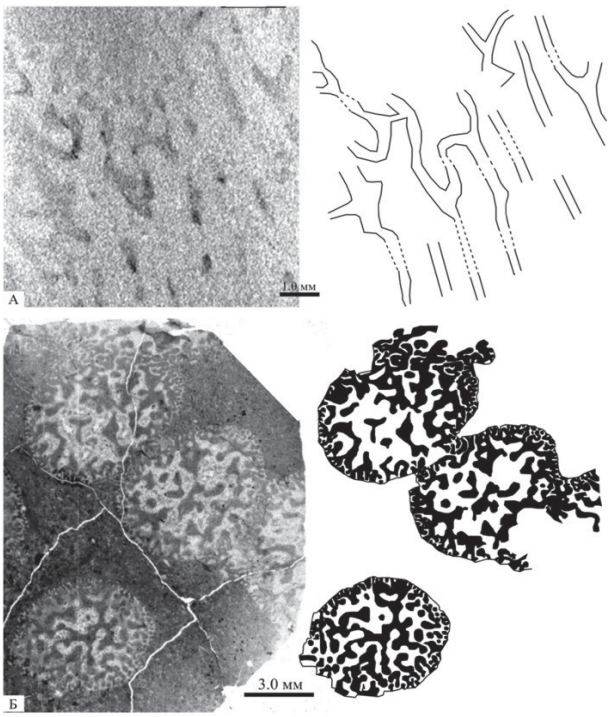


Рис. 3. Система каналов в зонах Б и В. А: Система каналов зоны Б. Слева — РКТ Palaeoaplysina, справа — схема системы каналов. Б: Система каналов зоны В. Срез проходит через бугорки. Терминальная зона находится по периферии скелета. В центральной части — система каналов зоны Б. Шлиф П-Ун28/212-2009. Ассельский ярус, шиханский горизонт, р. Унья, северный Урал

ны (иногда до 10 см). Они иногда дихотомируют. Гидрокаулюсы из гидроризы ответвляются каждые 1.0—1.5 мм под углом до 45°, редко перпендикулярно. Не сливаясь, они протягиваются в вышележащую зону Б. В единичных случаях перпендикулярно отрастающие побеги могут соединяться с вышерасположенными столонами. Вышележащий уровень гидроризы располагается непосредственно над нижним, но огибает побеги, растущие из них. Расстояние между уровнями обычно 1.0—1.5 мм.

Зона Б. Часть пластины с сильно ветвящейся гидроризой и гидрокаулюсами. В этой части скелета побеги разных частей гидроризы могут соединяться. Но тем ни менее, общее направление роста столонов прослеживается.

Зона В. Терминальная часть пластины (около 0.1—0.2 мм), где активно ветвятся гидрокаулюсы. Гидрориза в этой части скелета имеет вид сети, полностью покрывающую пластину, из которой активно развиваются более мелкие и тонкие побеги.

Выводы. Трехмерные изображения внутренней структуры объектов, созданные с помощью метода рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) позволяют быстро и с высокой достоверностью решать как минералогические, так и палеонтологические задачи, используя при этом такие признаки объектов, которые недоступны для наблюдения и изучения иными способами.

Биологические апатиты и апатит-органические нанокомпозиты: состав, структура, синтез

О. В. Франк-Каменецкая
СПБГУ, Санкт-Петербург; *ofrank-kam@mail.ru*

Вещество костных и зубных тканей позвоночных представляет собой апатит-коллагеновый нанокомпозит, структура которого может характеризоваться различной степенью упорядоченности. Основным минеральным компонентом твердых тканей костей и зубов человека, а также многих живых организмов является апатит-(CaOH). Очень распространен этот апатит и в патогенных образованиях в организме человека и животных (в мочевых, слюнных, зубных и других камнях). В процессе фоссилизации апатит-(CaOH) превращается в апатит-(CaF). Кроме того, апатит-(CaF) составляет основу эмалеподобной ткани зубов некоторых рыб. Отличительной особенностью биологического апатита является присутствие в структуре карбонат-ионов, замещающих PO_4-тетраэдры (замещение B-типа).

Ниже обобщены результаты многолетних исследований карбонатапатитов и апатит-белковых композитов биологического и синтетического происхождения, которые проводятся на кафедре кристаллографии СПбГУ в содружестве с другими кафедрами геологического факультета СПбГУ и научно-исследовательскими организациями России, Украины и Германии.

Объекты исследования: 1. Физиогенные и патогенные апатит-белковые композиты, образующиеся в организме человека (зубы; мочевые, слюнные и зубные камни; кальцификаты сердечных клапанов). 2. Скелетный материал ископаемых организмов различной таксономической принадлежности (брахиопод, конодонтов, рыб, рептилий и млекопитающих) различного геологического возраста и происхождения. 3. Синтетические карбонатапатиты и апатит-белковые композиты.

Синтез карбонатапатитов-(CaOH) (в том числе, аналогов биологических апатитов) проводили методами осаждения из растворов, путем гидротермального синтеза из твердых соединений, а также

при взаимодействии кальцита с фосфатным раствором в гидротермальных условиях [1]. Синтез карбонатапатит-(CaF)-органических композитов - методом встречной диффузии в желатиновом геле в условиях, имитирующих биологическую минерализацию в живых организмах [2].

Методы исследования: рентгеноструктурный монокристальный анализ, рентгенография поликристаллов, ИК- и КР-спектроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия с микродифракцией, рентгеноспектральный микрозондовый и другие методы химического анализа.

Результаты и их обсуждение. Результаты проведенных комплексом рентгендифракционных, спектроскопических и химических методов исследований синтетических карбонатапатитов-(CaOH) и (CaF) позволили выявить закономерности сложных изоморфных замещений, приводящих к соответствующим вариациям параметров элементарной ячейки.

При исследовании апатитов-(CaOH) B типа обнаружены две неизвестные ранее ориентации CO_3-треугольников [3, 4], выявлено два типа нестехиометрии [1]. Первый тип характерен для апатитов, дефицит кальция в которых связан преимущественно с вхождением ионов CO_3^{2-} (по схеме $1/2Ca^{2+} + PO_4^{3-} = 1/2\,\bullet_{Ca} + CO_3^{2-}$). В этом случае по мере увеличения содержания иона CO_3^{2-} и доли вакансий в позициях кальция, параметр *a* уменьшается, а *c* увеличивается. Второй тип характерен для апатитов, дефицит кальция в которых обусловлен преимущественно дефицитом ионов OH^-, приводящим к вхождению воды в каналы структуры (по схеме $1/2Ca^{2+} + OH^- = 1/2\,\bullet_{Ca} + (\bullet_{OH}, H_2O)$). В эту группу входят бескарбонатные апатиты, а также апатиты B- и преимущественно B-типа, у которых параметр *a* увеличивается с ростом числа вакансий в позициях кальция и суммарного количества воды и ионов HPO_4^{2-}. В некоторых образцах все ионы OH^- замещены на молекулы воды.

Применение метода главных компонент факторного анализа и многомерного регрессионного анализа показало, что вхождение карбонат-иона в апатит-(CaF) (за счет замещения фосфат-ионов) приводит к образованию трех серий твердых растворов, различающихся степенью нестехиометрии апатита и природой ее возникновения [5]. По мере роста содержания в апатите карбонат-иона доля вакансий в позициях кальция и фтора увеличивается.

Выявленные при исследовании синтетических апатитов закономерности взаимосвязанных изменений элементного состава и параметров элементарной ячейки были использованы при изучении кристаллохимических особенностей биологических апатитов различного происхождения. Таким путем было установлено, что апатит, зубов, костей, мочевых слюнных и зубных камней (содержание CO_3^{2-}-иона = 1.0–8.9, F-иона = 0.1 – 0.3 мас.%) характеризуется дефицитом кальция и гидроксил-ионов и является водосодержащим нестехиометрическим карбонатапатитом-(CaOH) B-типа [6]. Вхождение молекул воды влияет на параметр *a* элементарной ячейки больше, чем вхождение карбонат-иона. Апатит кардиолитов представляет собой карбонатапатит B-типа практически стехиометрического состава. Влияние на параметр *a* воды и карбонат-иона сопоставимо. Возникающий дефицит отрицательного заряда компенсируется преимущественно за счет одновалентного щелочного катиона. Диапазон изменения параметров элементарной ячейки патогенных апатитов существенно больше, чем апатита эмали, что отражает переменные условия их образования. В зависимости от степени фоссилизации содержание фтора в биологических апатитах скелетного материала ископаемых организмов увеличивается, а гидроксил-ионов и структурной воды уменьшается, что приводит к соответствующему уменьшению параметра *a*. Апатиты фоссилий, геологический возраст которых более 60 млн лет (ордовик, девон, юра, мел) являются карбонатфторапатитами.

Изучение методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии вещества твердых тканей позднедевонских конодонтов рода Polygnathus (отряд Ozarkodinida) показало, что оно представляет собой апатит-органический нанокомпозит и различается по степени разориентировки кристаллитов карбонатсодержащего апатита B-типа, содержанию органической компоненты и микроэлементов, а также размеру и распределению пор [7]. Вещество альбидной и гиалиновой тканей представляет собой полностью или частично наноструктурированный материал, что указывает на то, что эти апатит-органические композиты являются «биологическими мезокристаллами» [7, 8]. Уточнение методом монокристального рентгеноструктурного анализа кристаллической структуры апатита альбидной ткани, дающей дифракционную картину, характерную для монокристалла, выявило её близость к структуре стехиометрического апатита-(CaF) [9]. Содержание карбонат-ионов, которые замещают анионы $[PO_4]^{3-}$, очень незначительно (~ 1 мас. %). В каналах структуры кроме ионов F^- (в соотношении 3:1) присутствуют OH—ионы, которые частично замещены на молекулы воды. Основные замещения катионов происходят в позиции Ca2.

Синтезированные водосодержащие карбонатгидроксилапатиты B и преимущественно B-типа, для которых дефицит Ca связан, преимущественно с вхождением молекул воды в вакантные позиции OH-ионов (2-й тип нестехиометрии) близки к апатитам зубов и патогенных агрегатов, образующихся в организме человека [1]. Биомиметические апатит-желатиновые композиты по нанокомпозитной структуре, содержанию белковой компоненты и

особенностям изоморфизма апатита являются аналогами вещества эмалеподобной ткани зубов некоторых современных рыб, а если не учитывать переменное содержание органической компоненты и твердых тканей ископаемых организмов высокой степени фоссилизации. По содержанию органической составляющей, ионов карбоната и натрия в апатите, а также размерам кристаллитов синтезированные композиты близки к эмали зубов современных млекопитающих, в том числе человека [7].

Автор благодарит М. Л. Зорину, Т. И. Иванову, Т. Н. Каминскую , Р. Книпа, А. Б. Кольцова, Д. А. Котлярову, М. А. Кузьмину, Л. Г. Порицкую и Е. В. Россееву за большой вклад в эту работу.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (98-05-65578-а, 03-05-65278-а,11-05- 90425-Укр_ ф _а, 13-05-90432 Укр_ф_а).

Литература

1. *Frank-Kamenetskaya Olga, Kol'tsov Alexander, Kuz'mina Maria, Zorina Maina, Poritskaya Lilya*. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods // J. Mol. Struct, 2011. №992. P. 9-18.

2. *Rosseeva E. V., Buder J., Simon P., Schwarz U., Frank-Kamenetskaya O.V., Kniep R.* Synthesis, Characterization and Morphogenesis of Carbonated Fluorapatite- Gelatine Nanocomposites: A Complex Biomimetic Approach toward the Mineralization of Hard Tissues // Chem. Mater, 2008. №20. P. 6003-6013.

3. *Ivanova, T I, Frank-Kamenetskaya, O V, Kol'tsov, A B and Ugolkov, V. L.* Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition. // J. of Solid State Chemistry, 2001. № 160. P. 340–349.

4. *Ivanova, T I, Frank-Kamenetskaya, O V and Kol'tsov, AB.* Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of potassium-doped carbonated hydroxylapatite// Z. Kristallogr., 2004. №219. P. 479–486.

5. *Россеева Е. В., Зимон П., Шварц У., Будер Я., Франк-Каменетская О. В., Книп Р.* Апатито-желатиновые нанокомпозиты — аналоги биологических твердых тканей. I. Синтез и характеристика композитов. Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащего апатита-(CaF) // Записки Российского минералогического общества. 2009. №. 4. С. 53–71.

6. *Frank-Kamenetskaya O.V.* Structure, chemistry and synthesis of carbonate apatites – the main components of dental and bone tissues. // Minerals as Advanced Materials. Ed. Krivovichev S. V. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2008. P. 241–252.

7. *Россеева Е.В.* Дис. « Кристаллохимия и морфогенезис природных и биомиметических апатит-(CaF)-органических композитов» канд. геол.-мин. наук. СПб, СПбГУ, 2010.

8. *Cölfen H., Antonietti M.* Mesocrystals and Nonclassical Crystallization. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 288 p.

9. *Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Россеева Е. В.,. Журавлев А. В.* Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // Кристаллография, 2013. № 6 (в печати).

Определение изотопного состава углерода аминокислот в геологических объектах

С. Н. Шанина, Д. А. Бушнев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Изотопный состав углерода индивидуальных аминокислот довольно подробно изучен для современных биологических объектов и органического вещества (ОВ) раннего диагенеза [1–2], а также для высокоуглеродистых хондритов [3]. В ископаемом ОВ подобные исследования выполнены лишь для раковин моллюсков и костей животных и человека, в которых достоверно установлено сохранение исходного белка [4–5]. При этом отсутствуют сведения об $\delta^{13}C_{АК}$ в в литифицированных породах, где аминокислоты уже не связаны с белковой составляющей, а входят в состав полимерных компонентов органического вещества [6].

Нами освоена методика определения изотопов углерода в индивидуальных аминокислотах. Для извлечения аминокислот из образцов применяли кислотный гидролиз в 6 М HCl при 105 °С в течение 12 часов. Выделенные из гидролизата аминокислоты, очищали от примесей и переводили в N-пентафторпропионовые изопропиловые эфиры соответствующих аминокислот. Изотопный состав углерода полученных эфиров аминокислот определен с помощью масс-спектрометра Delta V Advantage (ThermoFinnigan) соединенного с газовым хроматографом Trace GC 2000 (ThermoFinnigan, капиллярная колонка DB-5). Пересчет полученных значений изотопного состава производных аминокислот на исходные аминокислоты производили по формуле [1]:

$$\delta^{13}C_c = 1/n_c(n_{cd}\delta^{13}C_{cd} - n_d\delta^{13}C_d),$$

где n — число атомов углерода, c — аминокислота, d — дериват, cd — дериват аминокислоты.

Нами получены данные по изотопному составу углерода индивидуальных аминокислот в природных битумах из коллекции акад. Н. П. Юшкина и некоторых биологических объектах. Среди биологических объектов изучены альбумин яичного белка и высшие водоросли; данные по фито- и зоопланктону взяты из [1]. Среди битумов исследованы типичные нафтиды: асфальтит Ижемского месторождения, Акимельской и Нижне-Омринской площадей, а также керит и тиокерит Западно-Бадъельского уранового проявления. Изотопный состав углерода индивидуальных аминокислот природных объектов представлен на рис. 1. Известно, что аминокислоты биологических объектов имеют значительный диапазон вариаций изотопного состава углерода, что отражает разницу в биохимических путях метаболизма, приводящих к синтезу отдельных специфических аминокислот [7–8]. Обычно изотопически тяжелой аминокислотой по углероду является глицин, а наиболее легкой – лейцин. Величина сдвига $\delta^{13}C$ для аланина между планктоном и высшими водорослями составляет более 10 ‰. В тоже время во всех аминокислотах аквагенного происхождения вариации изотопного состава для глицина, лейцина, аспарагиновой кислоты и глутаминовой кислоты незначительны (около 4 ‰). В отличие от морского ОВ аминокислоты альбумина (белок животного происхождения) содержат меньше тяжелого изотопа ^{13}C.

В асфальтитах значения $\delta^{13}C$ для индивидуальных аминокислот несколько облегчены и меняются от –7.7 до –31.7 ‰ (рис. 2). Снижение содержа-

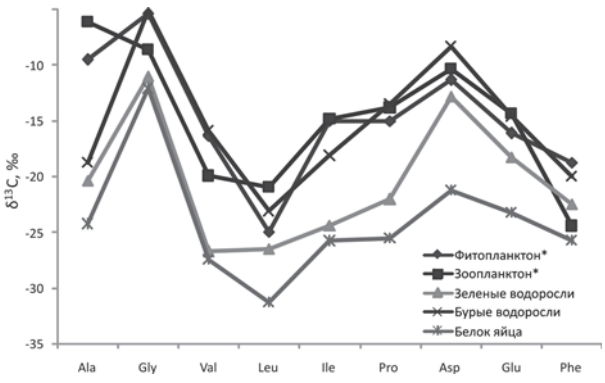


Рис. 1. Изотопный состав углерода аминокислот в биологических объектах: * — по данным [3]. Ala — аланин, Gly — глицин, Thr — треонин, Val — валин, Ser — серин, Leu — лейцин, Ile — изолейцин, Pro — пролин, Asp — аспарагиновая кислота, Met — метионин, Glu — глутаминовая кислота, Phe — фенилаланин, Lys — лизин, Tyr — тирозин

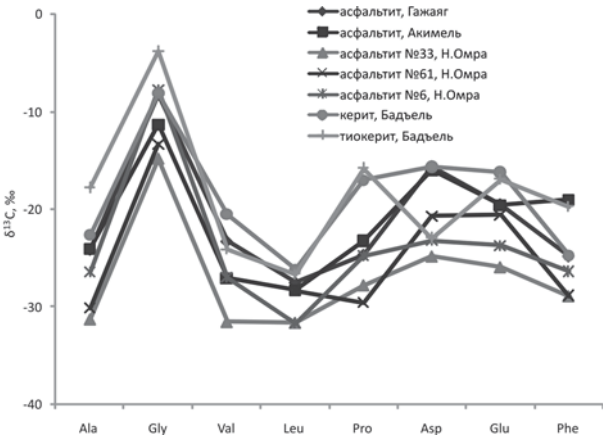


Рис. 2. Изотопный состав углерода аминокислот в природных твердых битумах

ния ^{13}C скорее всего является следствием трансформации исходного органического вещества на этапе его консервации и фоссилизации под влиянием ряда факторов [5]. Практически для каждой из аминокислот характерны вариации изотопного состава в пределах 4–9 ‰ между исследованными образцами. В керитах Бадъеля, по-сравнению с асфальтитами, происходит утяжеление изотопа углерода аминокислот. Однако во всех изученных природных битумах сохраняется тенденция характерная для природных объектов: изотопически тяжелой аминокислотой остается глицин, а изотопически легкой — лейцин.

Значения $\delta^{13}C$ индивидуальных аминокислот были сопоставлены с величинами термодинамического фактора изотопного фракционирования – в-фактора, рассчитанного Э. М. Галимовым для отдельных аминокислот [9]. Установлено, что выявленная ранее зависимость между $\delta^{13}C$ и $\beta_{\Sigma}{}^{13}C$ индивидуальных аминокислот для биологических объектов, существует также и для асфальтитов и керитов, что может служить еще одним из доказательств биогенной природы аминокислот природных битумов.

Данная работа была инициирована академиком Н. П. Юшкиным, к которому авторы испытывают глубочайшую признательность.

Исследования проводились при поддержке Программ фундаментальных исследований УрО РАН № 12-П-5-1011, № 12-У-5-1027, грантов РФФИ 11-05-00699а и 11-05-00620а.

Литература

1. *Keil R. G., Fogel M. L.* Reworking of amino acid in marine sediments: Stable carbon isotopic composition of amino acids in sediments along the Washington coast // *Limnol. Oceanogr.,* 46(1), 2001, 14–23.

2. *Uhle M. E., Sikes E. L., Nodder S. D., Pilditch C. A.* Sources and diagenetic status of organic matter in the Hauraki Gulf, New Zealand: Evidence from the carbon isotopic composition of D- and L-amino acids // Organic Geochemistry 38 (2007) 440–457.

3. *Pizzarello S., Huang Y., Fuller M.* The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. Vol. 68, No. 23, pp. 4963–4969.

4. *Fogela M. L., Tuross N.* Extending the limits of paleodietary studies of humans with compound specific carbon isotope analysis of amino acids // Journal of Archaeological Science 00 (2002) 1–11.

5. *Engel M. H., Goodfriend G. A., Qian Y., Macko S. A.* Indigeneity of organic matter in fossils: A test using stable isotope analysis of amino acid enantiomers in Quaternary mollusk shells // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Geology, 1994. Vol. 91, pp. 10475-10478.

6. *Дроздова Т. В.* Геохимия аминокислот. М.: Наука, 1977. 199 с.

7. *Abelson P. H., Hoering T. C.* Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms // Proceedings of the National Academy of sciences 1961. V. 47, N. 5. P. 623–632.

8. *Macko S. A., Estep M. L. F.* Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic compositions of organic matter // Organic Geochemistry, 1984. V. 6. Pp. 787–790.

9. *Galimov E. M.* Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry, 2006. V. 37. Pp. 1200–1262.

8. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья

Геотехнологические свойства перлит-витрозитов, шунгитов и цеолитов Казахстана и перспективы их использования в качестве нетрадиционной минерально-сырьевой базы для повышения урожайности сельхозкультур и сохранности продовольственной продукции. Часть 1

О. Б. Бейсеев[1], А. О. Бейсеев[2], Л. Т. Калдыбаева[1]
[1] КазНТУ им. К. И. Сатпаева, Алматы; *beiseyev@mail.ru*
[2] КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы; *almas_b-1968@mail.ru*

Устойчивый рост народонаселения планеты, ожидаемое удвоение его к 2050 г., обостряют важнейшую проблему — обеспечение продуктами питания. В своем 2010 года Послании народу Казахстана Президент страны академик Н. А. Назарбаев в связи с этим поставил перед аграрной отраслью республики конкретные и опережающие задачи по интенсивному инновационно-индустриальному развитию сельскохозяйственного производства, при полной реализации которых к 2014 году объемы продовольственных товаров отечественного производства должны составлять более 80 % от продуктов питания, реализуемых на внутреннем рынке. В то время, как отмечено в Послании, именно в сельском хозяйстве у нас отмечается самая низкая производительность труда — всего 3 тысячи долларов США на одного труженика в год, а в развитых странах этот показатель составляет 70 тысячи долларов, то есть на 40 % выше.

Одной из важнейших отраслей сельского хозяйства страны является, как известно, **животноводство,** где также намечается заметное отставание в увеличении количества поголовья скота, птиц и, соответственно, объемов про-изводства мяса, молока, и, самое главное, повышение их санитарного и коммерческого качества, содержании животных в здоровом состоянии путем обеспечения их высококачественными кормами, нетрадиционными кормовыми и витаминно–минеральными добавками, лечебно — профилактическими средствами, ветеринарной медициной и ветеринарно–экспертной службой. Отсутствие последних в значительной степени оказывает негативное влияние на повышение продуктивности животных. В связи с этим возникает необходимость в использовании мирового опыта ведения животноводческого производства, в частности, повышении кормовой и лечебно–профилактической базы животных, **названной нами минералотерапией животных** и получение кондиционной животноводческой продукции, отвечающей международным стандартам, которые могут быть достигнуты путем использования **методов ветеринарной минералогии — нового направления геолого-минералогической науки.**

Возможности расширения посевных площадей в большинстве стран ограничены и поэтому перспективы удовлетворения продовольственных потребностей населения связываются с повышением **урожайности сельскохозяйственных культур**, а это обеспечивается, главным образом, применением минеральных удобрений, ядохимикатов на минеральной основе для защиты их от вредителей. Большинство стран мира эту проблему решает не только путем повышения объема закупок минеральных удобрений у главных продуцентов, но и развития собственной минерально-сырьевой базы и организации производства удобрительных туков. Количество проектов по сооружению новых и реконструкции существующих предприятий неуклонно растет. Возрастают инвестиции в геологоразведочные работы.

В почвах, соседствующих с Казахстаном крупнейших стран мира, таких как Китай, Индия, Россия наблюдается постоянный дефицит минеральных веществ, особенно фосфорных и калийных, что приводит к повышению спроса на минеральные удобрения. Таким образом, ситуация на мировом рынке минеральных удобрений вряд ли изменится в сторону уменьшения спроса и объемов их выпуска.

Падение плодородия земель в странах СНГ, формирующееся из-за недовнесения минеральных удобрений, является внутренней угрозой их экономической безопасности. Угроза эта усугубляется тем, что носит долговременный характер, поскольку восстановить плодородие земель в короткие сроки невозможно. В последние годы в странах СНГ вносится минеральных удобрений в 10 раз меньше уровня 1990 г. Возрастает доля импорта продовольственных товаров (до 36 %).

На внеочередном XII съезде НДП «Нур Отан» Президент страны академик Н. А. Назарбаев опре-

делил проведение форсированной индустриализации в качестве первоочередной задачи. В рамках Стратегии «Казахстан 2030» поставлен пятилетний план форсированного индустриально-инновационного развития, осуществление которого началось с 1 января 2010 года. Основой этого развития определены семь приоритетных отраслей, среди них первым в списке стоит **агропромышленный комплекс.**

В агроиндустрии бывшего СССР исторически сложились многосторонние связи. Республика Казахстан была традиционным поставщиком каратауского фосфорного сырья. А калийные и азотные удобрения поставлялись в Казахстан из России, Белоруссии, Узбекистана. Такие поставки в Казахстан, к сожалению, продолжаются и по сей день, несмотря на то, что наша страна располагает разведанными балансовыми запасами калийных солей в объеме свыше 3 миллиардов тонн, которые могут быть освоены современными наиболее рациональными геотехнологическими методами [1]. Однако в результате неблагоприятной экономической ситуации в последние годы в странах СНГ эти связи нарушились, а закупка удобрений из стран дальнего зарубежья оказалась для сельхозпроизводителей дорогостоящей. В связи с этим снизилась способность агрокомплексов к саморегуляции, резко увеличились темпы деградации почв, которая уже в ближайшее время может стать необратимой.

Казахстан — одна из крупнейших республик СНГ, **основу экономики которой определяют минеральные ресурсы.** Площадь ее составляет 2756 тыс. км^2, а площадь пахотнопригодных земель — 39 млн га. Среди неосвоенных массивов имеются десятки миллионов гектаров солонцов и солончаков, непригодных к обработке, но расположенных в благоприятных для земледелия климатических зонах, которые могут быть рекультивированы с помощью минералов, то есть путем мелиорации почв с внесением таких минералов как гипс, глиногипсы, цеолиты, глауконитты, бентониты, шунгиты, некоторые минерально-породные агрегаты, ресурсы которых практически неисчерпаемы. Таких засоленных земель в пахотно-освоенных зонах республики более 30 %. Казахстан имеет 16.7 млн га посевных площадей, из которых 13.2 млн га засевается зерновыми и 2.7 млн га кормовыми культурами. Однако почвы республики характеризуются низким уровнем плодородия. Около 25 % пашни имеют очень низкое содержание гумуса, 47 % — низкое, 24 % — среднее и только 4 % — высокое. По результатам агрохимического обследования 70 % пашни характеризовались очень низкой обеспеченностью фосфором. За последние десять лет внесение в почву всех видов минеральных удобрений уменьшилось в 31 раз (472 тыс. т в 1991 году и 25 тыс. т в 2001 году). Все это привело не только к снижению урожайности сельскохозяйственных культур, но и к ухудшению качества продукции.

Выход из этой ситуации возможен только в незамедлительном принятии комплекса мер, в первую очередь, по развитию **агрономической минералогии и геохимии — нового направления геолого-минералогической науки,** занимающейся вопросами поисков путей рационального и наиболее эффективного использования традиционных, выявлением новых и нетрадиционных видов минеральных удобрений, расширению их сырьевой базы, организацией специализированной лаборатории, которая будет заниматься изучением вещественного состава агроминералов, разбработкой и систематизацией их по технологическим качествам, стандартизацией объемов внесения их в почву сельскохозяйственных угодий. Кроме того, в условиях всевозрастающих потребностей народного хозяйства страны в минеральных удобрениях постоянное внимание должно уделяться вопросам поисков новых и нетрадиционных источников агроминерального сырья, расширению знаний об их промышленных возможностях. Особо остро эти вопросы стали подниматься в последние десятилетия. Это связано, с одной стороны, с изменением природных ресурсов богатых, традиционно используемых для нужд народного хозяйства видов агроминерального сырья, с другой — необходимостью вовлечения в производственную деятельность полезных ископаемых с новыми качественными показателями, нужными для получения изделий с универсальными свойствами. В связи с этим цели и задачи данного (начального) этапа исследований заключаются в сборе и теоретическом обобщении исторических и научных сведений, литературных и фондовых материалов по природным минералам и минерально–породным агрегатам, и другим минеральным веществам, которые в развитых странах используются для производства в **животноводстве** — комбикормов, материалов для дезинфекции помещений, ветеринарной медицине — лекарственных, антимикробных, антисептических, противопаразитарных, инсектицидных и других средств; в **агроиндустрии** — минеральных удобрений, материалов для мелиорации почв, ядохимикатов для уничтожения сельхозвредителей зерновых, овощеведческих, пастбищных полей и фруктовых садов, элеваторов, овощехранилищ складских и подвальных помещений для хранения продуктов питания, установления наличия таких традиционных, нетрадиционных и новых видов минерального сырья в Казахстане; сравнения геологических, рудноформационных, генетических, геохимических, кристаллохимических, геотехнологических, техноминералогических параметров, традиционно используемых в развитых странах минералов с таковыми их аналогами в Казахстане. На этой основе впервые начаты разработка научно-обоснованных критериев прогнозирования пригодности природных минералов республики для ветеринарных и агрохимических целей и оценки про-

мышленных перспектив их месторождений, для организации на их базе производства кормовых добавок, ветеринарной фармпродукции, минеральных удобрений, ядохимикатов и других биозащитных средств, способствующих развитию всех отраслей агропромышленного комплекса и обеспечению тем самым продовольственной безопасности населения страны.

Развитие сырьевой базы и объемов производства природных минералов, использующихся в качестве лечебных средств в ветеринарной медицине и добавок к кормам сельскохозяйственных животных с целью повышения чистоты их стойлового содержания, охраны здоровья, увеличения привеса, качества получаемой мясомолочной продукции и минеральных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур является стратегической задачей Казахстана, охватывающей не только свои интересы, но и интересы стран, входящих в таможенный, экономический союз и находящимся в научно — техническом сотрудничестве: России, Беларуси и других стран СНГ. Кроме того, соседствующие с РК крупнейшие страны мира, такие как Китай и Индия испытывают дефицит в минеральных добавках, минеральных удобрениях, ядохимикатах и дезинфицирующих веществах, необходимых для развития отраслей животноводства и сельского хозяйства. Поэтому спрос на них из года в год повышается. Падение плодородия земель в странах СНГ, в том числе РК формирующееся из-за недовнесения минеральных удобрений, является внутренней угрозой экономической и продовольственной безопасности. Угроза эта усугубляется тем, что носит долговременный характер, поскольку восстановить поголовье скота, плодородие пахотных земель в короткие сроки невозможно. В последние годы, как отмечено Президентом Н. А. Назарбаевым на недавнем (май 2012 года) совещании акимов в г. Таразе, в стране не уменьшается доля импорта продовольственных товаров, особенно плодоовощных культур из дальних стран, даже из Израиля, который имеет ограниченные земельные ресурсы.

Казахстан располагает мощной сырьевой базой не только традиционных, но и, как показывают проводимые нами прогнозно–поисковые исследования, нетрадиционных и новых видов ветеринарного и агроиндустриального минерального сырья, которые могут служить важным подспорьем для развития сырьевой базы минералов, использующихся в агропромышленном комплексе, но с этих позиций они еще не изучены. Месторождения их могут быть освоены как для местных нужд, так для промышленных целей при сравнительно малых капитальных затратах, в короткие сроки и более эффективно. В связи с этим сбор сведений и материалов об их геологических типах, ресурсных возможностях, технологии обогащениях и переработки в готовые изделия и продукты для использования в отраслях агропромышленного комплекса, имеют важное практическое значение.

Из множества подобных минералов нами начато детальное и комплексное изучение минералого–технологических особенностей 3 видов сырья: витрофиров, являющимися аналогами перлитов, которые представляют собой минерально-породное сырье вулканогенного происхождения; шунгитов, относящихся к группам биоминеральных образований и цеолитов — слоистых силикатов, которые, как известно, при термической и физико-химической обработках приобретают ценные технические свойства.

Более детальное и комплексное изучение минерального, химического состава, физических, физико–химических и технологических свойств казахстанских аналогов, указанных видов нетрадиционного агроминерального сырья в лабораторных условиях нами проводились по договору и в условиях государственно-частного предпринимательства с ТОО «Казахстанские минералы» с профилем специализации **инновационная минералогия — высокие технологии — минералогическое материаловедение — рациональное недропользование,** которое выполнено в соответствии с Техническим заданием, составленным нами с учетом опыта специализированных предприятий соседних стран — России и Украины [2], частично и стран дальнего зарубежья.

Одним из основных представителей **нетрадиционного** агроиндустриального сырья, которые широко используется в отраслях агропромышленного комплекса указанных стран, являются: **перлиты —** природный минерально-породный агрегат, представляющий из себя вулканическое стекло, в составе которого 70–75 % SiO_2; 12–14 % AI_2O_3; 3–5 % Na_2O, примерно столько же K_2O, до 1 % Fe_2O_3, CaO, MgO. Отличительной особенностью перлитовой породы является содержание в ней от 2 до 5 % связанной воды. В силу своей природы, химического состава перлит, как и любое стекло, инертен, химически и биологически стоек. ГП «НИИСМИ» РФ разрабатывает проекты технологических линий для создания и реконструкции производства вспученного перлита из сырья различных месторождений перлитовых материалов и изделий для отраслей агропромышленного комплекса: например, **агроперлит** применяется в качестве искусственной корнеобитаемой среды в тепличных хозяйствах для выращивания экологически чистой сельскохозяйственной продукции (овощных, плодово-ягодных, цветочных и других культур), для черенкового размножения и улучшения структуры почвы и в открытом грунте на предприятиях «зеленой зоны», особенно — на орошаемых почвах. Агроперлит является носителем биологически активных веществ, материалом для фитодизайна, массового культивирования растений в стерильной среде. Может изготавливать-

ся различного цвета, что имеет большую биологическую ценность, так как цвет влияет на фотосинтез. **Фильтровальные перлитовые порошки — фильтроперлиты** применяются для фильтрации сахарных сиропов, крахмало-патоки, пива, вина, нефтепродуктов, растительных масел, присадок к маслам, антибиотиков, сточных и питьевых вод, различных химических растворов, смазочных средств; **вспученный перлитовый песок**, используемый в них как заполнитель, применяется и в сельском хозяйстве для выращивания экологически незапятнанных продуктов. **Вспученный перлит,** благодаря своей пористой структуре, является высокоэффективным сорбентом, что пред-определяет возможность широкого использования его в качестве фильт-рующей среды для очистки масел, химических продуктов и т. п. в химической промышленности, а также в качестве проводника ядохимикатов и удобрений в сельском хозяйстве. В разработке перлитовых материалов и изделий принимает участие многочисленный коллектив ряда научно–исследовательских и промышленных предприятий России и Украины. В частности, благодаря совместным трудам ГП «НИИСМИ» (Россия) совместно с концернами «Укрсахар», «Укрпиво», НИИ сахара, НИИ бумаги, Институтом виноградорства и виноделия «Магарач» (Украина), НИИ по переработке нефти «ВНИИНП» (Россия) были созданы и развиваются специализированные предприятия по освоению месторождений перлитов и производству на их основе более 30 композиционных материалов технического, агроиндустриального назначения: **в Украине ОАО «Укрсахтепло-изоляция». ОАО Калиновский завод «Будперлит», ЗАО «Броварской ЗСК» и в России ОАО «Стройперлит».** Такая всеобщая увлеченность перлитами различных организаций объясняется, по-видимому, не только тем, что они обладают универсальными полезными свойствами, позволяющими использовать их во многих отраслях промышленности, в том числе агропромышленного комплекса, но и тем, что они относятся к дешевым видам агросырья по сравнению с традиционными видами, например, фосфоритами, калийными солями, азотными удобрениями, так как легко добываются и проявляют свои полезные свойства при термических обработках без применения химических реактивов и воды. В связи с этим они могут служить одним из альтернативных источников агроиндустриального сырья, обладающими огромными, может быть и неисчерпаемыми запасами. По этой причине они также относятся к одним из наиболее эффективных видов минерального сырья для производства легковесных и теплоизоляционных мате-риалов для строительства теплиц, овощехранилищ и складских помещений для хранения продовольственных товаров.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение. // Геоматериалы для высоких технологии: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт. 2010. С. 7–8.

2. Перлит и вермикулит. М.: Госгеолтехиздат, 1962.

3. *Кулинич В. В., Сагунов В. Г., Бейсеев О. Б., Ведерников Н. Н.* Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник-монография (Том 1–3). Алматы, 2000.

4. *Бейсеев А. О., Штрауб А. А., Кривушина Л. Е.* Шунгиты Текели-Коксуской зоны и перпективы их использования для медицинских, технических и ювелирных целей. // Труды II Международной научно-практической конференции молодых ученых. Алматы: казнту, 2002. Ч. 2. С. 100–104.

5. *Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О., Шакирова Г. С.* Цеолиты Казахстана, их свойства, ресурсы и перспективы использования в производстве изделий многоцелевого назначения. // Вестник КазНТУ. № 6. 2007. С. 37–47.

Геотехнологические свойства перлит-витрозитов, шунгитов и цеолитов Казахстана и перспективы их использования в качестве нетрадиционной минерально-сырьевой базы для повышения урожайности сельхозкультур и сохранности продовольственной продукции. Часть 2

О. Б. Бейсеев[1], А. О. Бейсеев[2], Л. Т. Калдыбаева[1]
[1] КазНТУ им. К. И. Сатпаева, Алматы; *beiseyev@mail.ru*
[2] КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы; *almas_b-1968@mail.ru*

Перлиты и их аналоги витрофиры (витрозиты) и их туфы также широко распространены в Казахстане [3]. Они приурочены в основном к верхнепалеозойской эффузивно-вулканогенной формации, реже к эффузивам нижнего палеозоя и верхнего протерозоя.

На территории Казахстана можно выделить восемь основных зон развития верхнепалеозойского вулканизма и связанных с ним месторождений витрозитов — перлитов: **Алтайская зона, Зайсан-Иртышская зона, где выявлено и предварительно изучено** Семейтауское месторождение, **Ерментау-Чингиз-Тарбагатайская зона** с Тургайским месторождением; **Кетменьская зона с** Шункурской группой место-рождений; **Южно-Казахстанская (Каржантауская) зона с** Турбатским, Даубабинским, Боролдайтауским и Джебаглинским месторождениями витрофиров; **Балхаш-Джунгарская зона с** месторождениями витрофиров: Архарлыкское, Айгулское, Малай-Сары, Алтын-Эмельское, Карачокинское, Кызылкайнарское, Чулактау, Кату, Катутауское.

Среди этих месторождений предварительному ревизионному обследованию с отбором образцов и проб для аналитических, лабораторных и технологических исследований были подвергнуты еще слабо изученные месторождения витрозитов Балхаш-Жонгарской рудной зоны, которые по предварительным данным весьма близки по условиям образования и минералого–петрографическим особенностям и по технологическим свойствам обнаруживают близкое сходство с типовыми перлитами. Это **Архарлинское, Айгульское, Карачокинское, Кызылкайнарское, Алтынэмельское, Шункурское месторождения**, которые по прогнозным ресурсам могут быть отнесены к категории перспективных для использования в отраслях сельского хозяйства и расположены в выгодных для освоения горнотехнических и географо–экономических условиях вдоль железнодорожной линии и автомобильной трассы Алматы–Талдыкорган и Алматы—Хоргос. Краткая характеристика их приводится ниже.

Архарлыкское месторождение расположено в 3–3.5 км к юго-востоку от ж.-д. разъезда Малай-Сары и в 1–2 км западнее 125-го километра шоссе Алматы–Жаркент. Месторождение локализовано в вулканогенно-туфовой толще пород перми общей мощностью 1170 м. В литолого–стратиграфическом строении месторождения принимают участие карбоновые и пермские эффузивно–осадочные породы. Витрофиры, приурочены к верхней части разреза кызылкайнарской свиты (Pi), который (снизу вверх) представлен туфобрекчиями, лито — и кристаллокластическими туфами, витрофирами и витрофировыми породами, перекрытыми, примерно аналогичным подстилающему, туфогенным комплексом. Продуктивная толща, производное излияний центрального или трещинного типа имеет субширотное простирание с углами падения от 4–7 до 15–30°. В настоящее время она разобщена древней и современной гидрографической сетью на ряд участков. Протяженность отдельных пластов залежей витрофира от 300–500 до 2000–3500 м, при мощности от 1–2 до 10–13 м. Месторождение состоит из трех участков: Северного, Восточного и Нового.

Витрофиры представляют собой вулканические стекловидные породы смоляно–черного, реже зелено-ватого, коричневато-красного цвета. Минералого-петрографическое изучение шлифов показали, что порода имеет порфировую, участками перлито-вую структуры, флюидально-такситовой (пламеневидной) текстуры. Порфировые вкрапленники плагиоклаза (андезина) составляют 10–15 % объема. Стекло кислого (липаритового) или среднего (дацитового) состава, участками раскристаллизовано до сферолитовых структур. Коэффициент вспучивания витрофира 3.3. Пеностекло из витрофира имеет объемный вес 400–700 кг/м^3 с прочностью до 100 кг/см^2. Эти технологические параметры позволяют рассматривать их как аналогов типичного перлита. Геологические запасы витрофиров месторождения оцениваются в 15–20 000 тыс. т.

Алтын–Эмельское месторождение находится в Гвардейском районе Алматинской области, у подножия северо-западного склона хребта Алтын–Эмель, близ участка Сары-Озек- Панфилов строящейся автострады Западный Китай–Западная Европа .

Месторождение приурочено к нижнепермской осадочно-вулканогенной толще, сложенной песчаниками, туфопесчаниками, туфами, конгломератами, кварцевыми порфирами, витрофирами, туфобрекчиями, туффитами и другими породами. Все породы полого падают к юго-востоку (5–20°). Витрофировые породы залегают среди кристалло-литокластических туфов красно-бурой окраски и прослеживаются в полосе длиной более 6 км. Мощность пласта витрофиров колеблется от 0.1–1 м до 14 м, средняя 5 м. Витрофиры имеют черный, иногда коричневый цвет, пор-фировую структуру и раковистый излом. Основная масса породы со-стоит из вулканического стекла черного цвета, среди которой часты вкрапления полевых шпатов (15–20 % от всей породы). Испытания вспучиваемости сырья также показали его сродство с типичными перлитами. Мощность покрывающих витрофиры туфовых образований колеблется от 1–2 до 100 м. В связи с этим только часть площади, занятой витрофирами, может рассматриваться как перспективный для использования в отраслях агропромышленного комплекса объект с благоприятными для разработки условиями (участки с малой вскрышей). Геологические запасы витрофи-ровсоставляют 20–30 млн т.

Месторождение Малай-Сары расположено в 10–20 км севернее Архарлыкского месторождения, в хребте Малай-Сары. Поисками здесь выявлено четыре участка развития витрофировых пород (витрофиры, витрокластические туфы). Геологические условия сходны с Архарлыкским месторождением. Залежи витрофировых пород прослеживаются на 100-600 м при мощности пласта от 1 до 5 м. Ориентировочные геологические запасы сырья на каждом из участков от 2000 до 8000 тыс. т. Коэфициенты вспучиваемость сырья также близки к таковым перлитов.

Айгулское месторождение расположено в Гвардейском районе Алматинской области в 20 км юго-юго-восточнее ж.-д. ст. Сары-Озек. В строении месторождения принимает участие эффузивная толща, содержащая андезито-дацитовые и трахиандезитовые лавы, туфы и туффиты верхнекарбонового возраста. Вся толща прорвана некками экструзивных фельзитов нижнепермского возраста. Залежи витрофира, приуроченные к краевой части некка, с северо-востока дугообразно огибают последний и характеризуются крутым падением на юго-запад, в сторону центра некка. Мощность залежей витрофира от 2 до 40 м, в среднем 5–6 м. Протяженность отдельных витрофировых тел от 20–150 до 300–400 м. Породы лежачего бока витрофировых залежей сложены туфобрекчиями, висячего–флюидальными фельзитами. Контакты полезного ископаемого с первыми — резкие, со вто-рыми — постепенные, плавные.

Витрофиры этого месторождения имеют различную окраску: светло-серую, голубовато-серую, светло-зеленую, бутылочно-зеленую и черную. Изменения цвета постепенны, нередко наблюдаются в пределах небольшого расстояния. Порода состоит из стекла с хорошо выраженной флюидальной, участками перлитовой текстурой. Вкрапленники в стекле представлены в основном санидином, анортоклазом, реже кварцем и очень редко плагиоклазами и темноцветными минералами. Коэффициент вспучивания витрофиров 2.01–2.99, что также близки к перлитовым. Геологические запасы витрофиров около 7000 тыс. т.

Месторождение Карачокы. Расположено в Гвардейском районе Алматинской области, в горах Чулактау, в 7 км от поселка Карачокы. Дайка витрофира прорывает здесь эффузивно–туфовую толщу нижней перми. Мощность дайки 8 м, протяженность 200 м, падение на север под углом 86°. Витрофир черного цвета, порфировой структуры. Коэффициент вспучивания витрофира 3.5—4; гидравлическая активность 71.92 мг CaO на 1 г добавки. Ориентировочные запасы 13000 тыс. т.

Предварительными ревизионными исследованиями установлено, что изученные объекты относятся к эффузивно–вулканогенным образованиям покровно-лавового типа дацитового, реже и липаритового ряда. По содержанию H_2O от 1 до 6 %, по характеру коэффициента вспучиваемости изученные породы разделяются на три группы: низковспучивающиеся (коэффициент вспучивания менее 2.4; объемный вес витрозита больше 1 г/см^3), средневспучивающиеся (коэффициент вспучивания 2.4–3; объемный вес витрозита 1–0.8 г/см^3), высоковспучивающиеся (коэффициент вспучивания больше 3; объемный вес витрозита меньше 0.8 г/см^3), что также сближает их с перлитами разного качества и состава. Поэтому для их разбраковки по качественным параметрам рекомендуется в дальнейшем провести минералого-технологическое картирование каждого объекта. В заключение следует отметить, что значительное распространение и большие масштабы месторождений перлитоподобных вулканических стекол и витрофиров в Казахстане не только обеспечат потребность агроиндустрии республики в нетрадиционных видах агроминерального и ветеринарного сырья, но и способствовать развитию агробизнеса путем вывоза их на экспорт.

Шунгиты — уникальные по составу и структуре природные образования. Области применения шунгитовых материалов чрезвычайно широки и требуют постоянного изучения. В настоящее время

ВИМСом, НПК «Карбон–шунгит», ГИ Карельского научного центра РАН, ЛенНИИ ГИПРОХИМ, УкрНИИ, СПЕЦСТАЛЬ, МИС, ТОО «Шунгит», «Геммаэкоминал», «Казахстанские минералы» в Казахстане и других странах СНГ разработано множество комплексных, безотходных технологий, позволяющих использовать шунгиты в производстве медицинских и ветеринарных препаратов, фосфора, кремнийсодержа-щих сплавов (ферросилиция, силикомарганца), био- и экозащитных композиционных материалов, для получения специальных резин, пластмасс, противогарных красок, строительных материалов для очистки нефтесодержащих стоков, шунгитовых наполнителей в качестве заменителя кокса и кварцита, в производстве, парфюмерных и косметических препаратов, а также кормовых добавок сельскохозяйственных животных D 35D.

Совсем недавно шунгиты были обнаружены во многих районах Казахстана — в Му-годжарах, Улытау, Каратау, Западном Прибалхашье, Западной Калбе, Жонгарском Алатау, Кокшетауском районе, где образуют ряд крупных месторождений и перспективных проявлений.

Детально изученная нами шунгитоносная Текели–Коксуская черносланцевая зона располагается в Алматинской области [4], в пределах Жонгарского Алатау, охватывая площадь восточнее и южнее полиметаллического месторождения Текели. Простирание зоны субширотное, падение крутое, протяженность от рудника Текели до границы с КНР составляет 120 км при ширине от 3–5 до 10–15 км. Шунгитосодержащие толщи свит отличаются высокой углеродистостью, фосфатностью, накоплением значительных концентраций (ср. содержание) платины — 1 г/т, ванадия — 0.5 %, германия — 0.8 %, европия — 0.6 %, скандия — 0.5 %, цезия — 0.1 %, церия — 0.6 %. Это позволяет нам рассматривать их как комплексное природнолегированное платино–редкометалльно–шунгитовое сырье. Суммарные геологические запасы шунгитов в Текели-Коксуской зоне до глубины оценки 300 м составляют порядка 600 млн тонн. Шунгиты этого региона по результатам геотехнологических испытании оказались вполне пригодными для использования в качестве сорбентов для очистки питьевых вод, ряда пищевой продукции, добавок к кормам животных и птиц, изделий медицинского и ветеринарного, стройиндустрии аграрного, технического и экологического назначения. Месторождения шунгитов данного рудного района подготовлены к освоению и имеют большие возможности для использования в качестве экспортного сырья.

Цеолиты [5], как известно, образуются в результате разнообразных эндогенных и экзогенных процессов, и встречаются в ассоциации почти со всеми типами осадочных, вулканогенно-осадочных, вулканогенных и интрузивных пород. Генетически выделяют цеолиты кор выветривания, диагенетические, метаморфические, гидротермальные и постмагматические. Почти все известные в настоящее время промышленные концентрации природных цеолитов являются диагенетическими или низкотемпературными гидротермально-метасоматическими. Еще до открытия крупных месторождений этих минералов в ряде стран, включая бывший СССР и США, были построены предприятия по выращиванию синтетических цеолитов. Группа природных цеолитов объединяет около 40 минералов, которые представляют собой в основном, силикаты Na и Ca. В группе их синтетических аналогов более 100 разновидностей.

К промышленно-ценным относятся клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит, гейландит. Эти цеолиты обладают хорошо выраженными адсорбционными, каталитиче-скими, ионообменными, молекулярно-ситовыми свойствами. Для цеолитов весьма характерна способность быстро терять воду и вновь поглощать ее, без нарушения кристаллической решетки, т. е. к регенерации. Вместо воды обезвоженный цеолит может поглощать аммиак, ртуть, сероводород, различные масляные, токсичные, ядовитые и другие вещества. Кроме того, важной особенностью цеолитов является возможность целенаправленного изменения их свойств путем обработки растворами кислот, щелочей и солей.

Большое значение имеют цеолиты для сельского хозяйства: они применяются как подкормка, которая заметно повышает продуктивность и снижает заболеваемость скота и птицы, а также в качестве дезодорантов (поглотители газов с неприятным запахом) в животноводстве и рыбоводстве. Примесь цеолитов препятствует слеживаемости минеральных удобрений и предохраняет их от интенсивного выноса дождевыми и талыми водами. Цеолиты улучшают свойства почвы, способствуя сохранению в ней влаги.

В промышленности используют цеолитовые руды, в которых содержание цеолитов не ниже 30 %. Кроме цеолитов в них обычно содержатся монтмориллонит, обломки кварца, полевых шпатов, иногда кальцит, чешуйки биотита и обломки неизменного вулканического стекла и эффузивных пород. К настоящему времени месторождения цеолитов выявлены и осваиваются в 40 странах мира, наиболее крупные в США и Японии, а также в Исландии, Испании, Италии, Венгрии и др. В странах СНГ известно и разведано свыше 50-и месторождений цеолитов с разведанными запасами около 500 млн т. Рыночная стоимость цеолитовых руд колеблется от 50 до 100 долларов США за тонну и выше.

В Казахстане также имеется ряд крупных месторождений и перспективных проявлений цеолитов и совместно залегающих с ними бентонитов. К настоящему времени в различных регионах республи-

ки выявлены 4 месторождений цеолитового сырья, которые включены в госбаланс, 9 перспективных рудопроявлений, не состоящие в балансе. Из первых запасы учтены пока только по 2 месторождениям: Чанканайскому и Алтын–Эмельскому в Алматинской области. Первое из них Чанканайское, в рудах которого преобладает клиноптилолит (86 %) осваивается с 1996 года. Добыча руд ведется открытым способом, обогащение руд и извлечение цеолитового сырья — по безотходной экологически чистой технологии. Балансовые запасы цеолитовых руд этого месторождения по категориям $A+B+C_1+C_2$ составляют 44397.4 тыс. тонн, что позволяют отнести его к категории суперкрупных и крупнопромышленных.

Потенциальными потребителями цеолитовой продукции данного месторождения, кроме ветеринарии, являются: медицина, стройиндустрия, коммунальное хозяйство, химическая, горно–металлургическая, цементная и другие отрасли промышленности. Поэтому рациональное и комплексное освоение месторождений создаст реальные возможности применения этих ценных минералов в комбикормовом производстве и для развития ветеринарной медицины.

Казахстан богат ресурсами и других видов природных минералов и горных пород, широко используемых в ветеринарной медицине. В частности, на территории республики имеются неисчерпаемые запасы известковых и кремнистых пород, бентонитов, вермикулита, галита — более 6 триллионов тонн, йодобромных вод и рассолов. Это дает шанс республике, опираясь на опыт развитых стран, на базе имеющихся видов минерального сырья, создавать и развивать научные и лабораторные центры по ветеринарной минералотерапии, строить заводы по производству комбикормов, вывозить на экспорт эти минералы, как в виде сырья, так и в виде лекарственных форм, примексов и витаминно–минеральных смесей и развивать тем самим и агробизнес в отраслях агропромышленного комплекса. Реализация предлагаемых нами мер способствует успешному выполнению разрабатываемых Министерством сельского хозяйства РК инновационных программ по увеличению поголовья племенного скота и повышению качества мясной и молочной продукции путем создания экологически чистой кормовой базы и развития минералотерапии сельскохозяйственных животных. Желательно, чтобы все эти мероприятия выполнялись, прежде всего, при консультативной и технологической помощи предприятий стран содружества: России и Республики Беларусь, с которыми заключен таможенный и экономический союз.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение. // Геоматериалы для высоких технологии: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт. 2010. С. 7–8.

2. Перлит и вермикулит. М.: Госгеолтехиздат, 1962.

3. *Кулинич В. В., Сагунов В. Г., Бейсеев О. Б., Ведерников Н. Н.* Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник-монография (Том 1–3). Алматы, 2000.

4. *Бейсеев А. О., Штрауб А. А., Кривушина Л. Е.* Шунгиты Текели-Коксуской зоны и перпективы их использования для медицинских, технических и ювелирных целей. // Труды II Международной научно-практической конференции молодых ученых. Алматы: казнту, 2002. Ч. 2. С. 100–104.

5. *Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О., Шакирова Г. С.* Цеолиты Казахстана, их свойства, ресурсы и перспективы использования в производстве изделий многоцелевого назначения. // Вестник КазНТУ. № 6. 2007. С. 37–47.

Минералого-технологическая типизация ртутных руд месторождений различных типов

А. А. Богдасаров[1], М. А. Богдасаров[2]

[1] Белорусское географическое общество, Брест; *bogdasarov73@mail.ru*
[2] БрГУ имени А. С. Пушкина, Брест; *bogdasarov73@mail.ru*

Анализ обширного геологического и минералогического материала ртутных руд месторождений Южной Ферганы предусматривает выделение четырех групп рудных формаций: джаспероидной, лиственитовой, карбонатной и кварц-диккитовой [1, 2]. Для месторождений данных формаций характерно определенное геологическое строение, отношение оруденения к тектоническим структурам, изменения вмещающих пород, морфология рудных тел, вещественный и минеральный состав руд и вмещающих горных пород. Последние являются определяющими при выборе тех или иных схем переработки. Поэтому в основу минералого-технологической типизации ртутных руд взят способ технологической переработки минералогических типов руд среди выделенных рудных формаций и оценка возможностей извлечения помимо основного компонента — ртути, попутных компонентов — сурьмы, серебра, селена, галлия, флюорита, барита, кальцита и доломита. По этому принципу все минералогические типы промышленных руд месторождений различных групп рудных формаций расклассифицированы на четыре одноименные группы.

Первая группа руд (джаспероидная) самая разнообразная и сложная. Её особенностью является то, что среди комплексных и монометальных руд встречаются руды, не содержащие ртуть, но перерабатываемые совместно с ртутными рудами. Например, сурьмяно-мышьяково-флюоритовые или флюорит-кальцит-баритовые руды поступают на обогатительную фабрику совместно с ртутно-сурьмяно-флюоритовыми рудами (месторождение Хайдаркан), а сурьмяно-мышьяковые руды обжигаются в трубчатых печах одновременно с монометальными ртутными рудами (месторождение Чаувай). Это объясняется тем, что вести селективную добычу каждого типа руды практически невозможно, так как даже на одном участке месторождений возможны переходы одного типа руд в другой.

Вторая группа руд (лиственитовая) более благоприятная для ведения процесса переработки. Здесь кроме основного рудного минерала киновари, не содержится в больших количествах других минералов, затрудняющих процесс переработки руд (месторождения Чонкой, Мугол). К тому же руды месторождений лиственитового типа не содержат редких элементов и благородных металлов.

Третья группа руд (карбонатная), также как и первая, включает в себя монометальные и комплексные руды, но в отличие от первой группы, здесь все минералогические типы руд являются ртутными (месторождения Сымап, Биркcу), что положительно должно сказаться при их переработке.

Четвертая группа руд (кварц-дикктитовая) в данном районе все еще не имеет промышленного значения (месторождения Араван, Мык, Турук), поэтому перерабатывать их в будущем можно по аналогии с однотипными рудами месторождения Никитовка (Украина) в печах «кипящего слоя».

Подобная минералого-технологическая типизация ртутных руд позволяет классифицировать по способу технологической переработки минералогические типы руд месторождений различных формаций, по которым подсчитаны и утверждены запасы. Последнему, как известно, предшествует детальное изучение геологических особенностей месторождений, петрографии вмещающих пород, вещественного состава, минералогии и структурно-текстурных особенностей руд, геохимии и генезиса месторождений и т. д. Поэтому отнесение руд новых месторождений к той или иной группе промышленных типов руд позволит технологам не только предопределять технологические исследования, но и решать такие важные вопросы как правильное усреднение руд различных месторождений или участков, относящихся к единому типу и перерабатываемых по единой технологической схеме. Это особенно важно для обогатительных фабрик и металлургических заводов, перерабатывающих руды с различным составом руд и вмещающих горных пород, так как приведение поддержания технологического режима флотации и обжига в соответствии с характером перерабатываемых руд – основа успешной работы фабрики и завода в достижении высоких качественных показателей.

Литература

1. *Федорчук В. П.* Геология ртути. М.: Недра, 1983. С. 61–65.

2. *Богдасаров А.А.* Особенности минералого-технологической классификации ртутных руд // Теория и практика геолого-технологического моделирования рудных месторождений: тез. Всесоюз. семинара / Ин-т «Механобр». Л., 1990. С. 15–16.

Сорбционные материалы растительного происхождения как альтернатива минеральным сорбентам

О. В. Броварова[1], Л. С. Кочева[2,1], А. П. Карманов[3,1], И. И. Шуктомова[3], Н. Г.Рачкова[3]

[1] СыктГУ, Сыктывкар; *olbrov@mail.ru*
[2] ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *karko07@mail.ru*
[3] ИБ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *apk0948@yandex.ru*

Современной актуальной народнохозяйственной задачей является создание нового класса сорбентов токсичных металлов и радионуклидов, способных по основным характеристикам достойно конкурировать с промышленными сорбционными материалами (цеолиты, активные угли, анальцимсодержащие сорбенты и др.). Альтернативу сорбентам минерального происхождения могут составить продукты модификации растительных отходов деревообработки и сельского хозяйства. Такой подход позволяет, с одной стороны, более рационально использовать минеральное сырье, а с другой стороны, способствует решению ряда экологических проблем, в первую очередь, утилизации крупнотоннажных отходов или вторичных продуктов производств, связанных с переработкой растительного сырья.

В настоящее время предложено достаточно большое количество сорбентов токсичных металлов и радионуклидов, полученных из растительного полисахаридсодержащего сырья. Сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов могут быть получены на основе древесных опилок, позволяющие достичь 95.9–96.4 %-ной степени очистки стоков гальванических цехов и горно-обогатительных фабрик по железу и хрому [1] и по радионуклидам и ртути [2]; из полисахаридсодержащего сырья (свекловичный жом, солодовые ростки, пшеничные отруби, биомасса мицелиальных грибов *Trichoderma* или *Aspergillus*) [3]; из гидролизного лигнина, образующегося при переработке шелухи семян хлопчатника, которые показывают высокую сорбцию ионов свинца и цинка [4]; из модифицированного гидролизного лигнина — аминолигнина, который сорбирует более 90 % содержащихся в сточных водах ионов железа, меди, никеля, свинца, цинка и ~ 50 % ионов магния, хрома, кадмия [5], из фосфорилированного лигнина, проявляющего высокую сорбционную способность по отношению к ионам металлов (Fe^{3+}, Ni^{2+}, особенно Zr^{2+}) и фенолам [6], и ряд других.

Среди полисахаридсодержащих сорбентов, предназначенных для концентрирования и удаления тяжелых и радиоактивных металлов из водных сред, особого внимания заслуживает разработка целлюлозно-неорганических сорбентов на основе древесной целлюлозы и гидроксидных, сульфидных и ферроцианидсодержащих материалов. Наибольшую эффективность целлюлозно-неорганические сорбенты показали при радиохимическом анализе проб морской воды большого объема (район бухты Аларкон, Калифорнийский залив) на изотоп цезия Cs^{137} [7].

Недостатками большинства способов получения лигноцеллюлозных сорбентов являются низкий выход продукта и достаточно высокая его стоимость, определяемая технологией получения и дальнейшей переработки исходного сырья. Тем не менее, в настоящее время сохраняется положительная тенденция к созданию высокоэффективных сорбентов растительного происхождения.

Авторским коллективом исследован компонентный состав и физико-химические свойства ксилемы ряда травянистых растений семейства злаковых: пшеницы *Triticum sp.*, ржи *Secale sp.* и овса *Avena sativa*. На основании оценки сорбционной способности, удельной поверхности, емкости обмена и поглощения показано, что солома является перспективным сырьем для получения сорбционных материалов по очистке водных сред от загрязнений ионами различных металлов. Экспериментально доказано, что сорбционная способность растительной ткани может быть существенно повышена с помощью методов мягкой химической модификации кислотными или щелочными реагентами без разделения исходного сырья на составляющие биополимеры. Установлено, что сорбенты, полученные методом кислотного гидролиза, характеризуются повышенным количеством кислородсодержащих функциональных групп — COOH, $OH_{фен.}$, $OH_{алиф.}$ и имеют высокие показатели обменной емкости и сорбционной способности в отношении ионов Fe (III) и Cr (IV). Также разработан также новый метод химической модификации лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) с целью получения сорбентов, основанный на реакции карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой с предварительной сшивкой формальдегидом.

Обработку ЛЦМ проводили водным раствором формальдегида в присутствии щелочного катализатора. Температурно-временной режим обработки и количество формальдегида являются переменными параметрами, от выбора которых зависят свойства сшитой полимерной матрицы. Затем проводили этерификацию промежуточного продукта дозирован-

Показатели сорбции и десорбции (%) урана U^{238}, радия Ra^{226} и тория Th^{232} образцов сорбентов радионуклидов на основе соломы овса

Образец сорбента	Радионуклид	Степень сорбции	Степень десорбции	Степень фиксации
СР-О1	Th^{232}	95.0	21.2	51.3
СР-О1	U^{238}	68.5	14.2	70.3
СР-О1	Ra^{226}	100	10.0	99.6
СР-О2	Th^{232}	83.0	16.9	75.6
СР-О3	Th^{232}	72.0	63.7	36.3
СР-О7	Th^{232}	100	15.0	55.5
СР-О8	Th^{232}	100	11.6	88.4
СР-О8	Ra^{226}	100	0.3	99.5

ными количествами монохлоруксусной кислоты и гидроксида натрия при температуре не выше 65 °С, в результате чего в молекулы полисахаридов и лигнина вводятся карбоксиметильные группы. Полученные сорбенты обладают достаточно высокой сорбционной способностью в отношении Fe (III), Cr (IV), Cd (II) и Pb (II), не уступающей известным сорбентам. Сорбентам свойственна устойчивость к агрессивным средам и прочное удержание сорбированных ионов.

Также химическую модификацию ЛЦМ проводили путем обработки водным раствором, содержащим фосфорную кислоту и мочевину, с последующим фильтрованием и термической обработки при 140–160 °С. В условиях температурной обработки мочевина переходит в продукты термического распада: биурет, циануроновую кислоту в кето-форме и аммелид. Благодаря химическому взаимодействию мочевины с растительным сырьем могут создаваться трехмерные сшитые структуры, обеспечивающие формостабильность модифицированного материала. После проведенной модификации наблюдается увеличение содержания карбоксильных и алифатических гидроксильных групп в 1.5 раза, содержание фенольных гидроксильных групп уменьшается. Этот факт свидетельствует о том, что именно фенольные гидроксильные группы участвуют в образовании сшитой структуры. При модификации растительной ткани в составе конечного продукта появляются группы, характерные для двухосновного катионита, возрастают сорбционные характеристики, в частности, обменная емкость увеличивается в 4.5 раза. Сорбционная способность полученных образцов изучена на модельных растворах ионов железа, кадмия и хрома.

Как показали наши исследования, на основе соломы злаков могут быть получены высокоэффективные сорбенты естественных радионуклидов: урана, тория, радия для водных сред. В таблице приведены показатели сорбции и десорбции урана U^{238}, радия Ra^{226} и тория Th^{232} для некоторых образцов сорбентов радионуклидов на основе соломы овса (СР-О). Процесс десорбции проводили в три стадии путем последовательной обработки сорбента водой, водным раствором ацетата аммония и раствором HCl.

Сорбенты могут, как показывают исследования, обладать различной сорбционной способностью в отношении различных радионуклидов; так образец СР-О1 поглощает всего 68,5 % урана U^{238}, 95 % тория Th^{232} и 100 % радия Ra^{226}. Свойство селективности характерно для сорбентов, полученных кислотными способами. К числу универсальных сорбентов можно отнести материалы, полученные щелочными методами — СР-О4....СР-О8, которые сорбируют в данных условиях полностью все три радионуклида.

Таким образом, на основе недревесного растительного сырья (солома злаков) с использованием методов кислотного гидролиза, фосфорилирования, карбоксиметилирования с предварительной сшивкой формальдегидом получены лигноцеллюлозные сорбенты токсичных металлов (железо, хром, кадмий, свинец), по основным показателям не уступающие известным сорбентам. Получены эффективные, в том числе универсальные, сорбенты радионуклидов (уран, радий, торий) для водных сред, о чем свидетельствуют высокие показатели сорбции и прочное связывание радиоактивных изотопов U^{238}, Th^{232} и Ra^{226}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а).

Литература

1. *Кравцов Е. Е., Ноздрина Е. А., Суюнчалиева А. К.* Использование отходов и полупродуктов органического и минерального происхождения для очистки стоков // Тез. докл. научно-технич. конф. МГТУ. М.: Изд. МГТУ, 2000. С. 18–19.

2. Пат. 2079359 Россия. Способ получения сорбентов / *Б. А. Величко, Л. А. Шутова, А. А. Рыжакова и др.* Бюл. изобр., 1997. № 14.

3. Пат. 2062646 Россия. Способ получения сорбентов / *Б. А. Величко, Л. А. Шутова, Г. В. Абрамова.* Бюл. изобр., 1996. № 18.

4. *Далимова Г. Н., Штырлов П. Ю., Якубова М.Р.* Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Химия природн. соед., 1998. № 3. С. 362–365.

5. *Neiberte B., Zakis G., Ccipinite V., Grigiskis S.* Aminolignini ka aktivi smago metaiu joni sorbenti // Latuijas kimijas Zurnals, 2001. № 1. P. 68–70.

6. *Царев Н. И., Першина Л. А., Забелина А.В.* Модификация лигнина смешанными ангидридами алкилфосфористых и карбоновых кислот. 4. Возможности применения фосфатов гидролизного лигнина // Химия растительного сырья, 1998. № 1. С. 51–56.

7. *Ремез В. П.* Охрана окружающей среды от радиоактивных загрязнений на основе создания и применения целлюлозно-неорганических сорбентов: автореф. дис. ... докт. технич. наук. Екатеринбург, 1999. 48 с.

Получение керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 из продуктов карботермической переработки лейкоксена

П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс

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

Композиционные материалы на основе Ti_3SiC_2 сочетают в себе свойства, присущие металлическим сплавам и керамике. В частности, они обладают хорошей тепло- и электропроводностью, устойчивостью к коррозии, высокой прочностью и, таким образом, перспективны для использования в условиях ударных механических и термических воздействий. В последние десятилетия были разработаны различные методы их синтеза [1, 2]. Однако поиски инновационных подходов к решению проблемы промышленного получения подобных материалов по-прежнему сохраняют актуальность. Одно из важнейших направлений таких исследований — разработка научных основ использования недорогого доступного сырья. К таковому, в частности, может быть отнесён лейкоксен Ярегского месторождения. Ранее, при изучении карботермического восстановления лейкоксенового концентрата (ЛК) нами была показана возможность его использования для синтеза карбидных материалов, содержащих Ti_3SiC_2 [3]. Такие продукты высокотемпературной восстановительной переработки ЛК представляют собой слабо спеченные агрегаты, которые легко могут быть дезинтегрированы до порошкообразного состояния. Их фазовый состав включает Ti_3SiC_2 и TiC в количестве 66 об.% и 33 об.%, соответственно, а также небольшое количество Fe-, Al-, Zr-содержащих примесей, определяемых спектральными методами. Производство керамических материалов из композиции подобных тугоплавких соединений предполагает, как правило, введение спекающих добавок или применение методов горячего прессования, а

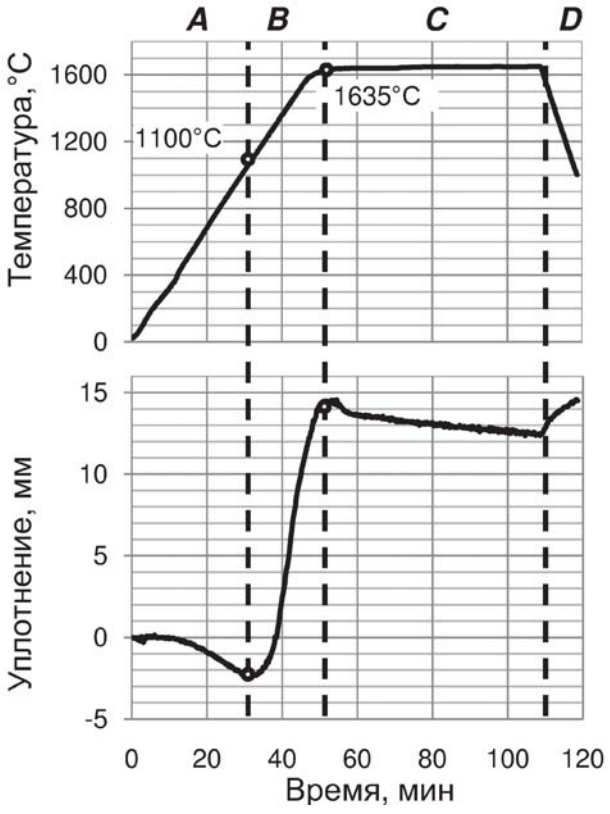


Рис. 1. Динамика уплотнения материала в ходе горячего прессования. *A:* удлинение оснастки в результате термического расширения; *B:* уплотнение образца; *C:* остаточное удлинение в результате прогрева удалённых элементов системы нагружения; *D:* сжимание оснастки при остывании

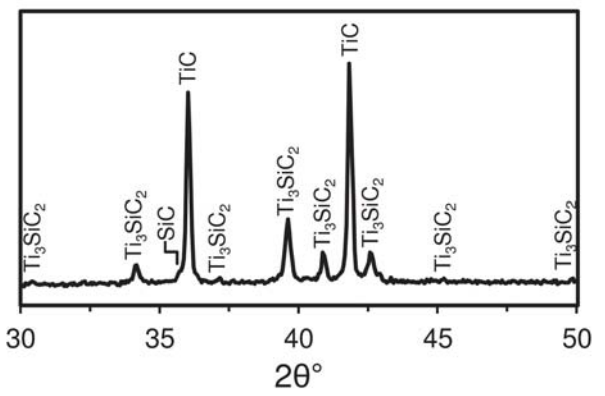


Рис. 2. Рентгенограмма материала, полученного путём горячего прессования продуктов карботермической переработки ЛК с добавлением 5 мас.% кремния

наилучшие результаты достигаются при сочетании этих подходов.

В настоящей работе плотная композиционная керамика получена нами путём одноосевого горячего прессования продуктов карботермической переработки ЛК с добавлением 5 мас. % кремния в качестве реакционной спекающей добавки. Операция горячего прессования проводилась в вакууме под нагрузкой 6.7 МПа с изотермической выдержкой 1 час при температуре 1640 °С.

На рис. 1 представлена динамика изменения размеров образца в ходе эксперимента. Установлено, что уплотнение материала начинается при температуре 1100 °С, и при последующем нагреве достигает максимальной величины в течение 20 минут.

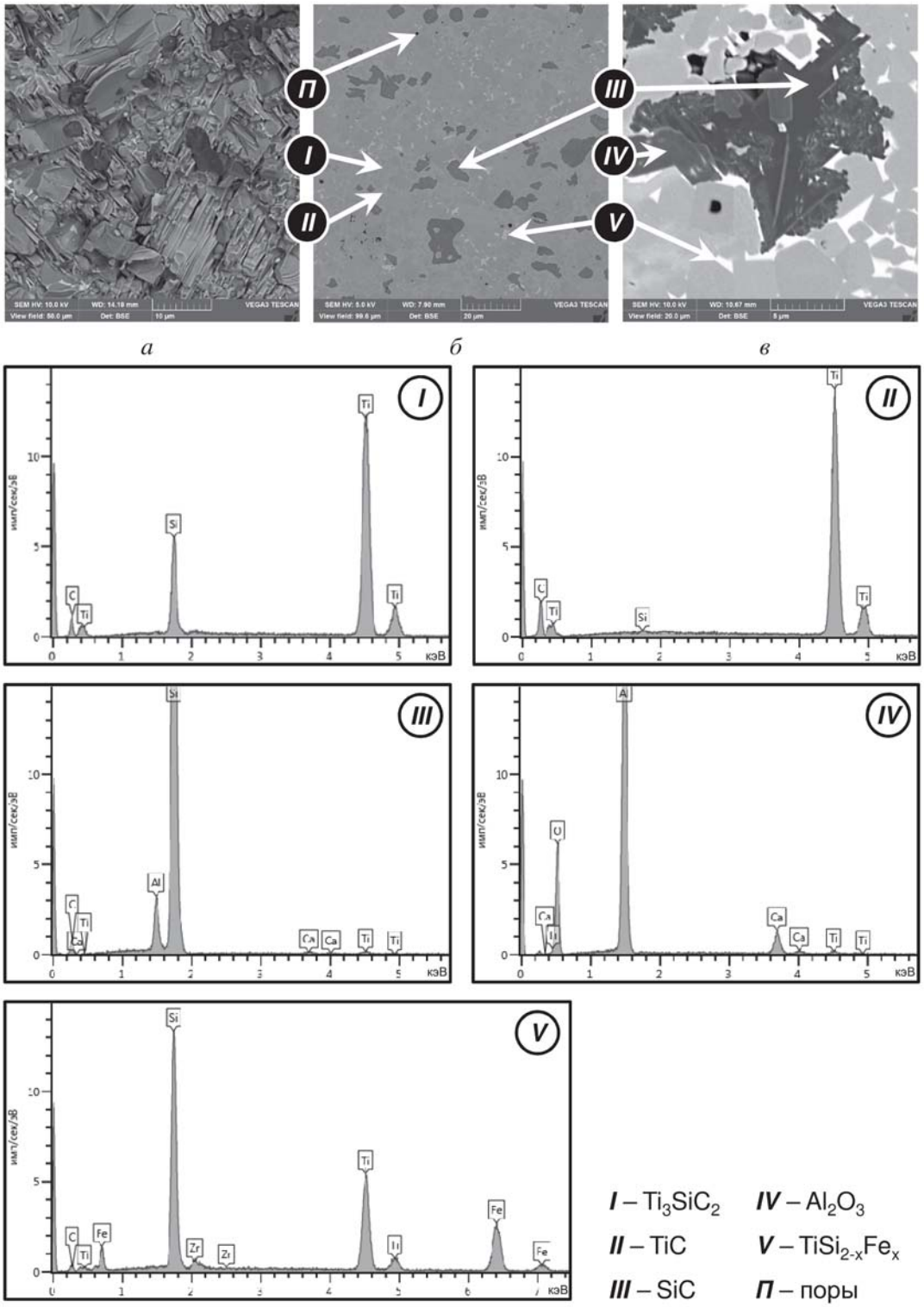


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности излома (*а*) и аншлифа (*б, в*) образца; энергодисперсионные спектры фаз

Взаимодействие кремния с основными компонентами исходной композиции описывается реакциями (1) и (2):

$$Ti_3SiC_2 + 7Si = 3TiSi_2 + 2SiC \quad (1)$$

$$3TiC + 2Si = Ti_3SiC_2 + SiC \quad (2)$$

Из результатов рентгенофазового анализа полученного материала (рис. 2) следует, что содержание Ti_3SiC_2 сохраняется на уровне 30 об.%. Основным компонентом фазового состава остается TiC, доля которого возрастает до 60 об. %. Заметным становится появление SiC в количестве 10 об. %. Электронно-микроскопические снимки поверхности излома и аншлифа образца, представленные на рисунках 3*а* и 3*б*, соответственно, указывают на достаточно равномерное распределение основных фаз. Примесные фазы проявляются в форме сплава $TiSi_{2-x}Fe_x$, а также включений Al_2O_3, локализованных в отдельных зёрнах SiC (рис. 3, *в*). Остаточная пористость материала не превышает 0.2 %, плотность равна 4.7 г/см^3. Прочность материала на изгиб — 390÷600 МПа, трещиностойкость (K_{IC}) — 5.6±0.2 МПа·м$^{1/2}$. Таким образом, по прочностным характеристикам материал сопоставим с керамическими композитами на основе Ti_3SiC_2, полученными с использованием химически чистых реагентов.

Результаты проведенного исследования доказывают возможность использования продуктов карботермической переработки лейкоксена для производства беспористых композиционных материалов с керамической матрицей на основе Ti_3SiC_2. Несмотря на наличие нежелательных примесей, такие композиты имеют достаточно высокие прочностные характеристики, позволяющие рекомендовать их для применения в качестве материалов конструкционного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00529-а).

Литература

1. *Sun Z. M.* Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // Int. Mater. Rev., 2011. V. 56, №3. P. 143–166.

2. *Zhang H. B., Bao Y. W., Zhou Y. C.* Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2, a review // J. Mater. Sci. Technol., 2009. V. 25, № 1. P. 1–38.

3. *Голдин Б. А., Рябков Ю. И., Истомин П. В., Грасс В. Э.* Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья (маложелезистые бокситы и лейкоксен). Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 216 с.

Минералогическое геоматериаловедение как основа рационального использования минерального сырья

О. Б. Котова

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

Минералы (продукты природных и техногенных процессов) в прикладной минералогии рассматриваются как геоматериалы, которые используются для решения конкретных технологических задач. Становление и развитие минералогического геоматериаловедения относят ко второй половине прошлого века и связывают с революционным развитием технологического прогресса (ядерные технологии, инструментальная база, наноиндустрия и т.д.) и возросшей потребностью современной цивилизации в минеральном сырье. Академик Н. П. Юшкин отмечал, что это направление о природе, свойствах, технологическом поведении, изменении и разрушении геоматериалов в процессе технического функционирования стало общепризнанным, имеет свои задачи и методы их решения, полностью отражает новые требования к исследованию минерала для успешного решения минерально-сырьевых проблем [2]. Только полный совместный учет природных и техногенных качеств открывает возможность рационального использования сырья и интенсивного ведения технических процессов [1], что составляет основную цель минералогического геоматериаловедения.

Важным критерием рационального использования минерального сырья является оценка его комплексности. Информация о технических и технологических свойствах геоматериала «хранится» в самом минерале на различных уровнях: молекулярном, атомарном, электронном, которые выражаются в различных свойствах (сорбционные морфоструктурные, электрические и др.). Опираясь на работы А. И. Гинзбурга, Д. П. Григорьева, В. И. Ревнивцева, академик Н. П. Юшкин отмечал, что технологическая оценка технического минерального сырья полностью основана на минералогических критериях и «тестово-прогнозном» подходе минералогических методов исследований (TEM, XAS, XRD, и т. д.) с целью выявления свойств конечного продукта [3].

Следует особо отметить разработку методов направленного изменения состава, структуры и свойств минералов путём различного рода воздействий (радиационного облучения, термического обжига, акустических и др. полей) с целью повы-

шения извлечения полезных компонентов при обогащении и сортности концентратов, а также улучшения их вскрытия при металлургическом переделе. Самым главным практическим приложением таких изысканий — вовлечение исходного некондиционного минерального сырья в технологические процессы. Можно привести в пример работы Б. А. Остащенко (одного из первых аспирантов академика Н. П. Юшкина) и его последователей в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. В 1985 была сформирована лаборатория физики и технологии минерального сырья, в которой в рамках тем НИР начались разработки проблем по обогащению тонкодисперсных видов минерального сырья (нефти, угля, Ti руд, индустриальных минералов, особо чистого кварца, извлечения алмазов и сверхтонкого Au, разнообразных отходов) [5]. Существенные успехи достигнуты в экспериментах по облагораживанию драгоценного и полудрагоценного сырья в результате гамма- и рентгеновского облучения, обжига, позволившие изменять окраску минералов в широком спектральном интервале. Эти работы были отмечены дипломами ВДНХа. Запатентованы способы изменения окраски агатов. Получены и другие патенты в области облагораживания минералов [4].

Вовлечение тонкодисперсных руд в технологические процессы привлекли внимание ученых к поверхностным явлениям в гетерогенных системах и их физико-химическим следствиям [6]. Исследования в этом направлении показали, что размерные факторы влияют на конституционные особенности и свойства минералов. Выявлена зависимость морфологии и свойств от размеров индивидов. Появился новый объект исследования в технологической минералогии — нанотехническое минеральное сырье.

При освоении геоматериалов техногенных образований, которые становятся новым видом сырья и составной частью экологической проблемы, достаточно широко используется наноструктурирование материалов как перспективный способ его модифицирования. Особый интерес представляет минералогия и кристаллохимия шлаков для понимания механизмов происхождения руды и P,T-условий технологических режимов. Например, золоотвалы. В настоящее время зола используется в строительной промышленности, в косметологии и т. д. Ведутся работы по синтезу цеолитов из золы [7].

Высокий уровень современных экспериментальных технологий дает возможность получить практически любой синтетический материал, но всегда актуален вопрос о приоритетности (целесообразности) использования природного минерального сырья или его синтетического аналога. Такие дискуссии давно идут, например, по отношению к цеолитам. Как правило, синтетическое сырье получают в результате использования дорогостоящих технологий и достаточно вредных химических реагентов. Природное сырье (анальцимсодержащие породы) при незначительном и недорогом модифицировании своих сорбционных свойств могут служить прекрасными фильтрами при очистке воды от разного рода загрязнений. Работы Института геологии в этом направлении отмечены наградами выставок инновационных разработок республиканского, уральского и российского уровней [8]. В тоже время некоторые синтетические аналоги природного минерального сырья превосходят по техническим показателям, например, оптический кварц. В этом случае ведутся работы по развитию и удешевлению технологий переработки.

Таким образом, успешное развитие промышленности, использующей геоматериалы, возможно только при наличии соответствующей ресурсной базы и высоких технологий ее освоения. Современные горноперерабатывающие производства в связи с истощением запасов богатых руд вынуждены вовлекать в переработку труднообогатимое, бедное минеральное сырье. С вступлением России в мировой рынок резко повысились требования, как к технологическим, так и к экологическим параметрам концентратов. Все это предполагает необходимость, во-первых, получения глубоких знаний о минералах, как о носителях необходимых химических элементов и полезных свойств, особенностей их реальной кристаллической структуры; во-вторых, разработки новых, наукоемких, экологически безопасных технологий, обеспечивающих эффективное комплексное извлечение ценных компонентов из руд и техногенных образований; в-третьих, понимания механизмов изменений параметров минералов под влиянием природных и техногенных воздействий; в-четвертых, получения готовой продукции, конкурентоспособной на мировом рынке; в-пятых, разработки новых подходов к проведению оценки качества минерального сырья [1—6].

Работа выполнена при финансовой поддержке программ РАН 12-М-35-2055, 12-Т-5-1022.

Литература

1. *Григорьев Д. П.* Соотношение технологической минералогии с сопредельными отраслями знания // Онтогения минералов и технологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1988. С. 11—15.

2. *Юшкин Н.П.* Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение, ресурсные и технологические проблемы // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 7—8.

3. *Юшкин Н. П.* Минералогические критерии технологической оценки природного (и техноген-

ного) сырья для получения искусственных минералов // Технологическая минералогия главнейших типов месторождений. Л.: Наука, 1987. С. 9—14.

4. Перспективные геотехнологии // Отв. редактор Н. П. Юшкин. Спб.: Наука, 2010. 376 с.

5. Обогащение тонкодисперсных руд. — Сыктывкар, 1992. 72 с. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук; вып. 80).

6. *Котова О. Б.* Адсорбофизические поля микро- и нанодисперсных систем // Наноминералогия. СПб.: Наука, 2005. С. 154–168.

7. *Шушков Д. А., Тропников Е. М.* Получение цеолитов из золы // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 20-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 214—217.

8. *Шушков Д. А., Котова О. Б., Наумко И. М., Бондар Р. А., Матвиишин З. Г.* Цеолиты: структура, свойства, генезис, применение (на примере клиноптилолитовых туфов Карпат и анальцимсодержащих пород Тимана) // Разведка и охрана недр, 2011. № 1. С. 27—34.

Кинетика и продукты ионного обмена мурманита и ломоносовита в растворах $AgNO_3$

И. С. Лыкова[1, 2], Н. В. Чуканов[2], А. И. Казаков[3], В. П. Тарасов[3], И. В. Пеков[1], Н. А. Червонная[3], В. О. Япаскурт[1]

[1] Московский университет, Геологический факультет, Москва
[2] Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва
[3] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Мурманит $Na_4Ti_4(Si_2O_7)_2O_4 \cdot 4H_2O$ и ломоносовит $Na_4Ti_4(Si_2O_7)_2O_4 \cdot 2Na_3PO_4$ — гетерофиллосиликаты серии бафертисита [1]. Основа их кристаллической структуры — трехслойные *HOH* пакеты, состоящие из центрального октаэдрического *O*-слоя, образованного плотноупакованными октаэдрами Ti и Na, и двух внешних гетерополиэдрических *H*-слоёв, состоящих из октаэдров Ti, восьмивершинников Na и диортогрупп Si_2O_7. В межпакетном пространстве ломоносовита располагаются Na^+ и PO_4^{3-}, мурманита — молекулы воды [2, 3].

Проведённые нами недавно эксперименты по ионному обмену мурманита с водными растворами солей различных металлов [4] выявили ярко выраженное сродство этого минерала к катионам Ag^+. Настоящая работа посвящена детальному исследованию процессов и продуктов взаимодействия мурманита и родственного ему ломоносовита с водными растворами $AgNO_3$.

Образцы мурманита для экспериментов отобраны нами из высокощелочного пегматита в карьере Северный, рудник Умбозеро, гора Аллуайв, Ловозерский массив, ломоносовита — из гигантского пегматитового тела в карьере на г. Коашва, Хибинский массив (оба — Кольский полуостров, Россия).

Опыты по ионному обмену при температуре 90 °С проводились в закрытых тефлоновых контейнерах. К 5–10 мг вещества (фракция 0.5–2 мм) добавляли по 10–15 мл 1Н и 0.01Н раствора $AgNO_3$. Для более высокотемпературных экспериментов (при 150 °С) использовались стеклянные ампулы.

Исходные минералы и продукты их выщелачивания изучены методами микрорентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии, монокристальной рентгенографии, спектроскопии ЯМР и калориметрии.

При 90 °С мурманит активно извлекает серебро из раствора, вытесняя натрий (рис. 1). Содержание Ag в продуктах ионного обмена составляет 3.2–3.7 атомов на формулу [а.ф., эмпирические формулы рассчитаны на 4(Si+Al)]. Натрий при этом выносится вплоть до полной замены его серебром. Количество поглощённого мурманитом серебра превышает количество изначально содержавшегося в минерале натрия на 0.3–0.7 а. ф.

Ломоносовит за 5 часов при 90 °С ионообменных свойств в отношении Ag не проявил. При повышении температуры опытов до 150 °С через 5 часов в продуктах опыта с ломоносовитом отмечается новая фаза с высоким содержанием Ag (до 5.2 а.ф.), развивающаяся по трещинам в исходном ломоносовите. Содержание Na составляет в этих участках 2.1–2.8 а.ф., P — 1.9 а.ф. За трое суток замещение охватывает 50–70 % объема зерен, содержание Ag местами достигает 9.3 а. ф. (58.8 % Ag_2O) при полном выносе Na. Содержание P остается прежним. Затем скорость обмена резко падает.

Ионный обмен мурманита и ломоносовита с Ag^+ сопровождается лишь незначительными изменениями в ИК-спектрах и параметрах элементарных ячеек, что свидетельствует о сохранении основного структурного мотива *HOH* в ходе реакции.

Установлено, что ионообменный процесс в мурманите протекает с выделением тепла. Полученные калориметрическим методом кинетические кривые в интервале температур 35–72 °С удовлет-

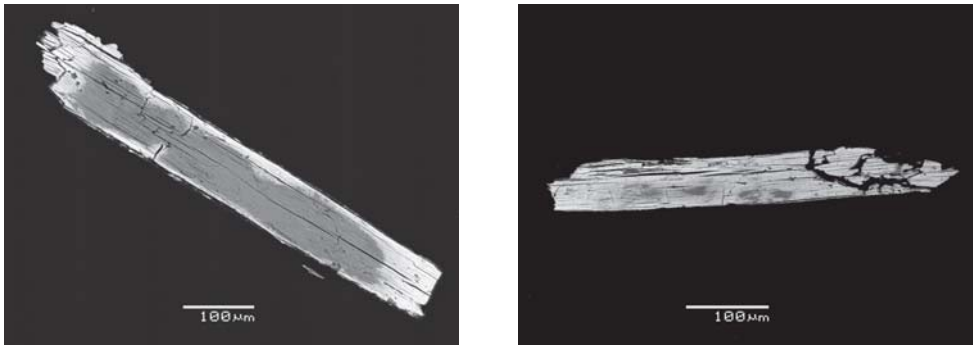


Рис. 1. Продукты взаимодействия мурманита с 0.01Н раствором $AgNO_3$ при 90 °С в течение а) 1 часа; б) 5 часов. Фотографии в отраженных электронах

ворительно описываются законом первого порядка вплоть до глубин превращения 70–80 %. Константы скорости первого порядка, определённые методами ЯМР и калориметрии ложатся на единую аррениусовскую зависимость (рис. 2), описываемую уравнением $k(ч^{-1})=10^{7.64\pm0.60}\exp[-(51.1\pm3.8)/RT]$. Средняя теплота ионного обмена в интервале температур 39.4–72 °С составляет 230 Дж/г, что соответствует 177 кДж на моль мурманита.

Относительно высокие значения энергии активации и тепловых эффектов свидетельствуют, что скорость ионного обмена лимитируется процессами в твердой фазе, скорее всего связыванием серебра в позициях кристаллической структуры. В пользу этой модели указывает и резкая фазовая граница между мурманитом и его Ag-замещенной формой (рис. 1), в случае диффузионного режима фронт замещения был бы размыт.

Механизм замещения до конца не ясен. На фотографиях в отраженных электронах (рис. 1) видно, что Ag-замещенная форма мурманита развивается преимущественно вдоль плоскости трехслойных пакетов в структуре мурманита, т. е. по направлению, совпадающему с ориентацией трещин спайности. Тут возможны несколько путей миграции серебра, наиболее вероятными из которых представляются миграция в

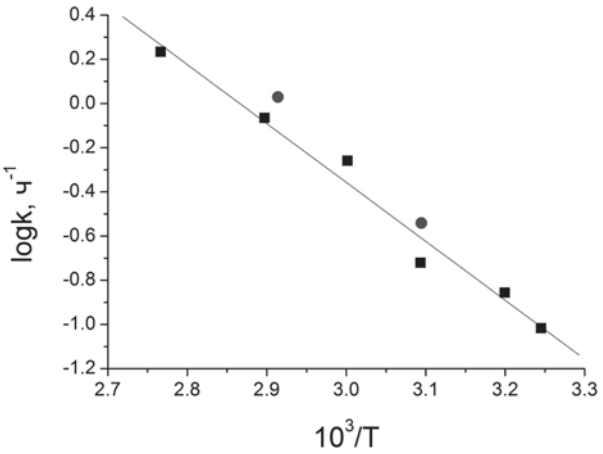


Рис. 2. Аррениусовская зависимость для константы скорости обмена Na^+ на Ag^+ в мурманите: ■ — по данным калориметрии; ● — по данным ЯМР

межпакетном пространстве и миграция вдоль колонок из связанных ребрами октаэдров натрия вытянутых вдоль оси *a* в октаэдрическом слое. Однако статистическое воспроизведение контура фронта замещения от зерна к зерну вне зависимости от ориентировки относительно осей *a* и *b* доказывает, что миграция серебра происходит во всех направлениях в плоскости трехслойных пакетов, поэтому мы остановились на миграции серебра в межпакетном пространстве. Атомы натрия, по-видимому, переходят в раствор мигрируя по относительно крупным полиэдрам в структуре мурманита, «протыкая» трехслойные пакеты. Картина осложняется образованием в приповерхностных частях зерен вакансий, связанных с выходом натрия в раствор. Они облегчают миграцию серебра в этих зонах и фронт замещения принимает вид, наблюдаемый в зернах после эксперимента.

Обмен в ломоносовите происходит в более жестких условиях по температуре и требует значительно больше времени. Это связано, по всей видимости, с различным заполнением межпакетного пространства: присутствие разнозаряженных ионов повышает устойчивость структуры ломоносовита по сравнению с мурманитом.

Как отмечалось выше, количество поглощённого мурманитом серебра превышает количество изначально содержавшегося в минерале натрия, однако основной структурный мотив *HOH* остается неизменным в ходе реакции. Можно предположить, что компенсация заряда при вхождении дополнительных катионов Ag^+ частично осуществляется за счёт выхода из минерала H_3O^+, или за счёт вхождения анионов OH^- вместо части молекул H_2O. Это подтверждается данными ИКС: в результате реакции с вхождением Ag^+ происходит сдвиг максимума полосы Si-O-валентных колебаний от 932 к 914 $см^{-1}$, что указывает на возможную депротонизацию силанольных групп SiOH в результате образования ионной связи SiO···Ag [5]. Кроме того, в ИК-спектре Ag-замещённого мурманита более, чем у исходного образца, выражено плечо при 3530 $см^{-1}$, относящееся к OH-группам.

В упрощенном виде реакцию можно представить как

$(Na_{3.0}Ca_{0.5}\square_{0.5})(Ti,Nb,Mn,Fe)_{3.7\text{-}4}(H_xSi_2O_7)_2O_4\cdot 4H_2O + +3Ag^+ + 0.5H_2O \rightarrow$
$(Ag_{3.0}Ca_{0.5}Na_{0.5})(Ti,Nb,Mn,Fe)_{3.7\text{-}4}(Si_2O_7)_2O_4\cdot(H_2O_{3.5+2x}OH_{0.5-2x}) + 2.5Na^+ + 0.5H_3O^+$

Аналогичную реакцию можно записать для ломоносовита:

$(Na_{9.3}Ca_{0.5}\square_{0.2})_{y10}(Ti,Nb,Mn)_{3.9\text{-}4}(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_4 + 8.2Ag^+ + xH_2O \rightarrow$
$(Ag_{8.2}Na_{1.2}Ca_{0.3})_{y9.7}(Ti,Nb,Mn)_{3.9\text{-}4}(Si_2O_7)_2(PO_4)_{1.9}O_4\cdot xH_2O + (7.8+0.3)Na^+ + 0.2Ca^{2+} + 0.1PO_4^{3-}$

В этой упрощенной реакции отражены два процесса, протекающие в твердой фазе:

— замещение Na^+ (и Ca^{2+}) на Ag^+ согласно схеме $7.8Na^+ + 0.2Ca^{2+} + 0.2\square \rightarrow 8.2Ag^+$;

— замещение Na^+ и PO_4^{3-} из межпакетного пространства на H_2O согласно схеме $0.3Na^+ + 0.1PO_4^{3-} \rightarrow xH_2O$. Присутствие H_2O в продукте реакции подтверждается данными ИКС.

Сильное сродство мурманита и ломоносовита к серебру вызвано близостью ионных потенциалов Картледжа Na^+ и Ag^+. В природе примесь серебра в этих минералах не фиксировалась, что вызвано, вероятно, принципиально разным поведением Na и Ag в геохимических процессах.

Полученные результаты показывают, что мурманит и ломоносовит могут рассматриваться как потенциально новое минеральное сырьё — высокоселективные сорбенты Ag, или как структурно-химические модели и возможные прототипы Ag-селективных синтетических микропористых материалов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-05-12001-офи-м-2011, 12-05-31212-мол_а и 12-05-90831-мол_рф_нр.

Литература

1. *Ferraris G., Gula A.* Polysomatic Aspects of Microporous Minerals — Heterophyllosilicates, Palysepioles and Rhodesite-Related Structures // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. Vol. 57. P. 69–104.

2. *Белов Н. В., Гаврилова Г. С., Соловьева Л. П., Халилов А. Д.* Уточненная структура ломоносовита // ДАН СССР. 1977. Т. 235, № 5. С. 1064–1067.

3. *Халилов А. Д.* Уточнение кристаллической структуры мурманита и новые данные о его кристаллохимических особенностях // Минер. журн. 1989. Т. 11. № 5. С. 19–27.

4. *Лыкова И. С., Чуканов Н. В., Тарасов В. П., Пеков И. В., Япаскурт В. О.* Ионообменные свойства мурманита $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2\cdot 2H_2O$ // Химическая физика. 2013 (в печати)

5. *Чуканов Н. В., Пеков И. В.* Инфракрасная спектроскопия кислых солей. I. Минералы класса силикатов // Записки РМО. 2012. Т. 141. Вып. 3. С. 129–143.

Изучение структурных примесей в особо чистых разностях кварца методом ЭПР

В. П. Лютоев

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

Основу ресурсного потенциала кварца в России для производства особо чистых кварцевых концентратов (ОЧК), стратегического сырья для высоких технологий, составляют месторождения и проявления гранулированного и прозрачного жильного кварца Уральской, Прибайкальской и Карело-Кольской кварценосных провинций [2]. Около 90 % ресурсного потенциала приходится на Уральскую кварценосную провинцию, подразделяемую на Приполярноуральскую и Южноуральскую субпровинции с примерно равными запасами плавочного кварца, но сильно различающимися по генетическим и технологическим характеристикам сырья, промышленно-экономическому и логистическому потенциалу. Кварцевые месторождения Приполярноуральской субпровинции в основном относятся к первично кристаллизованному кварцево-жильному типу с большим содержанием прозрачного кварца и горного хрусталя, которые характеризуются относительно низкими содержаниями примесей (16–90 ppm), но высоким содержанием высокотемпературного флюидной фазы (до 200 ppm) [2]. Регион сильно удален и практически оторван от промышленных центров. В Южноуральской субпровинции преимущественно развит кварц силектитового типа и метаморфизованные кварцево-жильные тела. Промышленное значение имеет прозрачный кварц первично кристаллизованного жильного типа с суммарным содержанием примесей не более 25 ppm и высокотемпературной флюидной фазы до 20 ppm. Повышенной структурной чистотой при высоком содержании посторонних минеральных включений характеризуется ряд крупных объектов с тонкозернистой гранулобластной структурой (уфалейский тип). Разрабатываемые месторождения кварца в регионе находятся в непосредственной близости с крупнейшим в России кварцевым горнообогатительным комбинатом ОАО «Кыштымский ГОК». Кварцевые объекты Прибайкальской и Карело-Кольской кварценосных провинций пока не пригодны для получения концентратов ОЧК [2].

Качественные концентраты ОЧК сейчас производятся из силекситового кварца уфалейского типа Кыштымской группы месторождений на Южном Урале, хотя постоянно предпринимаются попытки внедрения в разработку новых сортов высококачественного кварцевого сырья, например, продуктов гидротермально-метасоматической проработки кварцитов (Восточные Саяны, Бурятия). Другим направлением расширения производственной базы ОЧК является разработка новых методов очистки кварца, вовлекающая новые технологии высокоэнергетического воздействия на кварц. Новые технологии обогащения претендуют на сверхвысокую глубину рафинирования сырья, в том числе и на его освобождение от структурных примесей, что, несомненно, требует развития объективных методов прямого количественного контроля движения примесей в структурных позициях решетки кварца.

Рядом специализированных организаций (ФГУП «Центркварц», ОАО «Полярный кварц», ОАО «Кыштымский ГОК» и др.) проводятся работы по изучению и апробации плазменной и плазмохимической обработке кварцевой крупки [1]. Глубокое обогащение кварца производится с использованием отработанных классических методов очистки кварца от минеральных и газово-жидких включений, а на финишной стадии мелкодисперстные кварцевые частицы пропускаются через высокотемпературную аргоновую плазменную струю с температурой около 10000 K, и за время пролета 1–10 мс нагреваясь до 400–1200 K дополнительно освобождаются от минеральных и элементных примесей. В ходе испытаний показано, что коэффициент обогащения по разным примесям находится в диапазоне 1.5–4, а по таким трудно удаляемым примесям, как Al, Ti, Li, он составляет 1.1–2.0 [1]. Последние являются наиболее важными структурными элементами примесями в решетке кварца, лимитирующими предел обогащения кварца без его перекристаллизации.

Для оценки чистоты кварца используется спектрохимический анализ, в последнее время в вариантах МС ИСП или ОС ИСП, не разделяющий примеси по структурному состоянию. Селективную информацию о структурных состояниях и концентрациях элементов примесей Al, Ti, Ge, Fe, Li, Na, H можно получить с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод позволяет определять примесные центры с концентрацией менее 1 ppm, однако регистрируются не сами элементы-примеси, а связанные с ними электронно-дырочные центры, поэтому возникают сложности с оценкой степени вовлечения структурной примеси в ЭПР-активные, то есть парамагнитные, состояния. Методики оценки концентраций примесных центров включают радиационно-термическую активацию кварца, параметры которой специально подбираются для получения корректных значений абсолютных концентраций примесных центров [3]. В идеале необходимо детальное изучение отклика системы примесных дефектов на радиационно-термическую активацию парамагнитных состояний в изучаемой пробе кварца. На практике ограничиваются отработкой методики на отдельных пробах, представляющих отдельные кварцевые объекты и их однотипные фрагменты.

В этом ключе нами методом ЭПР изучен исходный кварц и продукты его глубокого обогащения, выполненного во ФГУП «Центркварц», представляющие более двух десятков месторождений и проявлений гранулированного, прозрачного жильного и молочно-белого кварца Южного и Среднего Урала и кварцитов Бурятии [3, 5]. В нашем распоряжении имеется также большой объем выполненных ЭПР-определений необработанных и лабораторно очищенных проб жильного кварца из месторождений Приполярного Урала и Южного Урала, Кольского полуострова, терригенного кварца из различных отложений Республики Коми [4]. Проанализированы также единичные пробы кварца месторождений Приполярного Урала и Карелии и продукты его обогащения, выполненные во ФГУП «ЦНИИгеолнеруд».

Спектры ЭПР изучались на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) на порошковых препаратах в режимах, оптимальных для выявления минимальных количеств Ge-центров, Al- и Ti-центров. Установлено, что в качестве меры концентрации структурного Al, главного примесного элемента в решетке кварца, можно использовать определения концентраций парамагнитных $[AlO_4]^0$-центров в пробах, подвергнутых отжигу при 1450 °C и облученных дозой 30 Мрад, а для примесей Ge и Ti — результаты измерения концентраций соответствующих парамагнитных центров в образцах, прогретых при 550 °C и облученных дозой 0.5 Мрад.

Сопоставление данных ЭПР по концентрациям структурных примесей с их валовыми спектральными определениями, полученными методом ИСП-спектрометрии (ФГУП ЦНИИГРИ, Москва), произведено на примере ряда кварцевых объектов Южноуральской субпровинции, опробованных ФГУП «Центркварц» и прошедших различные варианты рафинирования. На рис. 1 приведены диаграммы распределения концентраций структурных примесей Al по данным ЭПР и ИСП-определений для ряда детально опробованных жильных тел. В пределах каждого из изученных объектов корреляция между данными ЭПР и ИСП-спектрометрии отсутствует и является очень слабой для всей выборки. Отклонение фигуративных точек от линии соответствия данных двух методов идет в сторону высоких валовых концентраций Al. Причиной этого, скорее всего, является недостаточно высокая степень очист-

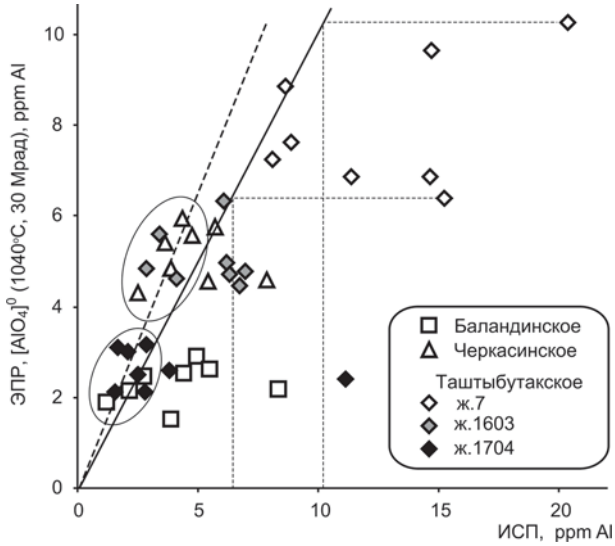


Рис. 1. Соотношение между концентрациями примесей алюминия, определенным по данным ИСП и ЭПР. Сплошная прямая соответствует равным ЭПР и ИСП концентрациям. Пунктирная наклонная прямая — линия скорректированной ЭПР-концентрации, полученная регрессией совокупности данных, очерченных эллипсом

ки проб от посторонних фазовых примесей. Области наименьших спектральных концентраций для каждого из объектов хорошо соотносятся с данными ЭПР. Соответствующий диапазон ЭПР-концентраций дает предел обогащения кварца объекта от посторонних фазовых примесей.

На рис. 2 показано распределение валовых (ИСП) концентраций примеси Al в пробе и ее структурной части, определенной методом ЭПР для ши-

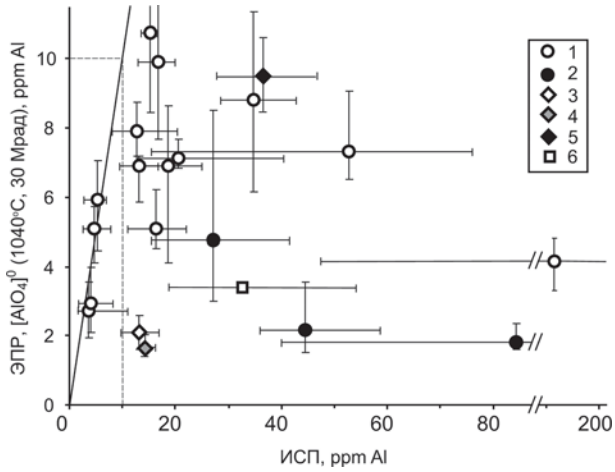


Рис. 2. Соотношение между концентрациями примесей алюминия, определенным ИСП и ЭПР в концентратах ОЧК из кварца гранулированных жил (1 — Челябинская обл., 2 — Свердловская обл.); молочно-белых и прозрачных жил (3 — Челябинская обл., 4 — Башкирия, 5 — Оренбуржская обл.); гидротермально-метасоматически измененных кварцитов (6 — Башкирия). Маркер — среднее значение для кварца месторождения или жильного тела, крест — диапазоны варьирования

рокого круга кварцевожильных объектов Южноуральской субпровинции. Практически во всех случаях ЭПР выявляет более низкие концентрации, и они оказываются значительно более однородными для разных проб с одного объекта, нежели данные валовому содержанию в них алюминия. Сопоставимые по величине концентрации структурного и валового алюминия получены лишь для рафинированного кварца из некоторых гранулированных жил.

При лабораторном обогащении проб кварца, в ходе промышленного получения концентрата и в новых инновационных методах обогащения кварца достигается высокая степень удаления минеральных и газово-жидких включений. В этих процессах также может происходить частичное удаление растворенных в решетке кварца примесных элементов, например, за счет химического вытравливания выходящих на поверхность дефектных участков зерен, или стрессовых температурных перепадов при плазмохимической обработке. Эффективность удаления структурных примесей можно оценить методом ЭПР.

Изменение концентраций структурных примесных центров по данным ЭПР в исходном кварце, после его лабораторного обогащения традиционными методами и после полного комплекса промышленного обогащения проб по стандартной схеме (пром. концентрат) демонстрирует рис. 3. Содержание алюминиевых центров после лабораторного или промышленного обогащения проб разнотипного кварца понижается в среднем всего на 10 %. Для Ti-центров картина не такая однозначная. После лабораторного обогащения их содержание по данным ЭПР снижается, а после промышленной очистки — наоборот, немного повышается. Примеси германия, в отличие от Al и Ti, полностью наследуются обогащенным кварцем.

Влияние на содержания структурных примесей плазмохимической финишной обработки отражено на диаграмме рис. 4. ЭПР-определения примесей на разных стадиях обогащения кварца однозначно показывают, что и в этих процессах, содержание структурных примесей остается величиной постоянной. На их содержание практически не оказывают влияние различные операции обогащения, включая финишную плазмохимическую обработку.

Таким образом, выявляемые ЭПР-спектроскопией, концентрации структурных примесных центров могут служить мерой предела обогащения кварцевых концентратов и прогнозирования предела их финишного качества. На рис. 5 представлено распределение концентраций сквозных примесных центров – Al и Ge по данным ЭПР в кварце различных типов месторождений России, апробируемых как сырье для концентратов ОЧК, и эксплуатируемых месторождений особо чистого кварца силекситов на Южном Урале (Кыштымское и Кузнечихин-

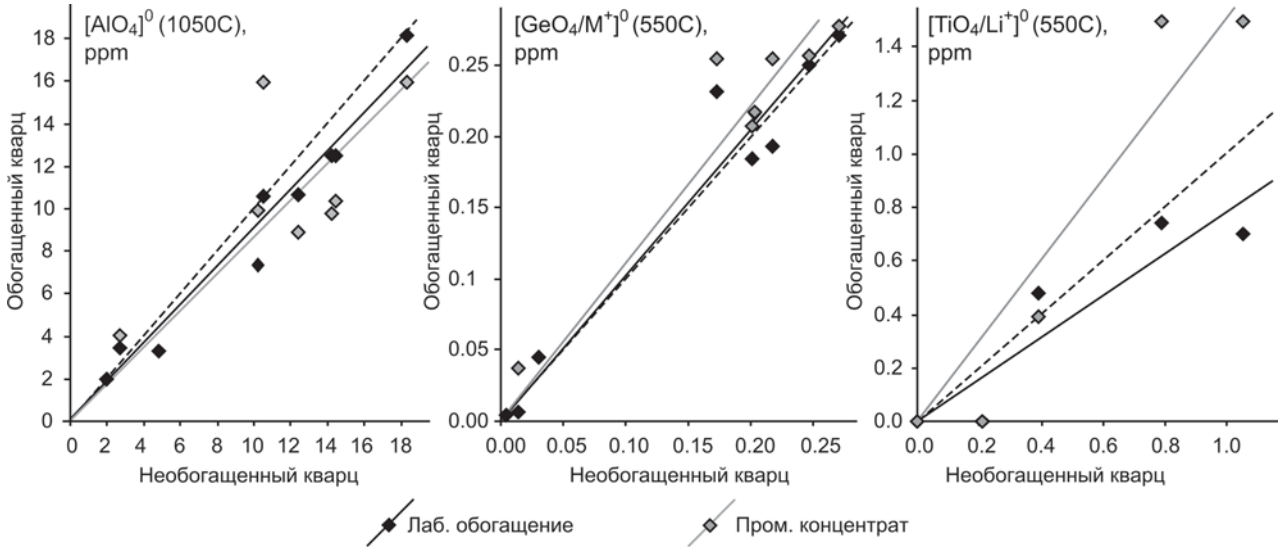


Рис. 3. Зависимости между концентрациями примесных центров в исходном необогащенном кварце и в обогащенных пробах. Пунктирная линия на диаграммах соответствует равным содержаниям примесных центров в исходном и обогащенном кварце

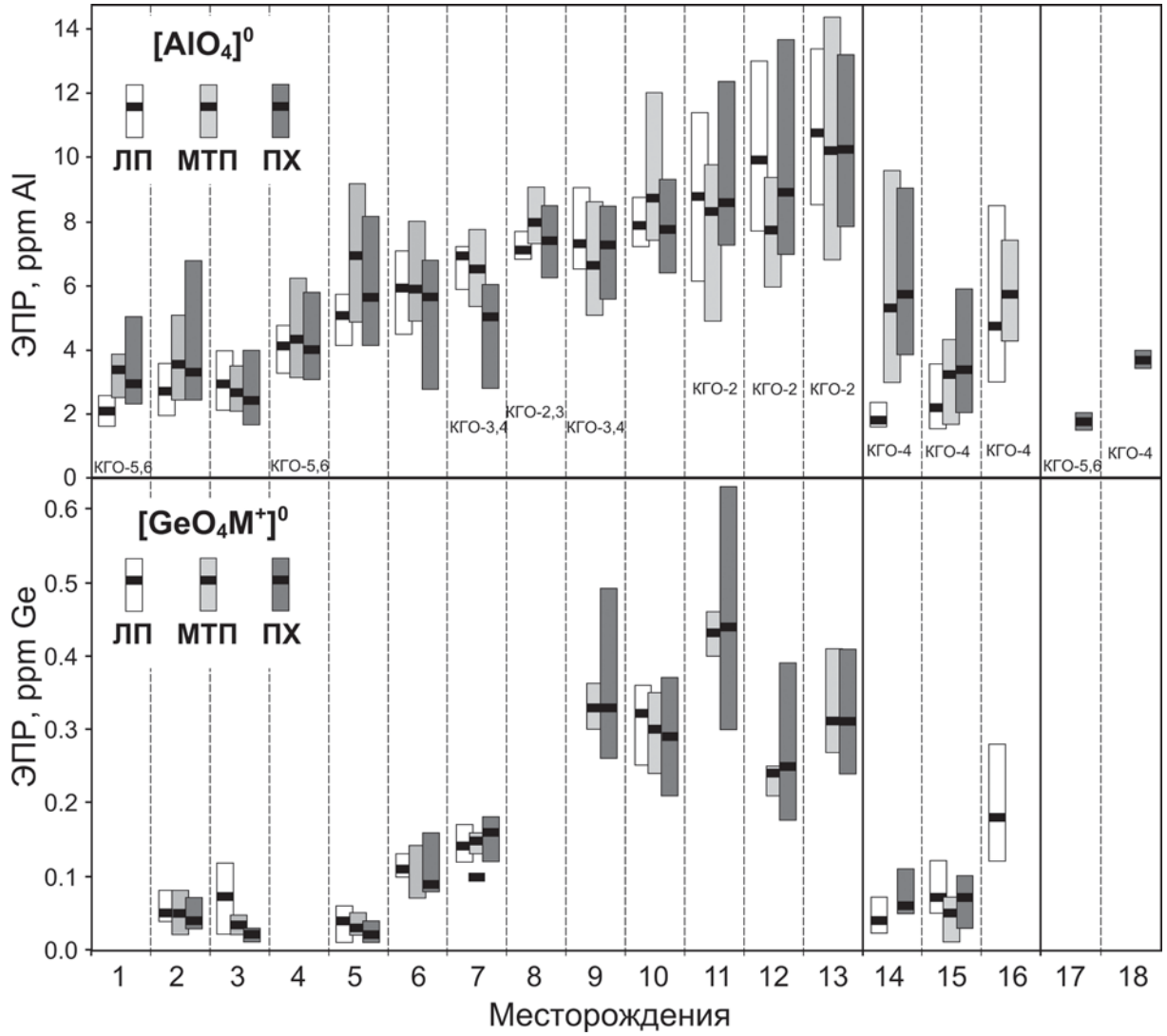


Рис. 4. Средние значения и диапазоны варьирования примесных центров Al и Ge в концентратах ОЧК (ЛП), пробах традиционной схемы обогащения (МТП) и дальнейшей плазмохимической обработки (ПХ). Месторождения прозрачного, молочно-белого (1, 17), гранулированного (2–16) жильного кварца, суперкварцита (18) Челябинской (1–13), Свердловской областей (14–16) и Бурятии (17, 18)

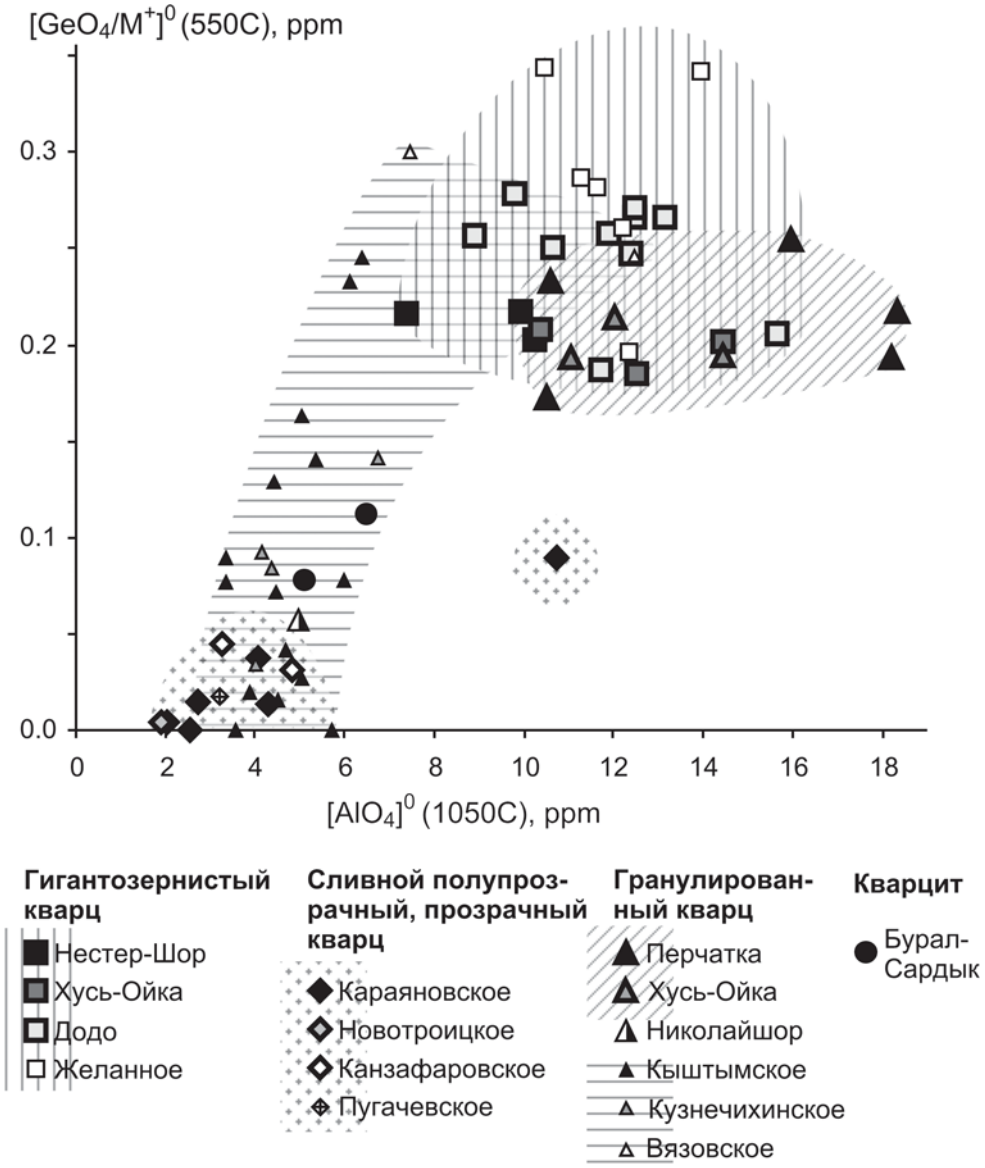


Рис. 5. Специализация кварца различных объектов по концентрациям структурных примесей алюминия и германия

ское месторождения). Наименьшие содержания структурных примесей в минерале характерно для группы месторождений полупрозрачного сливного кварца (Al 2.0–4.9 ppm, Ge 0–0.04 ppm, Ti — 0 ppm). По данному параметру они соответствуют наиболее чистым разностям гранулированного кварца промышленных месторождений Кыштымской группы. Аналогичный кварц встречается в гранулированных жилах на Приполярном Урале (Николайшор). К очень чистому в отношении структурных примесей относится прозрачный и молочно-белый кварц некоторых месторождений Среднего Урала. По сравнению с ним основной поставщик сырья категории «ОЧК», жила 175 на Кыштымском месторождении, характеризуется немного большими содержаниями структурных примесей в кварце (около 4.4 ppm Al и 0.14 ppm Ge). Другие апробированные объекты как гигантозернистого, так и гранулированного кварца имеют повышенные содержания структурных примесей, соответствующих их значениям в кварце промышленных жил месторождения Желанное на Приполярном Урале.

Сопоставление концентрационных полей примесей в кварце испытуемых проявлений с таковым для промышленного эталонного кварца позволяет выделить новые генетические типы кварца, потенциально перспективные на получение ОЧК концентратов. К таковым можно отнести жильный золоторудный кварц месторождения Майское на Кольском полуострове, терригенный галечный кварц продуктивного пласта месторождения Ичеть-Ю на участке Сидоровский (рис. 6). Ясно, что при этом учтен всего один параметр — концентрация структурных примесей и проигнорированы другие важные технолого-экономические характеристики качества сырья.

В координатах концентраций структурных примесей по данным ЭПР может быть проведена детальная дифференциация разрабатываемых проявлений кварца. На рис. 7 дана классификация по структурным примесям различных жильных тел

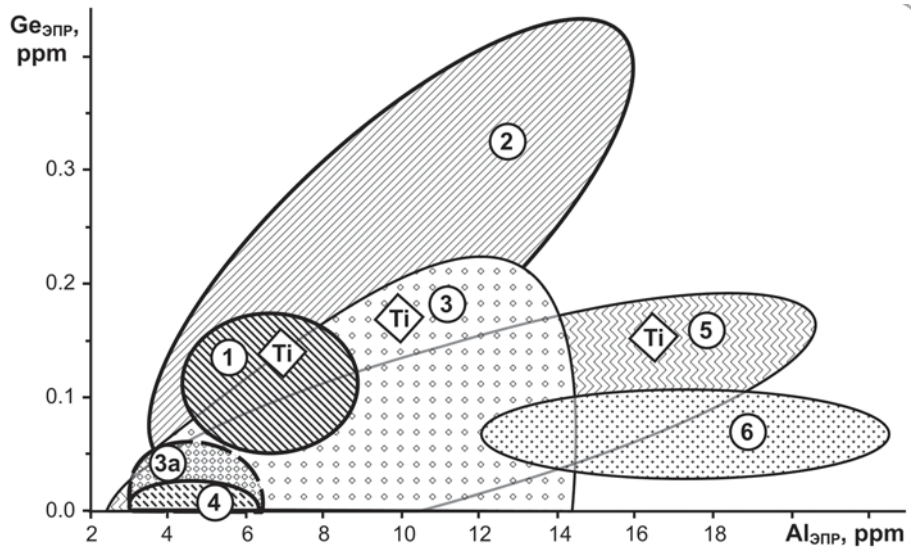


Рис. 6. Концентрационные поля структурных примесей Al и Ge в кварце различных объектов: 1 — Кузнечихинское месторождение; 2 — Приполярный Урал; 3 — палеороссыпь Ичеть-Ю (3а — участок Сидоровский); 4 — золоторудный кварц, м-е Майское, Кольский п-ов; 5 — пегматиты, Кольский п-ов; 6 — стекольные пески, Республика Коми. Ti — наличие в кварце структурных примесей титана. $Al_{ЭПР}$ измерено после прокалки проб при 1040 °С и облучения дозой 30 Мрад, $Ge_{ЭПР}$ — прокалка при 550 °С и облучение дозой 0.5 Мрад

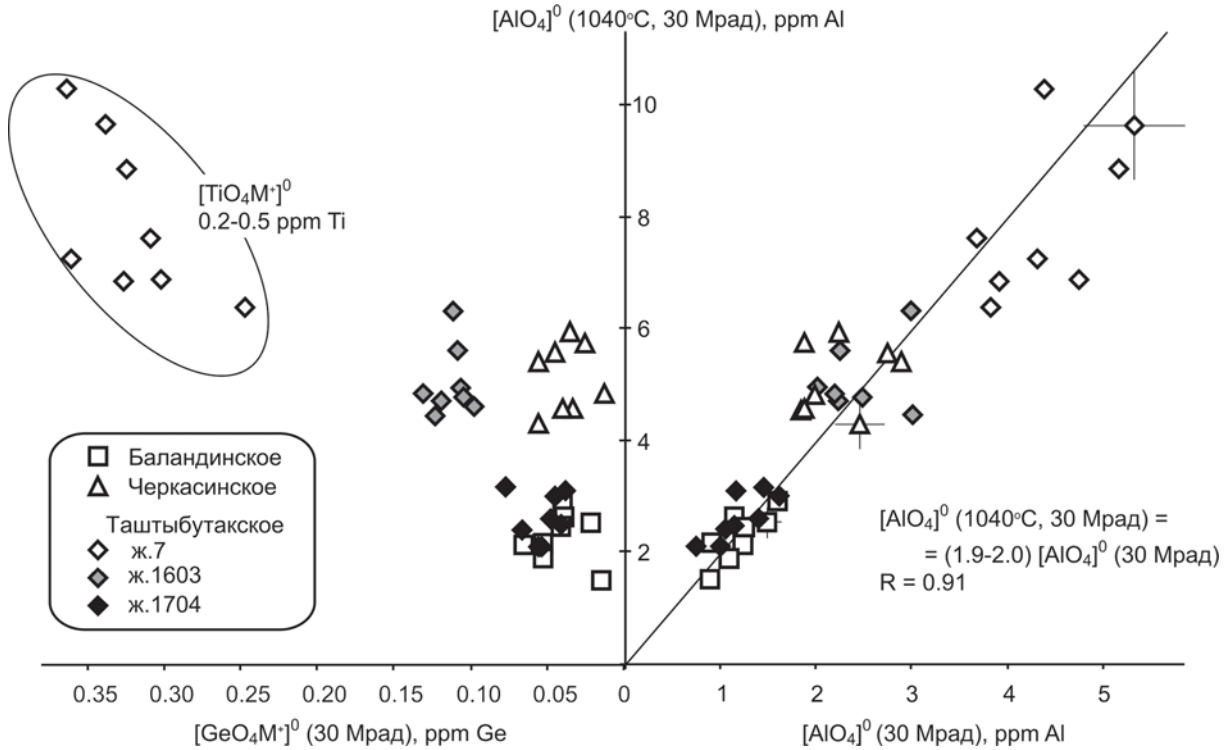


Рис. 7. Дифференциация жильного кварца южноуральских месторождений по содержаниям парамагнитных Al-, Ge- и Ti-центров

трех южноуральских месторождений кварца. Наиболее высокие концентрации примесных центров характерны для кварца жилы 7 Тыштыбутакского месторождения. Концентрация структурных примесей алюминия в нем нами оценивается в 6–10 ppm при валовом содержании примеси в концентрате ОЧК 8–20 ppm. Средние значения концентраций основной структурной примеси – алюминия – присущи кварцу жилы 1603 этого же месторождения и кварцу Черкасинского месторождения. В этом случае в процессе обогащения достигается полное удаление неструктурных форм примеси алюминия, а концентрации растворенной в решетке минерала примеси лежат в диапазоне 2.5–7.8 ppm. Кварц Черкасинского месторождения при этом имеет пониженные концентрации германия. Наиболее структурно чистым является кварц Баландинского месторождения и жилы 1704 Тыштыбутакского место-

рождения, для него прогнозируется диапазон структурной примеси алюминия в 1.5–3.2 ppm при его валовом содержании 1.2–11 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 12-5-031-УПП ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН.

Литература

1. *Борисов Л. А., Гришин Ю. М. , Козлов Н. П. , Кулагин А. Ю., Серых Н. М., Скрябин А. С.* Плазмохимические методы в технологиях получения особо чистого кварца и поликристаллического кремния // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья–2011». Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2011, С. 21–26.

2. *Борисов Л. А., Серых Н. М., Федоров В. К.* Ресурсный потенциал кварцевого сырья для плавки // Там же. С. 18–20.

3. *Лютоев В. П.* Пределы обогатимости кварцевых концентратов ОЧК месторождений России по данным ЭПР. В кн. Научные основы синтеза минералов и новых материалов, разработка новых геотехнологий, геоматериаловедение, новые исследовательские средства м геоинформационные системы, нанотехнологические исследования / Отв. ред. А. М. Асхабов. Сыктывкар: ИГ КомиНЦ УрО РАН, 2012. С. 119–126.

4. *Лютоев В. П.* ЭПР-прогноз: потенциально ОЧК? // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2009. №9. Вып. 1. С. 26–28.

5. *Лютоев В. П., Борисов Л. А.* Определение содержания структурных примесей в концентратах ОЧК методом ЭПР (Южноуральские месторождения гранулированного кварца) // Минералогические перспективы: Материалы минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 334–336.

Использование традиционных методов обогащения рутилового сырья

Л. Ю. Назарова, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Ю. И. Рябков

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

В настоящее время не теряет актуальности вопрос поиска технологических путей решения проблемы обогащения природного рутилового сырья и достижения высокой степени разделения титан- и кремнийсодержащих компонентов, других примесей, т.к. чистота титанооксидных материалов определяет наиболее важные эксплуатационные свойства. Около 80 % разведанных запасов диоксида титана россыпных месторождений сосредоточено на Ярегском нефтетитановом месторождении. Руды этого месторождения труднообогатимы: значительная часть рутила содержится в кварцевой матрице (рис. 1), что существенно снижает применение наименее затратных и экологически безопасных — флотационных, магнитосепарационных и других нехимических методов разделения. Оптимальная промышленная технология обогащения этого титанового сырья пока окончательно не отработана [1, 2]. В Институте химии Коми НЦ проведены сравнительные экспериментальные исследования процессов обогатительной переработки кварц-рутилового сырья — 50 %-го лейкоксенового концентрата (ЛК) Ярегского месторождения методами карботермии, автоклавной переработки и флотации.

В процессе термообработки смеси ЛК с углеродом происходит параллельное восстановление оксидов титана и кремния с постепенным удалением последнего из системы в виде летучего монооксида. При этом реализована возможность регулировать состав и свойства получаемых продуктов. Одним из продуктов карботермического восстановления ЛК считается аносовит, монофазный образец которого нам удалось получить в результате обжига смеси ЛК — 11 % С в течение 41 ч, при температуре

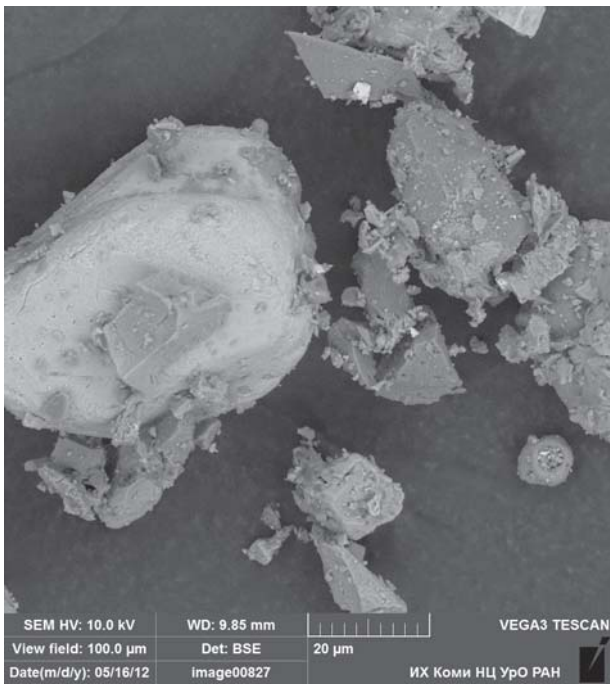


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры 50 %-ного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (Республика Коми)

1450 °С [3]. Ранее было показано, что при содержании углерода от 11 до 17 мас. % обеспечивается глубокое разделение титан- и кремнийсодержащих компонентов лейкоксенового сырья, и карботермический процесс позволяет формировать фазы субмикронного карбида кремния и наноламинатного карбидосилицида титана [4].

В результате автоклавного выщелачивания ЛК, технология которого была разработана на Яреге [5], кварц при определенных условиях взаимодействует с NaOH и переходит в раствор, из которого после упаривания получают товарный продукт метасиликат натрия. Экспериментальные и теоретические исследования наших предшественников, наши исследования [6] показали, что варьирование условий гидротермальной обработки (концентрации щелочи, температуры, продолжительности процесса) позволяет получать твердые титанооксидные продукты заданного фазового, химического и дисперсного состава. В частности, нами подобраны условия регулируемого растворения кварцевой фазы и получения продуктов, содержащих либо смесь фаз рутила и анатаза, либо только рутиловую фазу. Важным результатом можно считать присутствие анатазной формы диоксида титана только в виде субмикронных частиц (0.2–0.8 мкм), которые были отделены центрифугированием (14000–16000 об/мин) [6], в то время как средний размер частиц рутиловой фазы, в основном, 4–6 мкм (рис. 2).

При разработке технологии обогащения лейкоксен-кварцевых песчаников с использованием флотационного метода следует учитывать размеры рутиловых вкраплений (20–50 мкм). Для повышения эффективности действия флотореагентов необходима соответствующая степень измельчения. При высокой степени измельчения наряду с возможной аморфизацией происходит активация поверхности частиц. Таким образом, создаются условия для использования на стадии образования новой поверхности модифицирующих и стабилизирующих реагентов, которые могут также выполнить функцию флотореагента на последующих стадиях обогащения.

Данный подход был проверен в ходе экспериментальных исследований на трех фракциях ЛК (виброизмельчение и рассев) разной крупности от 0.063 до 0.200 мкм. В качестве флотореагентов были испытаны ряд веществ [7], из которых наибольшую эффективность показали природные (флотомасло из скипидарных фракций хвойных растений) и синтетические (1-метилимидазол-2-сульфокислота) компоненты флотосистем. В результате первых экспериментальных работ с использованием новых флотореагентов достигнут выход продукта с содержанием 70.6 мас. % диоксида титана и низким содержанием красящих оксидов (содержание оксида железа в обогащенном продукте понизилось с 2.8 до 1.1 мас. % и др.). Полученный результат имеет перспективы внедрения на обогатительных фабриках, работающих в настоящее время с использованием флотосистем на основе остаточных нефтяных фракций и других низкоэффективных флотореагентов.

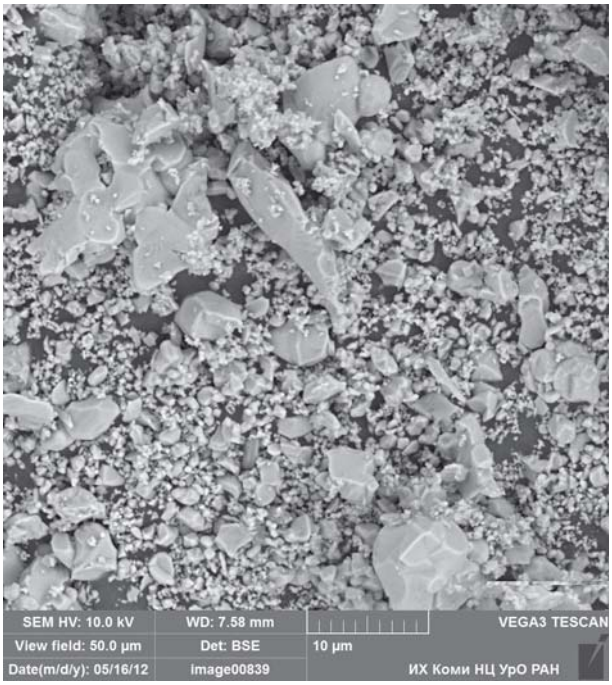


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры рутилового продукта автоклавной обработки лейкоксенового концентрата

Таким образом, на основании сравнительной оценки результатов разделения (с использованием методов карботермии, флотации и автоклавирования) и выхода основных полезных компонентов удалось показать, что комбинированное использование перечисленных методов открывает новые возможности оптимизации технологии обогащения природного сырья. Дальнейшее совершенствование традиционных и новых подходов к переработке труднообогатимого сырья позволит получать высокочистые и высокоактивные порошки в качестве товарных продуктов для производства функциональных материалов на основе соединений кремния и титана.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект № 12-П-3-1038 и РФФИ проект ОФИ №12-3-021-КНЦ.

Литература

1. *Федун М. П., Баканов В. К., Охрименко В. Е., Георгиади Е. К., Чистов Л. Б. , Пастихин В. В.* Способ переработки титанкремнийсодержащих концентратов. Патент РФ 2250926. Опубл. 2005.04.27

2. *Игнатьев В. Д., Бурцев И. Н.* Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 215с.

3. *Назарова Л. Ю., Истомин П. В., Асхабов А. М.* Образование аносовита при карботермическом восстановлении лейкоксена // ДАН, 2007. Т. 416, № 1. С. 1–3.

4. *Голдин Б. А., Рябков Ю. И., Истомин П. В.* Петрогенетика порошков, керамики, композитов. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2006. 276 с.

5. *Авджиев Г. Р.* Технология переработки ярегского сырья // Проблемы комплексного освоения Ярегского нефтетитанового месторождения: конференция «Природные ресурсы и производительные силы Республики Коми». Сыктывкар, 1993. С. 26–30.

6. *Рябков Ю. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Назарова Л. Ю., Лезина О. М., Рубцова С. А., Юйхэ Тан.* Разработка научных основ технологий комплексной переработки кварц-рутилового сырья для функциональных наноматериалов на основе соединений титана и кремния // Известия Коми научного центра УрО РАН, 2013. Вып.1(13). С.19–24.

7. *Котова О. Б., Лезина О. М., Назарова Л. Ю., Рубцова С. А., Рябков Ю. И.* Новые технологические решения рудоподготовки и извлечения ценных минералов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012. № 10. С. 32–34.

Технологическая минералогия металлургических шлаков

С. С. Потапов[1], Д. С. Потапов[1], Д. В. Макаров[2]

[1] Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *spot@ilmeny.ac.ru*

[2] Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты; *makarov@inep.ksc.ru*

Технологическая минералогия — направление прикладной минералогии, главной задачей которой является повышение полноты и комплексности (интенсификации) использования минерального сырья. Она охватывает: минералогическое и минералого-технологическое картирование рудных полей и месторождений полезных ископаемых с целью оценки запасов полезных компонентов в извлекаемой минеральной форме, технологическое прогнозирование, планирование добычи и стабилизации минерального состава руды, поступающей на обогатительную фабрику; изучение технологических свойств минералов; текущий минералогический контроль состава концентратов на действующих горно-металлургических предприятиях и разработку рекомендаций по оптимизации технологических режимов передела концентратов с целью повышения сквозного извлечения конечных продуктов в металлургическом процессе.

Одним из важных направлений технологической минералогии является разработка методов направленного изменения состава, структуры и свойств минералов путём радиационного, термического, акустического (ультразвук) и прочих воздействий с целью повышения извлечения полезных компонентов при обогащении и сортности концентратов, а также улучшения их вскрытия при химико-металлургическом переделе [4].

Технологическая минералогия, прежде всего, ориентирована на изучение традиционных видов природного минерального сырья [2, 5, 6, 11]. Но в последнее время в оборот вовлекаются и нетрадиционные источники минерального сырья, техногенные, или техногенно-минеральные месторождения (ТММ), которые подразделены на ряд типов, главными из которых являются объекты, связанные с добычей и обогащением полезных ископаемых, металлургией, химическим и энергетическим производством [3].

Извлечение полезных минеральных компонентов из техногенных месторождений со временем будет иметь все большую перспективу. Для первоочередного освоения с различных позиций наиболее привлекательными являются техногенные минеральные месторождения предприятий цветной металлургии: их разработка экономически целесообразна, её следствием обычно является уменьшение или ликвидация интенсивного загрязнения природной окружающей среды. Вследствие экономических и экологических проблем цветной металлургии в перспективе в переработку будет вовлекаться сульфидсодержащее техногенное сырье: хвосты обогащения и шлаки. Особенности формы нахождения полезных минералов, их высокая дисперсность, изменения физических и физико-химических свойств поверхности предопределяют необходимость поиска новых наукоемких и экологически безопасных процессов, обеспечивающих эффективное и комплексное извлечение цветных металлов из техногенного сырья, а также снижающих нагрузку на окружающую среду отходов горно-металлургического комплекса [10].

Имеется опыт технологической минералогии по оценке и возможности извлечения полезных компонентов из отходов металлургического производства комбината «АрселорМиттал Кривой Рог» [1]. Основными видами отходов этого комбината являются шлаки доменного и сталеплавильного производства, объединенные шламы разных цехов комбината, замасленная прокатная окалина. В их соста-

ве установлено около 20 железосодержащих минералов. Показано, что с использованием гравитационной, магнитной и комбинированных технологий из отходов возможно производство железорудного концентрата с общим содержанием железа 65–66 мас. %, энергетического продукта с зольностью 25–30 %, нефтепродуктов, цементного сырья.

Объектом наших исследований являлись отвальные гранулированные шлаки медно-никелевого производства комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК». Отвалы шлаков плавильного цеха комбината «Печенганикель», образованные в 1945 г., могут рассматриваться как техногенное месторождение, содержащее более 45 млн т. сырья. Оценку отвалов металлургического производства как потенциальных техногенных месторождений нужно проводить на минералого-геохимической основе [7–9].

С целью оценки изменения свойств шлаков как потенциального сырья и их экологической опасности при хранении в отвалах нами исследованы шлаки текущего производства (октябрь 2011 г.) и лежалые шлаки, складированные в отвале в течение 15 лет. Отличия лежалых шлаков от шлаков текущего производства заключаются в заметном увеличении содержания фракции –0.10 мм. Отмечается значительная неоднородность лежалых шлаков по гранулометрическому составу, характерная для всех классов крупности. Очевидно, это связано с дифференциацией вещества, как на стадии складирования, так и в процессе хранения и возможными гипергенными процессами.

Химический состав шлаков текущего производства и лежалых шлаков представлен в таблице. Более высокие содержания оксида магния и более низкие оксидов железа, очевидно, связаны с изменением состава концентратов, поступающих на пирометаллургический передел и с особенностями процесса плавки.

Задачей минералогических исследований в первую очередь являлось установление размеров и формы сульфидов в силикатной матрице шлака и выявление различий этих параметров для лежалых и текущих шлаков. Для этого из кусочков шлаков были изготовлены полированные препараты и изучены в отраженном свете на микроскопе OLIMPUS BX 51 с цифровой камерой DP 12.

Включения сульфидов в гранулированном шлаке **текущего производства** распределены неравномерно и не во всех зернах основной массы (матрицы шлака), состоящей из оливина и стекла. Сульфиды в текущих шлаках чаще всего округлой формы (шарики, капли) (рис. 1, а), реже встречаются овальные выделения; также наблюдаются срастания отдельных зерен сульфидов. Размеры сульфидов варьируют от 5 до 20 мкм. Редко наблюдаются и более крупные зерна размерами до 50 мкм. В основной массе шлака, представленной стеклом, наблюдаются скелетные игольчатые кристаллы оливина, образующие структуру спинифекс (рис. 1, б). Оливин диагностирован в шлаках методом рентгенофазового анализа и микрозондовым анализом. Химический состав оливина следующий (в мас. %): SiO_2 36.00, Al_2O_3 1.39, FeO 10.23, MgO 48.33, CaO 0.46, Na_2O 0.18, K_2O 0.11, сумма 96.70. Между этими игольчатыми кристаллами оливина в основной массе стекла, обрамляя игольчатый оливин, наблюдается множество мелких сульфидных включений размерами 1.5–2.0 мкм. Кроме того, в стекле можно отметить включения минерала из группы шпинели до 2.0 мкм, предположительно магнезиоферрита. Хи-

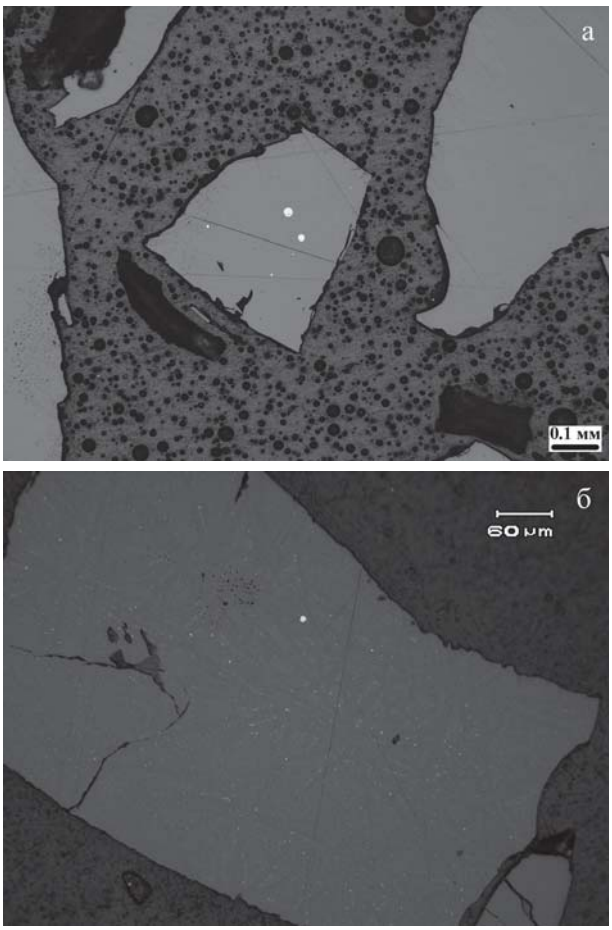


Рис. 1. Текущие шлаки комбината «Печенганикель»: а — включения сульфидов округлой формы в стекле; б — включения сульфидов округлой формы между игольчатыми кристаллами форстерита

Химический состав гранулированных шлаков комбината «Печенганикель»

Шлак	Содержание, %									
	TiO_2	K_2O	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	$A1_2O_3$	MnO	SiO_2
текущий	0.71	0.53	35.47	23.51	2.09	13.31	1.04	6.03	0.11	40.61
лежалый	0.80	0.72	39.03	26.55	3.16	10.39	1.12	6.81	0.13	40.53

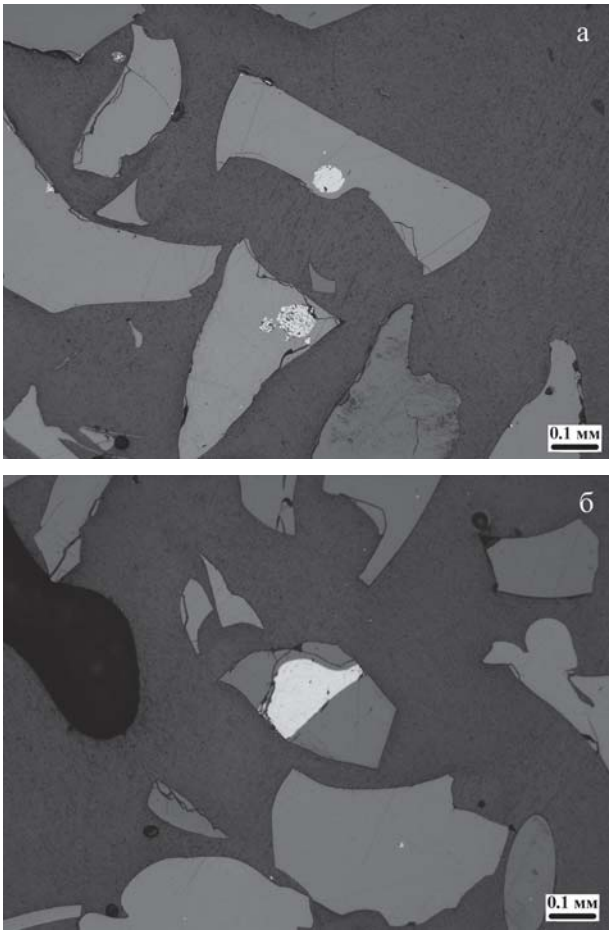


Рис. 2. Лежалые шлаки комбината «Печенганикель»: а — крупные округлые выделения сульфидов; б — зерна сульфидов сложной формы.

мический состав минерала из группы шпинели (в мас. %): Al_2O_3 2.69, Cr_2O_3 1.63, FeO 74.27, MgO 11.27, сумма 89.85.

Сульфидные включения в **лежалых шлаках** по форме представляют собой как округлые выделения (рис. 2, а), подобные сульфидам текущих шлаков, так наблюдаются и сложные образования сульфидов, имеющие криволинейную форму (рис. 2, б). Размеры сульфидных зерен здесь значительно крупнее, чем в текущих шлаках, и несколько зерен сульфида в шашке видно невооруженным глазом; их размер 0.3-0.4 мм. В основном размер сульфидов варьирует от совсем мелких 5–10 мкм, до более крупных 20–70 мкм. Химический состав сульфидов лежалых и текущих шлаков определен на EDS спектрометре INCA-200 в лаборатории физики минералов и экспериментальной минералогии ИМин УрО РАН и соответствует макинавиту с идеализированной формулой $(FeNi)_9S_8$. В разных точках анализа составы сульфида несколько варьируют. Химические составы сульфида в шлаках пересчитываются на следующие кристаллохимические формулы: для лежалого шлака $(Fe_{7.70}Cu_{0.76}Ni_{0.51}Co_{0.03}Cr_{0.03})_{9.03}S_8$, а для текущего шлака $(Fe_{4.83}Ni_{3.09}Cu_{1.03}Co_{0.13})_{9.08}S_8$. По химическому составу макинавит и в лежалых, и в текущих шлаках характеризуется высоким содержанием меди (Cu до 10 мас. %), что совершенно не характерно для природного аналога. И медь в таком случае является потенциально извлекаемым металлом. Для макинавита лежалых шлаков характерно существенно большее содержание железа, нежели для сульфида текущих шлаков. В текущих шлаках содержание железа меньше, зато увеличивается содержание никеля.

На основании проведенных исследований представляется перспективной следующая схема переработки шлаков: измельчение гранул с целью раскрытия сульфидных включений, селективная флокуляция сульфидных минералов, флотация сульфидов, выщелачивание концентрата с использованием железоокисляющих бактерий.

Авторы благодарны Т. М. Рябухиной за съемку рентгенограмм, Е. И. Чурину за проведение микрозондового анализа, В. А. Попову за консультации по расчету кристаллохимических формул минералов.

Работа выполнена при поддержке программы РАН № 27 и гранта Уральского отделения РАН для молодых ученых и аспирантов по теме «Минералого-геохимическое исследование отвальных шлаков медно-никелевого производства ОАО «Кольская ГМК» как потенциального вторичного минерального сырья».

Литература

1. *Евтехов В. Д., Иванченко В. В., Евтехов Е. В., Нестеренко Т. П., Котляр М. И., Тырышкина С. Н., Корякин В. М., Кубанов О. Н.* Технологическая минералогия отходов металлургического производства комбината «АрселорМиттал Кривой Рог» // Геолого-мінералогічний вісник. 2007. № 2 (18). С. 12–18.

2. *Изоитко В. М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.

3. *Макаров А. Б., Талалай А. Г.* Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172–176.

4. *Остащенко Б. А.* Направленное изменение технологических свойств минералов. Автореф. докт. дис. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1998. 43 с.

5. *Пирогов Б. И., Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н.* Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 364 с.

6. *Пирогов Б. И.* Изменчивость технологических свойств минералов как отражение их техногенной онтогении в системе «минерал — среда» // Минералогические перспективы: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 345–347.

7. *Потапов Д. С., Потапов С. С.* К минералогии металлургических шлаков Уральских заводов // Минералогические перспективы: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 347–349.

8. *Потапов С. С., Потапов Д. С., Лютоев В. П., Филиппов В. Н.* Химический состав и минералогия шлаков и шлаковых стекол производства силикомарганца на Челябинском электрометаллургическом комбинате // IV Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум». 15 февраля — 31 марта 2012 года. http://www.rae.ru/forum2012/5/3143

9. *Потапов Д. С., Потапов С. С., Макаров Д. В.* Минералогия гранулированных шлаков комбината «Печенганикель» // Минералогия техногенеза–2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 95–101.

10. *Чантурия В. А., Чаплыгин Н. Н., Вигдергауз В. Е.* Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды // Горный журнал. 2007. № 2. С. 91–96.

11. *Щипцов В. В.* Технологическая минералогия индустриальных минералов Карелии // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. С. 119–123.

Электрофизические свойства керамики, синтезированной из боксита

Н. А. Секушин, Ю.И. Рябков

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *sekushin@chemi.komisc.ru*

В настоящее время существует потребность в электропроводящей керамике, обладающей высокой стойкостью к истиранию. Такие материалы востребованы в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, где существует проблема снятия статического электричества с диэлектрических волокнистых материалов. Увеличение проводимости диэлектрического материала может быть достигнуто за счет введения примесей, которые изменяют электронное строение оксида. В этом случае в запрещенной зоне возникают примесные уровни, по которым электроны или дырки могут легко перемещаться. Кроме этого, электропроводность можно регулировать за счет изменения стехиометрии по кислороду. Восстановление оксидных материалов можно осуществить вакуумным обжигом.

В настоящей работе исследована электропроводящая корундовая керамика (ЭКК), полученная нами ранее из природного боксита, в химический состав которого кроме оксида алюминия входят оксиды следующих элементов (масс. %): Si (5), Mg (0,7), Ca (0.7), Ti (4), Fe (4), Nb (0,1) и другие [1].

Образцы данного материала готовили по керамической технологии [1]. Обжиг проводили в вакууме при температуре 1670 °С в течение 2 часов. Полученный материал имел черный цвет. Твердость по Виккерсу составляла 1550 ед., а прочность на изгиб достигала 250 МПа. Методом электронной микроскопии была определена пористость: 2–4 % и средний размер зерна: 10 мкм. Рентгенофазовый анализ ЭКК показал, что ЭКК состоит на ~83 % из хорошо окристаллизованного корунда. Кроме того, присутствуют фазы ильменорутила (твердый раствор $FeNb_2O_6$ в TiO_2) и кианита (Al_2SiO_5).

Электрические свойства ЭКК исследовали с помощью моста переменного тока МТ4090 на 6 частотах (кГц): 0,1; 0,12; 1; 10; 100 и 200 при температурах от комнатной до 500 °С. Предварительно на образцы, приготовленные в виде таблеток диаметром 12.5 и толщиной 3.4 мм, наносили электроды путем вжигания серебряной пасты. На рис. 1 приведены результаты исследования влияния температуры и частоты на электрические характеристики образцов. Зависимости e(s) являются по своей сути изотермами. На рис. 1 отображены пунктиром также линии постоянной частоты (изочастоты). Изотермы и изочастоты не пересекаются, образуя сетку, которая индивидуальна для каждого образца.

На рис. 2 представлены результаты исследования влияния адсорбции паров воды (гидратации) на электрические свойства ЭКК. Гидратация осуществлялась выдержкой образцов на воздухе с влажностью 90 % в течение 18 ч.

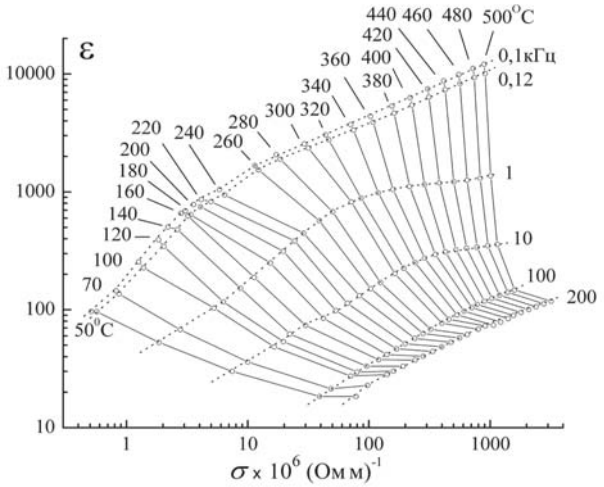


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости e от удельной проводимости s в логарифмическом масштабе для ЭКК. Цифры вверху указывают температуру в °С, а цифры справа – частоту в кГц

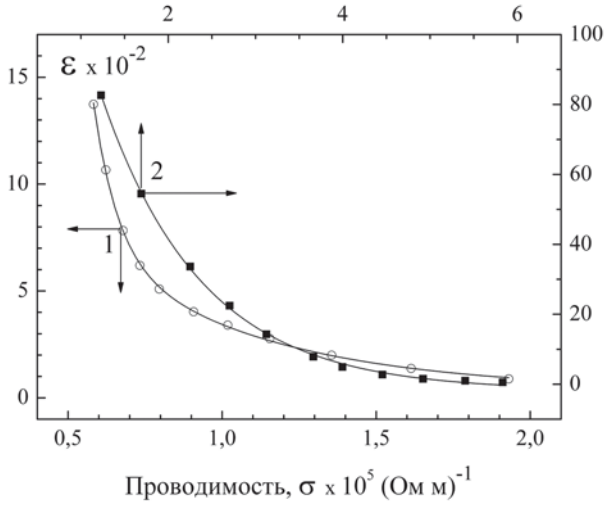


Рис. 2. Зависимости e(s) в частотном диапазоне от 0,25 до 40 кГц для ЭКК до (1) и после (2) гидратации. Частота возрастает слева направо. Температура 20 °С

После гидратации как s, так и e при частоте 250 Гц возрастают, соответственно в 3 и 6 раз. Однако при высоких частотах наблюдается заметное падение этих характеристик. Кривые 1 и 2 пересекаются приблизительно на частоте n = 9 кГц. Следовательно, молеку-лы H_2O ответственны за некоторый медленный поляризационный процесс. Вместе с тем вода подавляет более быстрый механизм поляризации, доминирующий в негидратированной керамике.

Было также изучено влияние электрического тока на свойства ЭКК. Эксперимент проводили следующим образом. После подключения напряжения 100 В через образец, находящийся на воздухе, сначала идет слабый электрический ток. Затем он постепенно нарастает, что связано с повышением температуры (рис. 3, кривая 1). При температуре образца порядка 300 °С необходимо отключить напряжение, так как, в противном случае, образец может разрушиться. После остывания образца до комнатной температуры было обнаружено увеличение его проводимости на 2 порядка по сравнению с исходного образца.

Из описанного выше эксперимента неясно, что является определяющим – ток или температура. Для разделения этих двух факторов были проведены измерения кинетики тока при постоянной температуре 100 °С. В качестве термостатной жидкости использовали трансформаторное масло. При подключении напряжения 100 В ток через образец нарастает практически по линейному закону и через 4 мин достигает насыщения (рис. 3, кривая 2). Таким образом, изменение проводимости рассматриваемой керамики определяется током, а температура активирует этот процесс.

С целью исследования механизма переноса заряда были проведены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов до обработки электрическим током и после нее. На рис. 4 в логарифмическом масштабе приведены соответствующие кривые. Если у исходного образца (рис. 4, кривая 1) наблюдается большое число изломов (обозначены кружками с указанием напряжения), то после воздействия электрическим током ВАХ образца сглаживается (рис. 4, кривая 2) и подчиняется закону: $I = U^{3/2}$. Такая зависимость была теоретически получена Ленгмюром для ВАХ электровакуумных приборов с нагреваемым катодом для низких напряжений на аноде [2]. Основываясь на теории ВАХ [2], кривую 1 на рис. 4. можно интерпретировать следующим образом. На начальной стадии наблюдается зависимость

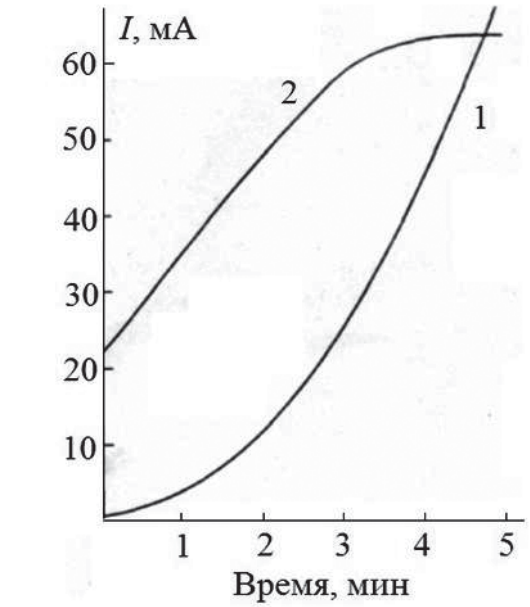


Рис. 3. Кинетика тока через образец ЭКК при напряжении 100 В в адиабатическом (1) и изотермическом при темпера-туре 100 °С (2) режимах

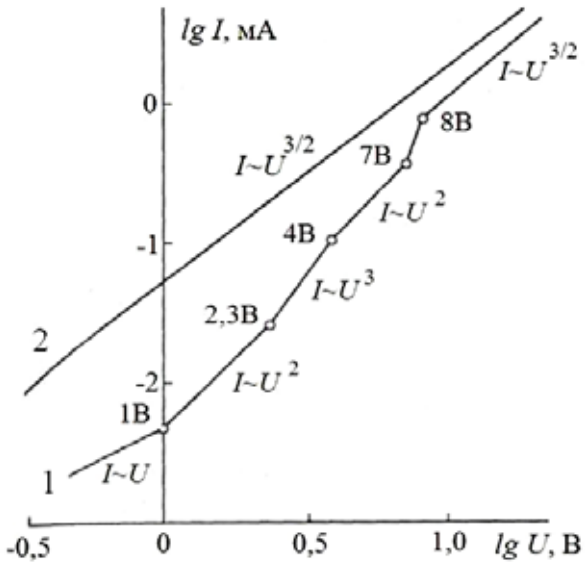


Рис 4. Вольтамперные характеристики в логарифмическом масштабе исходного образца ЭКК (1) и после его обработки электричес-ким током (2)

$I = U$ (омический участок), а затем ВАХ отвечает зависимости $I \approx U^2$, которая характерна для токов, ограниченных пространственным зарядом. Скачок тока при $U = 2.3 - 4$ В ($I \approx U^3$) указывает на предельное заполнение низко энергетических ловушек. На кривой 1 между 4 и 8 В наблюдается снова зависимость , завершающаяся скачком тока.

Таким образом, можно говорить о двух типах ловушек: с низкой и высокой энергией. Процесс заполнения ловушек идет не по всему объему образца, а вдоль некоторых направлений с низким сопротивлением. В конечном итоге формируются каналы, по которым электроны могут свободно перемещаться. При образовании канала объемный заряд инжектированных с катода электронов сначала нейтрализуют катионы H^+. После разогрева образца анионы O^{2-} приобретают подвижность, что приводит к окончательной стабилизации стримеров.

В заключении следует отметить, что прямое наблюдение стримеров на шлифах керамики методами оптической или электронной микроскопии оказалось невозможным из-за неоднородной структуры материала.

Литература

1. Способ изготовления электропроводящего керамического материала / *Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Секушин Н.А.* Пат. РФ 2005114. Опубл. 30.12.93. Бюл. № 47–48, С. 36.

2. *Симмонс Д. Г.* Прохождение тока сквозь тонкие диэлектрические пленки // Технология тонких пленок. Т. 2. М: Мир, 1977. С 345–399. Пат. РФ 2005114 Способ изготовления электропроводящего керамического материала / *Голдин Б. А., Рябков Ю. И., Секушин Н. А.,* опубл. 30.12.93, Бюл. № 47–48, С. 36.

Отвалы пирометаллургических клинкеров как техногенное рудное месторождение

А. Ф. Хазов[1], Е. А. Меньшикова[2]

[1] ИГ Коми НЦ РАН, Сыктывкар, *akhazov@geo.komisc.ru*

[2] ЕНИ Пермского университета, Пермь

Одной из актуальных в настоящее время геолого-минералогических задач является создание научных предпосылок для решения проблемы утилизации геотехногенных и промышленных отходов, накапливающихся в результате переработки минерального сырья. Эти отходы можно рассматривать не только как очевидную угрозу экологическому равновесию на соответствующих территориях, но и как замечательный дополнительный ресурс многих ценных и даже сверхценных металлов [1—5]. Примером такого потенциального ресурса могут служить отвальные пирометаллургические клинкеры, накопленные в результате многолетней деятельности одного из крупных промышленных предприятий в восточносибирском регионе (рис. 1). До настоящего времени на полигоне этих отвалов проводятся регулярные геохимические исследования дренажных вод и новообразованных осадков [6]. Однако, как показали наши исследования, не менее важным объектом исследования являются и сами клинкеры, сильно и разнообразно обогащенные цветными и некоторыми благородными и редкими металлами.

По внешнему виду и микроструктуре (рис. 2) отвальные клинкеры можно подразделить на два типа — темноцветные с зеленоватыми участками сульфатного обогащения и пестроцветные — от красновато-розовых до розовато-желтых. По текстуре эти образования массивные и плитчато-массивные, обладают значительной пористостью.

В основном они состоят из алюмосиликатного стекла, муллита, и оксидов железа. В качестве существенной примеси присутствуют кристаллические и рентгеноаморфные медно-цинковые арсеносульфаты, диагностированные нами рентгенофазовым анализом, по составу, и особенно по результатам термического анализа (STA409 PC Luxx, метод DSC/DTG, динамический нагрев со скоростью 30 град/мин в атмосфере Ar до температуры 1100 °C). На кривых нагревания этим фазам отвечает серия эндотермических эффектов в диапазоне 300—650 °C, сопряженных с несколькими этапами потери массы (рис. 3).

Рис. 1. Отвалы металлоносных пирометаллургических клинкеров

Таблица 1

Валовый химический состав темноцветных (1) и пестроцветных (2) металлоносных клинкеров и наложенных на клинкеры арсенат-сульфатных минерализаций (3) по данным рентгенофлюоресцентного анализа, г /т

Объект	Содер-жание	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MnO	CuO	ZnO	PbO	MgO	CaO	BaO	SrO	K_2O	Rb_2O	MoO_3	SO_3	As_2O_3	Sb_2O_3
1	Среднее	28.28	0.71	Не обн.	7.60	33.43	Не обн.	0.27	3.35	4.82	0.40	Не обн.	4.92	1.32	0.07	0.63	0.03	Не обн.	13.78	0.39	0.02
	СКО	4.46	0.25	Не обн.	1.05	15.30	Не обн.	0.09	2.67	3.32	0.69	Не обн.	3.72	0.27	0.11	0.11	0.05	Не обн.	10.52	0.43	0.03
2	Среднее	38.25	0.69	0.03	11.02	33.70	0.08	0.14	0.55	4.16	0.74	1.03	1.84	0.60	0.06	0.72	Не опр.	0.03	6.21	0.05	0.11
	СКО	12.80	0.44	0.03	4.32	17.62	0.17	0.10	0.52	3.69	0.33	1.45	0.83	0.34	0.02	0.19		0.03	3.71	0.12	0.17
3	Среднее	19.75	0.36	0.02	5.10	36.97	0	0.10	10.79	4.64	0.81	0.85	3.45	0.40	0.16	0.45	Не опр.	0.1	15.48	19.75	0.36
	СКО	14.81	0.30	0.03	2.81	23.53	0	0.12	9.31	5.53	0.85	1.90	4.15	0.48	0.30	0.40		0.16	10.29	14.81	0.30

По химическому составу клинкеры соответствуют супержелезистым нормогидролизатам, их пестроцветная разновидность характеризуется при этом большей кремнеземистостью и меньшей железистостью (табл. 1). Согласно результатам корреляционного анализа, химические компоненты клинкеров можно подразделить на три конкурирующие группы, отвечающие алюмосиликатной матрице (SiO_2+TiO_2+Al_2O_3+MgO+K_2O+часть CaO), пигментному железооксидному веществу (Fe_2O_3+MnO) и арсеносульфатной полиметальной минерализации (SO_3+As_2O_3+Sb_2O_3+CuO+ZnO+PbO+CaO+SrO). Пропорции между этими частями в исследуемых объектах изменяются вполне упорядоченно. В направлении от пестроцветных клинкеров к темноцветным снижается относительное содержание алюмосиликатного стекла и возрастает содержание железооксидного вещества и арсеносульфатной минерализации. При переходе к сильно минерализованным участкам доля арсеносульфатов скачкообразно возрастает в среднем почти до 50 % практически только за счет алюмосиликатного стекла (рис. 4).

Методом ИСП-МС в составе клинкеров выявлены более 50 элементов-примесей, содержание ко-

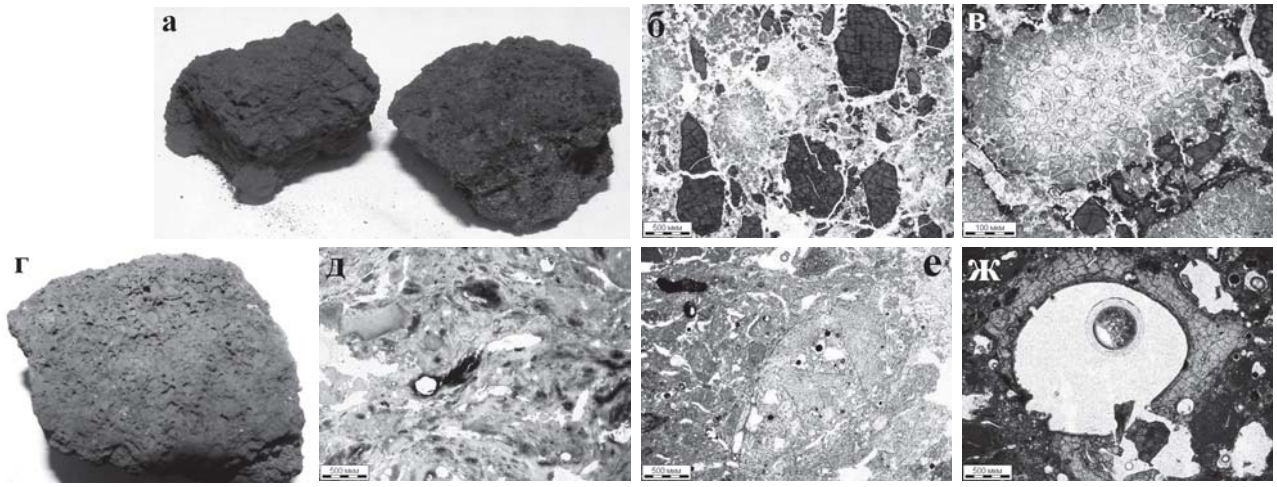


Рис. 2. Темноцветные (а—в) и пестроцветные (г—ж) отвальные клинкеры. Картины микростроения (б, в, д—ж) — шлифы в режиме одного николя

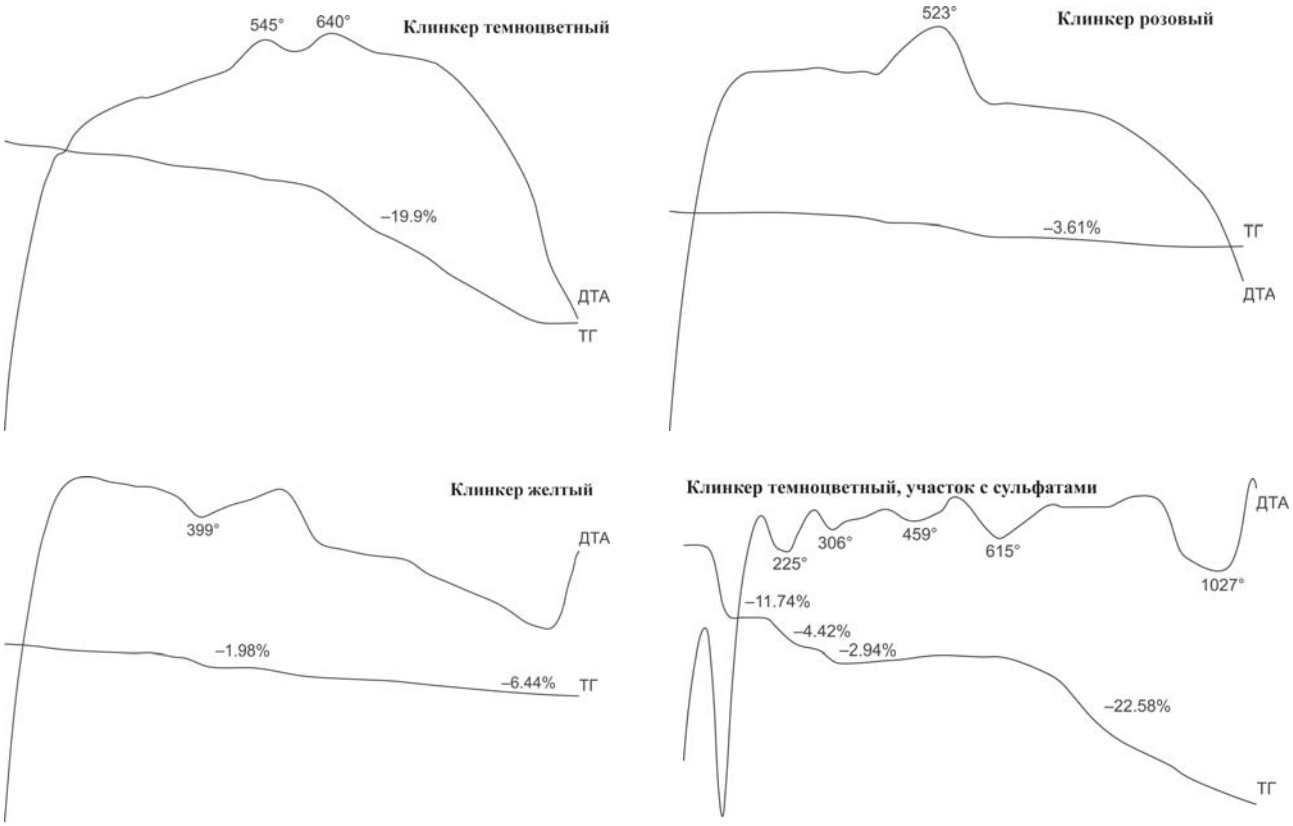


Рис. 3. Результаты термического анализа клинкеров, в разной степени обогащенных Cu-Zn арсеносульфатами

торых варьируется в очень широких пределах — от первых сотен мг/т до почти 9 мас. % (табл. 2). Наибольшей концентрацией характеризуются элементы-халькофилы, кларки, концентрации которых изменяются в пределах от 30 до 8000. Ряды обогащения элементами этой геохимической группы могут быть представлены в следующем виде: 1) *темноцветные клинкеры* Ga << Bi < Te < Pb < Zn < Se << Cu < Sb < Cd < As < Ag; 2) *пестроцветные клинкеры* Ga << Cu < Se <Pb < Cd < Zn < Te < As < Sb < Bi < Ag. В значительно меньших концентрациях в клинкерах присутствуют элементы-сидерофилы, кларки концентрации которых колеблются от 0.3 до 785. При этом темноцветные клинкеры показывают несколько большее содержание этих элементов. Ряды обогащения сидерофильными элементами разноок-

Таблица 2

Валовое содержание микроэлементов в темноцветных (1) и пестроцветных (2) металлоносных клинкерах, а также на участках их обогащения халькофильными элементами (1/1–1/3, 2/1–2/6), г/т

Элементы	1	1/1	1/2	1/3	2	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
Элементы-сидерофилы											
P	677	157.6	26.21	76	707.6	364	270.8	819.7	485.7	256.2	253.8
Co	101.5	39.3	411.3	667.1	22.2	16.6	15.7	5.069	3.384	12	18.3
Ni	158.8	124.9	306.8	551.6	70.4	51.8	197.6	17.9	27.8	105.3	72.3
Ge	64.1	76.3	0.101	1.163	13.4	11.9	3.071	2.166	37.3	2.197	1.116
Mo	864	2238	3.1	22.7	167.7	129	14.4	34.3	218.6	20.4	7
Sn	85.7	178.4	2.601	4.452	52.9	44.2	13.3	36	65.5	14.8	7.7
Сумма	**1951.1**	**2814.5**	**750.112**	**1323.015**	**1034.2**	**617.5**	**514.871**	**915.135**	**838.284**	**410.897**	**360.216**
Элементы-халькофилы											
Cu	50646	356266	87427	71512	3148	1508	1479	2828	923.7	1411	661.1
Zn	14370	2636	29115	57737	20199	3076	28786	7470	2143	32162	56566
Pb	2664	4858	77.5	183.4	2585	1257	1220	1716	1141	1776	576.9
Ga	52.9	92.1	0.66	3.295	51. 6	29.8	17	40	44	18	11.7
As	4329	1127	26.6	220.6	929.7	563.8	511.1	704.3	4836.7	233.9	117.6
Se	9.1	19.3	8.619	6.795	6.839	15.5	2.287	1.932	11.1	2.827	2.583
Ag	252	550.9	10.5	35.3	261.7	195.7	24.2	253.6	182.4	63.9	11.3
Cd	20.5	н/о	20	41.3	2.930	0	0.804	2.653	15.4	1	1.2
Sb	565	509.4	17.4	182.7	783.5	1343.6	182.6	497.8	1921.7	463.3	66.4
Te	0.675	0.330	н/о	0.169	5.3	2.954	1.930	1.910	8.411	13	0.133
Bi	0.278	1.337	н/о	1.857	16.9	29.7	0.326	0	1.566	6.383	0
Tl	0.075	0.009	н/о	0.001	0.386	0.216	0.534	0.117	13.629	1.891	0.060
Сумма	**72909.53**	**366060.4**	**116703.3**	**129924.4**	**27939.26**	**8022.27**	**32225.78**	**13516.31**	**11242.61**	**36153.2**	**58014.98**
Элементы-литофилы											
Li	30.5	1.604	3.633	7.761	18.3	10.1	28.2	27.7	7.423	27.9	19.2
Be	1.19	0.143	0.058	0.166	1.388	0.661	1.136	1.966	0.225	1.065	1.064
B	12.8	1.315	1.875	н/о	28.6	18.7	8.4	45.2	13	0	12.2
Na	8125	279.7	36187	16661	5409	1887	2074	3086	55324	6599	1927
Sc	7.8	0.912	н/о	н/о	10.5	2.881	19.8	11.9	2.626	18.5	17.7
V	53	6.229	н/о	2.205	88.5	33	141.2	102.7	23.8	128.5	128.4
Cr	232	124.7	н/о	19.042	312.2	223	314	758.8	98.3	210.5	139.8
Rb	17.8	0.817	0.860	2.218	34.1	14.8	17. 4	60.6	18.3	46	18.8
Sr	384.3	43.8	19.2	43.8	338.8	168.8	76.4	495.8	780.3	106.8	87.3
Zr	110.2	11.173	9.408	6.939	169.5	127	233.1	222.1	92.7	260.1	234.5
Nb	7.6	0.619	0.945	0.382	12.6	6.692	22.6	13.3	7.1	24	20.5
Cs	1.267	0.106	0.046	0.092	3.0	1.143	3.402	3.993	1.241	6.334	3.225
Ba	9583	1437	146.1	614.4	9284	5317	450.5	17472	1397	1416	867
Y	16.2	1.438	4.548	3.687	20.7	8.889	23.6	29.1	6.5	23.7	22.7
La	16.9	2.860	0.294	1.063	25.3	10	32.1	31.5	18.2	30.1	28.8
Ce	33.2	5.944	1.145	2.291	47.83	19.8	58.7	60.7	24	54	50.7
Pr	3.899	0.743	0.076	0.270	5.501	2.168	6.215	6.804	2.171	5.944	5.635
Nd	15.833	3.194	0.348	1.024	21.63	8.420	22.3	27.2	7.4	21	20.7
Sm	3.425	0.761	0.097	0.205	4.451	1.827	4.033	5.682	1.246	4.014	3.788
Eu	0.722	0.187	0.043	0.055	0.977	0.265	0.740	1.240	0.228	0.812	0.753
Gd	5.021	0.505	0.223	0.240	6.002	1.716	3.656	5.181	1.150	3.962	3.325
Tb	0.489	0.083	0.036	0.048	0.611	0.229	0.625	0.850	0.168	0.644	0.592
Dy	3.175	0.529	0.277	0.337	4.123	1.505	4.418	5.742	1.208	4.503	4.215
Ho	0.631	0.082	0.073	0.081	0.850	0.337	0.982	1.170	0.278	0.991	0.953
Er	1.888	0.238	0.224	0.254	2.555	0.935	3.091	3.432	0.857	3.213	2.986
Tm	0.268	0.033	0.038	0.041	0.379	0.151	0.463	0.546	0.126	0.506	0.460
Yb	1.818	0.216	0.210	0.280	2.521	0.988	3.471	3.547	0.992	3.656	3.368
Lu	0.266	0.030	0.035	0.039	0.385	0.165	0.509	0.518	0.155	0.537	0.500
Hf	3.198	0.297	0.103	0.172	5.141	2.558	7.310	7.200	2.739	8.226	7.230
Ta	0.550	н/о	0.022	н/о	0.929	0.541	1.680	0.908	0.523	1.817	1.632
W	31.77	84.1	0.028	0.802	7.294	4.944	3.228	4.278	5.977	3.737	2.693
Th	5.093	0.573	0.596	0.573	8.1	2.992	12.7	9.913	3.221	12.1	12.8
U	11.30	1.148	0.191	1.148	12.81	5.752	4.236	22.7	2.060	4.873	4.639
Сумма	**18722.1**	**2011.079**	**36377.73**	**17370.62**	**15888.58**	**7884.959**	**44947.8**	**22530.27**	**57845.21**	**9033.034**	**3655.158**

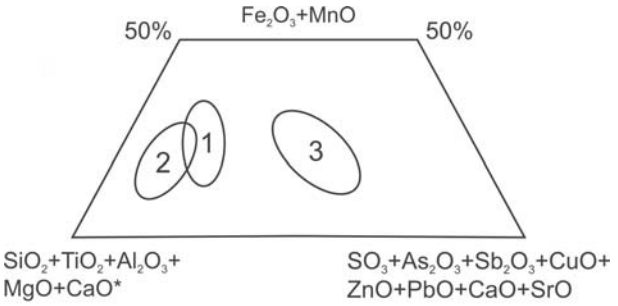


Рис. 4. Различия химизма темноцветных (1) и пестроцветных (2) кликеров, а также их минерализованных участков (3)

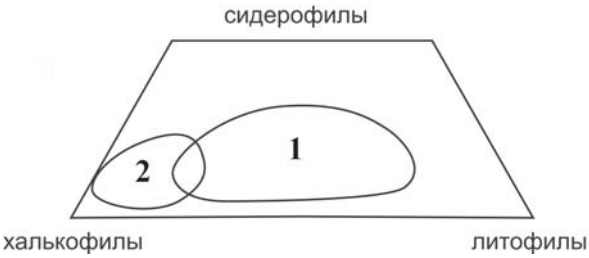


Рис. 5. Основная геохимическая тенденция, реализующаяся в ряду от пестроцветных клинкеров (1) к темноцветным (2)

рашенных клинкеров практически совпадают: Ni < Co << Sn << Mo. Литофильные элементы-примеси не обнаруживают тенденции к накоплению в клинкерах, характеризуясь значениями кларков концентрации, как правило, менее единицы. Геохимические различия клинкеров определяются, прежде всего, степенью их обогащения халькофильными элементами за счет литофильных, которая увеличивается в направлении от пестроцветных клинкеров к темноцветным (рис. 5), особенно возрастая на участках развития в тех и других арсеносульфатной минерализации.

Таким образом, исследованные нами отвальные пирометаллургические клинкеры оказались весьма существенно обогащенными, в первую очередь халькофильными элементами. По содержаниям некоторых из этих элементов клинкеры вполне сопоставимы с промышленными полиметаллическими рудами (в %, в скобках — средние содержания по группе отечественных и зарубежных месторождений): Cu 0.07—8.7 (0.1—1.6), Zn 0.3—5.7 (0.5—14), Pb 0.08–0.49 (0.1—2.7). Кроме того, выявляется сопоставимая с полиметаллическими рудами обогащенность клинкеров серебром в пределах (г/т) 11—550 (20—340). Очевидно, что в случае применения одного из прогрессивных гидрометаллургических методов, например, метода кучного выщелачивания отвальные клинкеры могут стать очень выгодным экономически источником многих ценных металлов.

Литература

1. *Емлин Е. Ф.* Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Уральского ун-та, 1991. 254 с.

2. *Чесноков Б. В., Бушмакин А.Ф.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сборник № 5. Миасс: УрО РАН, 1995. С. 32—22.

3. *Бортникова С. Б., Айриянц А. А., Колонин Г. Р., Лазарева Е. В.* Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия, 1996. № 2. С. 171—185.

4. *Хазов А.Ф., Наумов В. А.* Горные отвалы как среда образования техногенных рудных месторождений (на примере Исовских золотоплатиновых россыпей) // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 506—501.

5. *Хазов А. Ф.* Отходы горного производства — важный резерв минеральных ресурсов для будущих поколений // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 9. С. 32—33.

6. *Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Бессонова Е. П.* Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2006. 169 с.

Новые направления использования магнийсиликатных пород

Л. И. Худякова[1], О. В. Войлошников[1], Е. В. Кислов[2]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[2] Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

Магнийсиликатные или ультраосновные горные породы — оливиниты, дуниты, верлиты, серпентиниты слагают многие массивы, расположенные по большей части территории России: на Кольском полуострове, Урале, в Восточной Сибири, на Дальнем Востоке и Камчатке. На Кольском полуострове это интрузивы Мончегорский, Ковдорский, Лесная Варака, Падос-Тундра, Салмагора. Уральский складчатый пояс от Полярного до Южного Урала отличается широким развитием магнийсиликатных пород. Только в Платиноносном поясе Урала дуниты содержатся в одиннадцати массивах. На территории Канской глыбы в северо-западной части Восточного Саяна расположены четыре комплекса: Идарский, Кингашский, Талажинский и Кулибинский, содержащие магнийсиликатные породы. В состав Северо-Байкальской провинции входят Чайский, Гасан-Дякитский, Нюрундуканский, Маринкинский, Йоко-Довыренский, Молодежный, Авкитский и ряд других плутонов. Алданская провинция объединяет несколько комплексов (массивы Инагли, Кондер, Чад, Сыбах). На севере Сибирской платформы распложена Маймеча-Котуйская провинция, в состав которой входят Гулинский плутон, интрузивные комплексы Бор-Урях, Кугда и Одихинча, где дуниты или оливиниты составляют значительный объем. В Амурской области находятся следующие массивы, содержащие магнийсиликатные породы: Лукиндинский, Лучинский, Джалтинский, Веселкинский, Усть-Депский и Ильдеусский. В пределах Корякско-Камчатского региона наиболее известны группы массивов: Сейнав-Гальмоэнанская, Таманваямская, Эпильчикская, Верхневывенская. С большинством этих комплексов связаны месторождения медно-никелевых руд, хромита, редких и платиновых металлов, асбеста, нефрита, магнезита. Запасы магнийсиликатных пород в данных массивах составляют триллионы тонн, а практического применения они не имеют. При разработке месторождений они будут находиться в отвалах, загрязняя окружающую среду.

Актуальной задачей является вовлечение этих пород в производство с получением высококачественной товарной продукции. Одно из перспективных направлений использования магнийсиликатных пород — получение новых видов строительных материалов, в частности, бетонов и асфальтобетонов.

В работе использовался дунит Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива, расположенного в Северо-Байкальской провинции на территории Республики Бурятия. Наряду с коренными породами, изучена рыхлая кора механического выветривания с хорошо сохранившейся структурой исходных дунитов. Для дунитового песка был выполнен ситовой анализ, который показал, что 68.4 % песка представлено частицами крупнее 0.63 мм. По модулю крупности ($М_{кр}$=2.72) и полному остатку на сите № 0.63 он относится к группе крупных песков.

Была исследована возможность использования дунитов в качестве крупного и мелкого заполнителя для получения тяжелых бетонов при условии правильно подобранных составов бетонных смесей и оптимальных режимов их обработки.

В качестве сырьевых материалов использовались портландцемент марки М400Д0 Тимлюйского цементного завода, гравий, гранитный щебень, дунитовый щебень, дунитовый и кварцевый песок. Расход щебня всех видов в составе бетонов оставался равным по массе. Подвижность бетонных смесей во всех случаях составляла 1–4 см при соотношении массы песка к общей массе заполнителей, равном 0.4. Расход цемента при подборе состава бетона оставался постоянным. В качестве сравнения использовали бетоны на крупном заполнителе в виде гранитного щебня и гравия.

Изучалось влияние вида крупного и мелкого заполнителя на темпы твердения и прочность бетонов [1, 2]. Исследования проводились в возрасте 7 и 28 суток нормально-влажностного твердения. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Полученные в ходе экспериментов и представленные в таблице данные показывают, что вид крупного заполнителя оказывает влияние на прочностные характеристики бетонов. Прочность бетонов на щебне из дунита выше прочности бетонов на гранитном щебне. Самые низкие показатели имеют бетоны, где в качестве крупного заполнителя используется гравий. Мелкий заполнитель также оказывает влияние на прочностные характеристики бетонов. Замена кварцевого песка на дунитовый сопутствует повышению их прочности на всех видах щебня.

В целом, полученные тяжелые бетоны имеют следующие физико-технические показатели: средняя плотность: 2400–2600 кг/м^3, коэффициент водостойкости 0.85–0.87, морозостойкость — 50 циклов. Они обладают повышенной сульфатостойкостью. Это позволяет использовать бетоны для промышленного и гражданского строительства.

Таблица 1

Механические показатели бетонных смесей в зависимости от вида заполнителей

Крупный заполнитель	Мелкий заполнитель	Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте	
		7 суток	28 суток
Дунит	Кварцевый песок	17.1	27.8
	Дунитовый песок	21.9	31.8
Гранитный щебень	Кварцевый песок	16.0	27.3
	Дунитовый песок	17.3	28.4
Гравий	Кварцевый песок	15.8	26.2
	Дунитовый песок	16.9	27.8

Таблица 2

Физико-механические показатели щебня из дунитов Йоко-Довыренского массива

Показатели	Дунит	Требования ГОСТ 8267-93
1. Насыпная плотность:	1420 кг/м^3	–
2. Содержание пылев. и глинистых частиц:	0.6 %	Не > 1 %
3. Содержание глины в комках:	нет	–
4. Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловой формы:	14.0 %	Не > 25 %
5. Марка по дробимости	М 1200	М 1000
6. Марка по истираемости	И 2	И 2
7. Морозостойкость	F 50	F 50
6. Граница текучести:	Не имеет	
6. Граница раскатывания:	Не имеет	
7. Число пластичности:	Не имеет	

Проведены предварительные исследования по возможности использования дунитов Йоко-Довыренского массива в дорожном строительстве.

Известно, что большое влияние на прочность и водостойкость асфальтобетона оказывает качество крупного заполнителя (прочность его зерен, шероховатость и активность поверхности). В этом отношении щебень из магнийсиликатных пород имеет высокое качество, он практически однороден по своему составу, имеет ультраосновную высокоразвитую поверхность и, поэтому, должен хорошо взаимодействовать с битумом.

Для установления качества щебня из магнийсиликатных пород Йоко-Довыренского массива и определения его пригодности для использования при получении асфальтобетонов проведены исследования по ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия» и ГОСТ 9128-97 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия». Полученные результаты представлены в таблице 2.

Согласно проведенным исследованиям установлено, что дуниты Йоко-Довыренского массива имеют высокое качество и могут быть использованы для приготовления асфальтобетонной смеси.

Полученная асфальтобетонная смесь имеет хорошие показатели теплоустойчивости и термостабильности. В летний период при высоких температурах воздуха в полученном дорожном покрытии значительно снижается возможность появления пластических деформаций. Образцы асфальтобетона с использованием дунитов обладают достаточно высокой водостойкостью (1,1), которая незначительно снижается при длительном водонасыщении, что говорит о хорошей коррозионной устойчивости дорожного покрытия на основе магнийсиликатных пород. В целом, асфальтобетоны на основе дунитов обладают улучшенными свойствами по сравнению с обычным асфальтобетоном.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что дуниты можно использовать при производстве тяжелых бетонов и асфальтобетонов высокого качества. Полученные результаты при практической реализации будут способствовать созданию малоотходного производства при разработке месторождений полезных ископаемых.

Работа выполняется по программе ОХНМ РАН № 5.5.2 «Получение новых видов материалов с высокими эксплуатационными характеристиками из отходов горнодобывающей промышленности» при поддержке проекта МПГК № 592 «Образование континентальной коры в Центрально-Азиатском складчатом поясе в сравнении с современными структурами Западной Пацифики».

Литература

1. *Кислов Е. В., Худякова Л. И. Войлошников О. В.* Дуниты Йоко-Довыренского массива и возможности их использования // Минеральное сырье Урала и его использование. № 6 (25), 2009. С. 17–23.

2. *Худякова Л. И., Войлошников О. В., Кислов Е. В.* Пути повышения рационального природопользования на примере Северо-Байкальского рудного района // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии». 2011. № 2. С. 155–161.

Значение и методы изучения археологических свидетельств производственной деятельности в практике геологических исследований и для исторических реконструкций

Ю. П. Шубин

Донбасский государственный технический университет, Алчевск, Украина; *info@dmmi.edu.ua*

Активное археологическое изучение древних горно-металлургических центров в последнее время сопровождается накоплением массива вещественных свидетельств, требующих применения специальных лабораторных исследований для решения вопросов реконструкции производственной деятельности в прошлом (технологии, техника, масштабы и т. д.) [1]. Полученные результаты исследований помимо сугубо археологического значения должны быть использованы при геологических исследованиях территорий.

В результате археологических исследований последних десяти лет памятников древнего горно-металлургического производства рудников Бахмутской котловины Донбасса накоплен опыт использования различных геологических методов исследования вещества.

Первый вопрос, который пришлось решать, это установление того, какие руды меди окисные или сульфидные использовались для выплавки металла. Решать этот вопрос пришлось путём изучения комплекса признаков медных руд Картамышского рудопроявления, а также продуктов их переработки. На самом деле решение этой задачи затянулось на годы исследований, а поставленная задача была модифицирована в более глобальную задачу — привязка к источнику минерального сырья. При этом пришлось детально изучить минеральный и химический состав руд, структуры и текстуры. В результате удалось диагностировать главный медноруднный минерал этого рудопроявления — джарлеит [2]. Было показано, что основные запасы богатых медных руд сосредоточены в сульфидах (до 60 % меди в образцах), окисные руды имели подчинённое значение. Полученные в процессе раскопок продукты древнего металлургического производства в виде шлаков, штейнов, металла, стали объектами для последующих исследований.

Для решения поставленных задач нами использовались микроскопические методы, спектральные, рентгеновские, рентгеноспектральные исследования, микрозондовые исследования медных руд и продуктов их переработки. Анализ результатов перераспределения химических элементов по продуктам производственной деятельности (археологические данные и результаты экспериментальных плавок) позволил установить закономерности протекания этих процессов, что позволило выполнить реконструкцию технологического процесса металлургического передела [3]. Также установлена связь между вещественным составом продуктов производственной деятельности и вещественным составом руд меднорудных объектов, то есть, выполнена пространственная привязка археологических артефактов к меднорудным объектам [4]. Микрозондовые исследования минеральных включений в археологических и экспериментальных продуктах металлургического производства позволило установить их идентичность и обусловленность их состава геохимическими особенностями состава руд разрабатываемого месторождения, что важно при поисках месторождений (включения олова, меди, сплавов меди с цинком, свинца с железом, свинца с цинком или с оловом). В результате этого нами была выполнена увязка продуктов медеплавильного производства эпохи поздней бронзы на Среднем Дону (Мосоловское поселение) к источникам меднорудного сырья, расположенным на территории Донбасса [5]. Кроме того, важнейшим источником информации при этом явились реликтовые включения в медеплавильных шлаках фрагментов исходных медных руд. Применение традиционного в археологии типологического анализа артефактов также привело к таким же выводам [6]. Минералого-петрографические исследования, рентгеноструктурные и химические анализы вещества импортных каменных орудий, литейных форм также позволил выполнить их привязку к сырьевой базе (на примере Картамышского рудопроявления медных руд), расположенной в Поднепровье [7].

Практические наработки позволили нам выделить оптимальный комплекс методов исследований, объектов исследований и решаемых ими археологических и геологических задач [5]. В процессе выполнения лабораторных исследований археологических находок и продуктов экспериментальных металлургических плавок был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-2, установка для рентгеноспектрального анализа (спектрометры ARL 8410-131 и ARL 9900), микрозондовый анализатор РЕМ 106 И.

Так для общей предварительной характеристики минерального состава, структурно-текстурных особенностей, включений кристаллических фаз эффективно использовались нами минералого-петрографические методы. Для типизации химического состава руд, металлургических шлаков, а также реконструкции технологии переработки руд использовался химический анализ. Для достоверной диагностики минералов и кристаллических фаз каменных орудий (песты, мотыги, терочники, литейные формы), установления технологии металлургического передела руд, источника минерального сырья применялся рентгеноструктурный анализ. Для типизации горных пород, установления типоморфных особенностей слагающих их минералов для установления коренных выходов горных пород, которые разрабатывались в древности, использовался химический анализ мономинеральных фракций, а также микрозондовые анализы. С целью получения полной и достоверной характеристики химического состава руд и продуктов металлургического передела, для установления меднорудных объектов, которые послужили источниками минерального сырья, эффективным оказался рентгеноспектральный анализ.

Микрозондовые исследования шлаков, штейнов, меди черновой плавки экспериментальных работ, а также археологических материалов позволило установить присутствие многочисленных включений иных фаз (в том числе металлических и интерметаллических) внутри них, что по-новому позволило рассматривать металл и изделия из него. Даже общее макроскопическое рассмотрение слитков экспериментальных плавок позволяет установить элементы зональности, стратификации вещества — над слитком черновой меди установлена рубашка из невосстановленной меди представленной халькозином, а в нижней части слитка — свинцовой плёнкой. Как известно, Е. Н. Черных выделяет различные типы бронз по спектру и уровню содержаний элементов-примесей, что позволило ему привязать изученный металл к определённым сырьевым базам [8]. Последнее требует дополнительного изучения и уточнения с использованием экспериментальных и лабораторных исследований на предмет стратификации примесных элементов в слитках черновой меди. В случае ясно выраженной стратификации последних в металлических слитках необходимо ввести соответствующие поправки при интерпретации полученных результатов. Так, разные порции металла, разлитые из одной ёмкости расплавленного металла могут отличаться содержаниями примесных элементов. В дальнейшем следует пересмотреть исторические реконструкции, построенные на основании содержаний последних в металле слитков и металлических изделий. Стратификация вещества в расплаве ранее была прослежена Д. В. Наумовым и С. С. Миняевым при определении химического состава металлических предметов Самарского клада, но эти результаты не были осмыслены авторами и не получили дальнейшего развития [9].

Таким образом, важнейшими итогами изучения вещественного состава продуктов металлургического производства, исходных руд, реконструкции технологии металлургического передела медных руд, а также выяснение происходящих при этом закономерностей перераспределения химических элементов позволяет выйти на известные, а возможно, и на пока невыявленные источники минерального сырья. Вещественный состав продуктов металлопроизводства может отражать как особенности состава исходных руд, состав легирующих присадок, а также нести в себе особенности состава импортного металла. Особое значение для определения сырьевой базы имеет изучение реликтовых включений исходной руды. Искусственное легирование существенно может изменить уровень содержаний многих примесных элементов, что осложняет привязку к сырьевой базе искусственно легированных бронз. При выделении химических типов бронз необходимо учитывать стратификацию вещества в расплаве металла.

Литература

1. *Черных Е. Н., Луньков В. Ю., Кузьминых С. В., Ровира С., Вальков Д. В., Антипина Е. Е., Лебедева Е. Ю.* Каргалы. Т. III. М.: Языки славянской культуры, 2004. 320 с.

2. *Шумилов И. Х.., Шубин Ю. П., Каблис Г. Н.* Сульфиды меди псевдоморфоз по флоре в пермских отложениях восточной оконечности Бахмутской котловины Донбасса // Минералогический журнал, Т. 29. № 4. К., 2007. С. 38–46.

3. *Бровендер Ю. М., Шубин Ю. П.* К вопросу о закономерностях перераспределения химических элементов в процессе металлургического передела медных руд в эпоху бронзы // Проблеми гірничої археології (Матеріали VII-го міжнародного Картамиського польового археологічного семінару) Алчевськ, 2009 р. С. 90–96.

4. *Шубин Ю. П.* Увязка продуктов древнего металлургического производства с рудной базой // Наук. праці Укр НДМІ НАН України, Вип. 2 /Під заг. ред. А.В. Анциферова. — Донецьк, Укр НДМІ НАН України, 2010. С. 192–202.

5. *Шубин Ю. П.* Значение свидетельств древнего горнометаллургического производства для геологических изысканий и методы их исследований // Наук. Праці Укр НДМІ НАН України, 2011. С. 76—82.

6. *Пряхин А. Д.* Мословское поселение металлургов-литейщиков епохи поздней бронзы. Кн. 2. Воронеж: Изд. ВГУ, 1996. 176 с.

7. *Нікітенко І. С.* Про матеріали кам'яних знарядь Картамиського археологічного мікрорайону

епохи бронзи, виготовлених з привозної сировини // Науковий вісник НГУ. 2010. Вип. 9–10. С. 5–9.

8. *Черных Е. Н.* Медь из Хвалынских могильников и ее параллели (по данням спектроаналитических исследований) // Хвалынские энеолитические могильники и хвалынская энеолитическая культура. Исследования материалов / Составитель и научный редактор С.А. Агапов. Самара: «Поволжье», 2010. С. 219–233.

9. *Наумов Д. В.* Приложение. Химический состав металлических предметов Самарского клада / Наумов Д.В., Миняев С.С. // Бочкарёв В.С. Новый клад прикубанских бронз из Ростовской области // КСИА. № 132. М.: Наука, 1972. С. 89–91.

Содержание

1. История и философия минералогии. Современные проблемы минералогии

Проблема строительных единиц в кристаллогенезисе
А. М. Асхабов 13

Вклад Н. П. Юшкина в развитие Геологического музея им. А. А. Чернова
И. С. Астахова, Л. Р. Жданова 15

В. И. Вернадский и Н. П. Юшкин о проблеме возникновения жизни
Ю. Л. Войтеховский 17

Северная научно-промысловая экспедиция: комплексные исследования Европейского Северо-Востока России в 1920–1925 гг.
А. А. Иевлев 18

Кристаллографические «рельсы» Федорова
Е. В. Колониченко 20

К вопросу о структуризации минерального вещества
О. С. Кочетков 22

Минералогическая научно-педагогическая школа Н. П. Юшкина на кафедре геологии Сыктывкарского государственного университета
Т. П. Майорова 25

В. И. Вернадский в Киеве: научно-организационная деятельность в области минералогии и смежных наук
В. И. Павлишин 27

Развитие идей академика Н. П. Юшкина в научной школе по прикладной минералогии Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н. М. Федоровского
Б. И. Пирогов, Е. Г. Ожогина, В. И. Кузьмин 28

Памяти Николая Павловича Юшкина
А. М. Плякин 31

К истории открытия и изучения редкометально-редкоземельных минералов на Тимане
А. М. Плякин 34

Новая жизнь старого определения понятия «Минерал» В. И. Вернадского. Возможность описания новых минералогических подцарств — наноминералов (кавикластов) и минералоидов
М. Ю. Поваренных 36

Судьбоносность встреч с академиком Николаем Павловичем Юшкиным
А. К. Полиенко 40

М.В. Ломоносов и проблемы динамики изменений элементного состава при преобразовании углей
С. В. Рябинкин 42

Геологические исследования Коми края
М. Б. Тарбаев, А. А. Иевлев, Н. Н. Тимонина, А. М. Плякин, И. С. Астахова 44

К истории использования терригенных минералов
в седиментологических и палеогеографических исследованиях
Э. С. Щербаков 46

Проблемы осадочных марганцевых карбонатов
Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис 49

Марганец как индикатор процессов диагенеза. Аналитический обзор
Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис 52

Гигантские кристаллы кварца Урала в музеях России
П. П. Юхтанов 55

Kostov's crystal-structural and paragenetic classification of minerals completed
(Dedicated to the 100th anniversary of the birth of academician Ivan Kostov)
R. I. Kostov 58

2. Минералогия месторождений полезных ископаемых. Топоминералогия

Минеральный состав тиманских отложений юга Печоро-Кожвинского мегавала
В. Н. Абрамов, Л. П. Черкес, Т. В. Антоновская *63*

Сульфотеллуриды серебра и сурьмы в рудах золоторудных месторождений
Аллах-Юньского золотоносного пояса (В. Якутия)
Г. С. Анисимова, С. К. Попова 65

Минералогическая характеристика минерализации Южного Тимана
Н. В. Берг, Н. С. Сиваш 68

Новый формационный тип полиметаллической минерализации —
миссисипский в отложениях осадочного чехла Южного Тимана
Н. В. Берг 70

Топоминералогия пирита и поисково-прогнозная модель колчеданного
оруденения Передового хребта Северного Кавказа
И. А. Богуш, Г. В. Рябов 72

Основные типы алмазоносных кимберлитовых пород и их минералогические особенности
В. К. Гаранин 75

Благороднометальное оруденение Хурай-Жалгинского рудопроявления
в глаукофансодержащих метабазитах Восточного Саяна
Б. Б. Дамдинов, Е. В. Кислов, В. Ю. Семенов 77

Изотопный состав углерода в алмазах Украины
В. Н. Квасница, В. И. Силаев, И. В.Смолева 79

Ряды минералогической зональности гидротермальных золоторудных
месторождений и рудопроявлений Восточной Якутии
А. В. Кокин 82

Топоминералогия россыпного золота Приполярного Урала
С. К. Кузнецов, Т. П. Майорова, К. Г. Курылева, В. Н. Филиппов 85

Минеральный состав хромовых руд Лагортинско-Кершорской
площади на Полярном Урале
С. К.Кузнецов, Р. И.Шайбеков, М. М.Гайкович, Р. С.Ковалевич,
М. В.Вокуев, С. С.Шевчук 88

Физико-химические преобразования вещественного состава россыпей
золота в зоне гипергенеза
И. В. Кузнецова, Л. И. Козак 91

Минералогия первичных и окисленных руд Бобриковского
золото-полиметаллического месторождения в Донбассе
М. В. Курило 93

Сравнение хлорита из коры выветривания кимберлитов и перекрывающих
осадочных отложений Якутской алмазоносной провинции
(по данным рентгенографического анализа)
Л. В. Лисковая 94

Лунные хромшпинелиды из реголита станций Луна-16, -20, -24
А. Б. Макеев 97

Природа алмазоносности Тимана и Урала
Б. А. Мальков 100

Реальные перспективы коренной и россыпной алмазоносности Среднего Тимана
Б. А. Мальков 103

Ильменит и рутил в отложениях хомолхинской свиты (Хомолхинский рудный узел,
Ленский золотоносный район)
С. А. Онищенко 105

Химико-аналитическое определение крупности золота в рудоносных скарнах
северного фланга Тырныаузского рудного поля (Кабардино-Балкарская республика)
С. Г. Парада, В. В. Столяров 109

Микропарагенезисы теллуридов висмута, серебра и золота Березитового
золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье)
Л. И. Рогулина, Г. С. Анисимова, Е. Н. Воропаева *111*

Минералы-носители никеля и кобальта в верхнеюрских породах
Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев
В. А. Салдин, И. Н. Бурцев 114

Магнетит Шохкадамбулакского железорудного месторождения
(Северный Таджикистан) и особенности его состава
Н. С. Сафаралиев, А. Р. Файзиев 118

Пемзообразные сидеритолиты как пример неизвестного ранее типа горных пород
В. И. Силаев, Д. Н. Ремизов, И. И. Голубева, В. Н. Филиппов,
В. П. Лютоев, Ю. С. Симакова 120

Минералогия глинистых прослоев и нерастворимых остатков солей
Верхнепечорского месторождения
Ю. С. Симакова, В. Н. Леденцов, С. Н. Шанина 124

Особенности рудной минерализации риодацитовых порфиров из разреза
Печенгского комплекса пород, вскрытого скважиной СГ-3
П. К. Скуфьин, Ю. Н. Яковлев 126

Особенности постседиментационного преобразования соляных пород
Верхнекамского месторождения
А. Ф. Сметанников,С. Н. Шанина 129

Хромшпинелиды из доуральских гипербазитов (Полярный Урал)
А. А. Соболева, К. В. Куликова, Н. Б. Кузнецов, В. Н.Филиппов, Е. А. Белоусова 133

Замещение фоссилий палеозойских пород Урала вторичными минералами
Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов 135

Геологическая и минералогическая уникальность месторождения Кондёр (Хабаровский край, РФ)
Л. Б. Сушкин 138

Редкоземельная минерализация золоторудного проявления Секущий (Северная Чукотка)
В. Д. Тихомирова, Р. С. Ковалевич, В. Н. Филиппов 141

Математические модели пространственных форм минеральных ассоциаций в песчаных коллекторах
В. Н. Устинова, И. Г. Устинова, Н. Н. Стариков, Д. В. Волегов 144

Благородный клиногумит Кухилалского месторождения (Таджикистан)
А. Р. Файзиев, С. А. Эльназаров 147

Минералы серебра месторождений Адрасман-Канимансурского рудного поля (Таджикистан)
М. М. Фозилов 150

Топоминералогическая и прогнозная карты Зирабулак-Зиаэтдинского региона Узбекистана
В. Д. Цой, С. Е. Булин, Ш. П. Алимов 152

Анальцим Верхнекамского месторождения солей
И. И. Чайковский, Е. В. Чайковская 154

Новая находка германида палладия (Pd_2Ge)
Г. И. Шведов, А. И. Стехин, А. В. Тарасов 157

Гидротермальный кварц Центрального Донбасса
Ю. П. Шубин *159*

3. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций

Эволюция циркона в позднемеловых гранитоидных сериях Дальнего Востока
В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин 165

Типоморфизм самородного золота золоторудных месторождений Западной Калбы
Ю. С. Ананьев, А. Я. Пшеничкин 167

Минеральные ассоциации тиманских отложений юга Печоро-Кожвинского мегавала как индикаторы условий осадконакопления
Т. В. Антоновская 169

Безрудный жильный кварц Урала (онтогенез, минералогия)
А. И. Белковский 171

Вторичные включения стекла с «шапочкой» в кварце REE-U-Th месторождения Диброва (Украинский щит)
В. Н. Бельский, Д. К. Возняк, О. А. Крамар 173

О формах выделения платины в углеродистых сланцах
Н. В. Бердников, М. А. Пугачевский 175

Распределение азотных и водородных центров в кристаллах эклогитового генезиса из трубки Нюрбинская, Якутия
И. Н. Богуш, З. В. Специус, О. Е. Ковальчук 177

Типоморфизм внутренних границ и онтогенез минеральных агрегатов
Р. Л. Бродская, Ю. Б. Марин 180

Минералогия марганцевых пород Собско-Пайпудынской площади, Полярный Урал
А. И. Брусницын, А. Н. Зайцев, В. Н. Кулешов 182

Люминесценция кварца пегматитоносных гранитоидов гранит-лейкогранитовой формации с граносиенитами Западной Монголии
О. В. Бухарова 185

Сравнительная спектроскопия алмазов из попигайского кратера и якутитов
Е. А. Васильев, В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. В. Козлов, Г. И.Шафрановский, А. Л. Земнухов, Б. С. Помазанский 187

Первая находка талькусита на Приполярном Урале (Сертыньинский комплекс)
И. И. Голубева, В. Н. Филиппов 190

Новые данные по минералогии алмазов россыпепроявлений южной части Сибирской платформы
К. Н. Егоров, О. Б. Олейников 193

Коренные источники высокохромистых хромшпинелидов «курунгского» типа – ложных минералов-спутников алмазов на Сибирской платформе
К. Н. Егоров 195

Минералогический состав крупных фракций в профиле подзолов хребта Малдынырд (Приполярный Урал)
Е. В. Жангуров, А. А. Дымов, И. И. Голубева, Н. Х. Хачатурян 198

Типоморфные особенности циркона метасоматитов и пегматитов Цахиринского редкометального проявления (Западная Монголия)
К. С. Зенина, С. И. Коноваленко 201

Типоморфные особенности серпентина в кимберлитах
Н. Н. Зинчук 202

Особенности образования и изменения глинистых минералов в отложениях вулканогенной формации при седиментогенезе
Н. Н. Зинчук 204

Термическое восстановление радиационно-окисленного железа в структуре турмалинов — типоморфный признак минералов, подвергнутых воздействию радиационных полей
В. П. Иваницкий, А. Б. Брик, Е. Е. Гречановская, Э. В. Польшин, Г. Г. Влайков, Ю. А. Галабурда 207

Вторичная минерализация в апориолитовых сланцах, Приполярный Урал
И. В. Козырева, И. В. Швецова 209

Микро-наноансамбли золота – прямые индикаторы условий формирования золоторудных месторождений (на примере Узбекистана)
Р. И. Конеев, Р. А. Халматов 211

Особенности условий образования кварцитов Антоновской группы месторождений
М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева, О. С. Разва 213

Находки самородного железа в пиритовых конкрециях колчеданного рудопроявления в урочище Тархановская пристань
Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева, О. П. Шиловский, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин 215

Геохимические предпосылки образования самородного железа в пиритовых конкрециях зон разгрузок сероводородных сипов Среднерусского палеоморя
Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева, О. П. Шиловский 217

Цирконы и бадделеиты в мафит-ультрамафитах ЮВ Фенноскандии
В. В. Куликова, В. С. Куликов, В. Д. Слюсарев, Я. В. Бычкова 219

Сравнительная характеристика алланита методом пиролизной хроматографии
А. А. Кульчицкая, В. Н. Бельский, Д. К. Возняк 221

Роль типоморфизма минералов редкометалльных месторождений в решении генетических и практических проблем
И. И. Куприянова, О. А. Кукушкина 224

Типоморфные особенности хромшпинелидов из магматических пород севера Восточно-Европейской платформы
Л. П. Лобкова, И. М. Кукуй, Э. В. Никитина 226

U-флюорит – индикатор дифференцированности рудных компонентов Пержанского фенакит-гентгельвинового месторождения (Украинский щит)
Т. Н. Лупашко, А. Н. Таращан, Е. А. Ильченко, Е. Е. Гречановская, Л. С. Дерский, А. А. Вишневский 228

Особенности состава и строения железомарганцевых конкреций шельфа Балтийского моря
Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк 232

Микро- и наноразмерные выделения золота в позднепермских отложениях реки Сухоны
Т. В. Майдль, В. Н. Филиппов, И. А. Мурзина 234

Типоморфное значение редкоземельных элементов в пиритах (на примере Горного Крыма)
Т. П. Майорова, С. А. Светов, К. М. Седаева 237

Хромиты из золотоносных конглобрекчий в верховье р. Малая Кара
Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов, И. В. Швецова 239

Морфология и химический состав самородного золота Сквирской площади (юго-западная часть Украинского щита)
А. В. Павлюк 241

Структурный типоморфизм слоистых минералов в донных марганцевых корках морей и озер
Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, Я. Д. Пышная 243

Якутиты: новые результаты минералого-геохимических исследований
В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев, А. Л. Земнухов, Б. С. Помазанский 246

Углеродные sp^2-гибридизированные нано-и микроструктурированные образования в глобулярном лейкогаббро Верхнеталнахской интрузии
В. А. Пономарчук, В. В. Рябов, А. Т. Титов, Т. Н. Мороз, А. Н. Пыряев, Д. В. Семенова, А. В. Пономарчук 249

Микроминералы тяжелых металлов в гипергенных карбонатных отложениях Белореченского месторождения (Северный Кавказ)
Ю. В. Попов, Н. М. Попова 251

Морфологический анализ явления метасоматоза
В. А. Попов 253

Микровключения в минералах платиновой группы Гарьского узла Приамурской платиноносной провинции
В. И. Рождествина 255

Минералогия карбонатно-силикатных метасоматитов и карбонатитоподобных пород Западного Прибайкалья
В. Б. Савельева, Е .П. Базарова 258

О природе ксеногенных зерен циркона в щелочных вулканитах линейных структур океанического дна Южной Атлантики
С. Г. Сколотнев 261

Форма проявления и состав кварцевых агрегатов в ультракислых вулканитах из эруптивных брекчий Печенгского рудного поля
П. К. Скуфьин 263

Флюидные включения в жильном кварце проявления Кажимъю
Н. В. Сокерина 266

Газовый состав рудообразующего флюида рудопроявления Караванное
Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина 268

Петрохимические особенности образования диагенетических минерализаций в аргиллитах верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы
Т. М. Сокур 270

Петрографические особенности кислых пород горы Двугорбой Мутновско-Гореловской группы вулканов, Камчатка
О. М. Топчиева , А. Е. Шмыров 272

Монацит гидротермально-метасоматических пород (Новобобровское рудное поле, Средний Тиман)
О. В. Удоратина, А. Вирюс, И. В. Козырева, И. В. Швецова, В. А. Капитанова 275

Особенности цирконов и редкоземельных минералов кварцитопесчаников, перекрывающих гранитный массив Маньхамбо (Северный Урал)
О. В. Удоратина, Д. А. Варламов, Н. Ю. Никулова 278

Типоморфные особенности самородного золота Андреевского месторождения (Южный Урал)
А. А. Храмов 281

О возможном импактном происхождении Южно-Синегорской вулкано-тектонической депрессии (Юго-Западное Приморье)
В. А. Цельмович, Ю. С. Бретштейн 283

Микрозондовая диагностика космических и терригенных магнитных частиц из отложений мезозоя–кайнозоя
В. А. Цельмович, А. Ю. Куражковский 286

Редкоземельная минерализация в габбро-долеритах
уч. Длинный (Пай-Хой, Югорский полуостров)
Р. И. Шайбеков 289

4. Минералогия кристаллографии. Морфология и анатомия кристаллов

Упорядочение катионов в структурных позициях цинкового аналога сенаита — нового представителя группы кричтонита
С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов 295

Структурообразующая роль Tl^+ в природных и синтетических сульфидах
С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина 297

Об универсальности строения катионных каркасов в кристаллических структурах сульфидов тяжелых металлов (Pb, Bi, Hg, Sb)
С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина 300

Комбинация простых форм как алгебраическая полуструктура
Ю. Л. Войтеховский 303

Равновесные формы кристаллов
О. К. Иванов 304

Морфология кристаллов самородной меди как индикатор условий ее образования
И. В. Квасница 307

Структурно-химическая эволюция минералообразования в зонах окисления рудных месторождений (на примере сульфатов железа)
С. В. Кривовичев 310

О вычислении размерной зависимости теплоты фазового перехода кристалл-жидкость
М. Н. Магомедов 312

Карбонатные сталактиты на бетонных сооружениях
А. А. Махнач 315

Влияние стехиометрии на распределение ионов кобальта и никеля в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное»
В. В. Онуфриенок 317

Особенности распределения золота в кристаллической структуре и в руде на примере пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное»
В. В. Онуфриенок 319

Кристалломорфология сперрилита из золотоносных россыпей юга Красноярского края
А. Я. Пшеничкин, Г. И. Шведов, В. В. Некос 321

Морфология и анатомия искусственных алмазов
В. И. Ракин, Н. Н. Пискунова 324

Сиреневое чудо Сибири — чароит: кристаллическая структура и политипия
И. В. Рождественская, Э. Маньоли, М. Цанк, В. Депмайер, У. Колб 326

Синтетические диванадаты — разновидности минералов группы мелилита: особенности кристаллохимии
Е. В. Яковлева, О. В. Якубович, О. В. Димитрова 328

5. Кристаллическое и некристаллическое состояние минерального вещества. Минералы и минералоиды

Влияние немагнитных примесей на критические свойства магнетиков описываемых решеточными моделями Изинга и Поттса
А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев 333

Локальные электропроводящие свойства, состав и структура шунгитов Карелии
Е. А. Голубев 335

Структурные параметры шунгитов по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии
Е. А. Голубев, В. В. Уляшев, А. А. Велигжанин 337

Авторадиационные повреждения в цирконе по данным компьютерного моделирования и проблемы изоляции радиоактивных отходов
А. Е. Гречановский, А. Б. Брик, В. В. Радчук, Б. Г. Шабалин 339

Оценка температур графитизации в зонах разломов с помощью рамановской спектроскопии
Ю. В. Данилова, С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова 341

Метамиктный и кристаллический циркон и его ЭПР-характеристики
Л. С. Дерский 344

Кристаллохимические особенности состояния железа в синтетических кристаллитах оксидов железа по данным мессбауэровской спектроскопии
В. П. Иваницкий, Н. А. Дудченко, А. Б. Брик, Э. В. Польшин, Я. В. Редько 347

Форма подложки и ее влияние на формирование надмолекулярно упорядоченных структур при осаждении монодисперсных сферических частиц кремнезема
Д. В. Камашев 350

Некоторые соображения о минерале «шунгит» и шунгитовой породе (Медвежьегорский район, Карелия)
В. В. Куликова, Ю. К. Калинин, В. С. Куликов, А. Н. Терновой 352

Мессбауэровские исследования природных железооксидных пигментов
А. Ю. Лысюк, В. П. Лютоев 357

Неорганические полимерные структуры и упруго-пластичные состояния геологической среды
С. Х. Магидов 360

Малоугловые синхротронные исследования влияния термической обработки на структуру смеси оксида алюминия с полимером
А. П. Петраков, Е. Ф. Кривошапкина , Я. В. Зубавичус, В. В. Уляшев 362

О фрустумации наиболее простых по минеральному составу и генезису горных пород на примере благородных опалов
М. Ю. Поваренных, Е. Н. Матвиенко, В. А. Рассулов 363

Процессы испарения и термодинамические свойства перовскита $CaTiO_3$
С. И. Шорников 367

From biomass to glassy carbon and carbynes: evidence of possible meteorite impact shock coalification and carbonization
K. Ernstson, T. G. Shumilova, S. I. Isaenko, A. Neumair, M. A. Rappenglück 369

Stable isotope data on the genesis of yushkinite in Pay-Khoy
J. C. Melgarejo, J. Proenza, J. Perona, A. Camprubí, C. Canet, J. Solé, P. Alfonso, J. Tritlla, N. P. Yushkin 371

6. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования

Натриевый мэйджорит: экспериментальное изучение фазовых равновесий, твердых растворов и структурных особенностей при 7–20 ГПа
А. В. Бобров, А. М. Дымшиц, Л. Бинди, Ю. А. Литвин 377

Синтез микроволокон состава диоксид циркония — диоксид церия
А. Ю. Бугаева, И. В. Лоухина 379

Экспериментальное изучение взаимодействия и плавления модельного перидотита с флюидом H_2O-NaCl при 6 ГПа
В. Г. Бутвина, О. Г. Сафонов 380

Типоморфные особенности углеродного вещества, синтезированного из флюида C-O-H состава при 600–800 °С и 500–1000 атм
Л. А. Иванова, Т. Г. Шумилова, В. Я. Медведев, С. С.Шевчук, С. И. Исаенко, М. В. Марчук 383

Кластер: от термина свободного пользования к статистически обоснованному объекту
В. В. Кириллова, Ю. А. Ткачев 385

Статистика кластеров в совокупности случайно размещенных точек
В. В. Кириллова, Ю. А. Ткачев 388

Абсорбция рентгеновских лучей в растворе KNO_3 при изменении температуры
А. А. Кряжев 390

Биогенное концентрирование палладия микроскопическими грибами
Н. Г. Куимова, В. И. Радомская, Л. М. Павлова 393

Структура и электронно-дырочные центры нанодисперсных оксидциркониевых материалов
В. П. Лютоев, Ю. И. Рябков, С. С. Шевчук, Б. А. Макеев, С. А. Попова, О. С. Головатая 396

Экспериментальное моделирование отложения золота в рудных телах Покровского месторождения
Н. С. Остапенко, О. Н. Нерода, С. И. Бородавкин 401

АСМ-исследование морфолого-кинетических следствий локальных механических воздействий на рост и растворение кристаллов
Н. Н. Пискунова, А. М. Асхабов 403

Кристаллизация куперита и платины в системах Pt-Fe-S-H_2O и Pt-Fe-S-C-H_2O при 400 °С, Рфл = 1 кбар
Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов, А. В. Руслан 406

Фазовые превращения в гематит-бёмитовом боксите под воздействием электромагнитных волн в восстановительной среде
А. Н. Пономаренко, А. Б. Брик, Н. А. Дудченко, В. П. Лютоев, В. И. Силаев 408

Поведение Li-замещенного натролита при термической дегидратации
Ю. В. Серёткин, В. В. Бакакин 410

О взаимодействии $CaSO_4$ с Cu-Fe сульфидным расплавом
Е. Ф. Синякова, В. И. Косяков, А. С. Борисенко, Н. С.Карманов, В. А.Шестаков, К. А. Кох 412

Формы выделения примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации эвтектики борнит-промежуточный твердый раствор
Е. Ф. Синякова, В. И. Косяков, Н. С.Карманов 414

Спонтанное образование электропроводящей фазы при диссоциации кальцита в электрическом поле
В. В. Соболев 417

Физико-химические особенности роста алмаза из газовой фазы
В. В. Соболев 419

Влияние электрического насыщения линии ЯМР на спин-решеточную релаксацию в кристаллах GaAs:In
А. Л. Столыпко 422

Исследование спин-решеточного взаимодействия в GaAs : Cr
А. Л. Столыпко 423

Закономерности взаимодействия амфиболитов с H_2O-NaCl флюидами при 900 °С, 5 кбар
Л. И. Ходоревская 425

Межфазовое распределение Pb и Zn в процессе кристаллизации гранитного расплава
В. Ю. Чевычелов 427

7. Биоминералогия. Органические минералы и биоминеральные взаимодействия

К вопросу о связующих функциях мира минералов и биотических сообществ
Е. Е. Барабашева 433

Сравнение структурных особенностей керогена доманиковых отложений
Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев 436

Изотопный состав углерода индивидуальных алканов битумоида и термобитума средневолжских горючих сланцев
Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная 437

Состав стабильных изотопов глендонитов из отложений Белого моря
О. С. Ветошкина, А. Р. Гептнер, В. В. Петрова 439

Изотопный состав углерода и кислорода раковин Юрских эпистомин в бассейне р. Унжи
О. С. Ветошкина, С. В. Лыюров, Д. А. Бушнев 442

Синтез и свойства синтетических аналогов биогенного магнетита
И. Н. Герасимец, О. В. Петренко, Т. С. Савченко, А. Б. Брик, Н. А. Дудченко, Ю. В. Карданец 444

Кинетика кристаллизации из модельных растворов смешанной слюны по данным дисперсионного анализа
О. А. Голованова, Е. С. Чиканова 445

Кристаллизация оксалата кальция в присутствии валина и лизина
О. А. Голованова, В. В. Корольков, Ю. О. Пунин 447

Особенности фосфатной биоминерализации у позднепалеозойских конодонтов
А. В. Журавлев 449

Кристаллическая структура биогенных уэдделлитов с различным содержанием воды
А. Р. Изатулина, В. В. Гуржий, О. В. Франк-Каменецкая, А. В. Русаков, М. С. Зеленская, К. В. Сазанова 452

Микроразмерная минерализация в юрских аммонитах
В. И. Каткова, В. Н. Филлипов 454

Изоморфно-полиморфные соотношения органических молекулярных кристаллов: тип межмолекулярных взаимодействий и конфигурация молекул
Е. Н. Котельникова 455

Югорская субпровинция янтаря
А. В. Крылов, Е. А. Юферова, Е. А. Васильев 458

Минеральные агрегаты специфичного облика в литологических обособлениях осадочных пород
Л. В. Леонова, Т. В. Литвинова, С. П. Главатских 461

Состав и структура черного пигментного холелита
Е. В. Машина 464

Гидрохимическое моделирование карбонатообразования на источнике «Васькин ключ» (р. Сухона)
Т. П. Митюшева 466

Биоминерагенез как глобально значимое явление и одна из характеристик осадочного процесса
Н. К. Оспанова 470

Гидратная гипотеза возникновения живой материи (LOH-Hypothesis): подземные лаборатории природы как место синтеза первых живых организмов
В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич, А. В. Дзябченко 472

Распространение химических элементов в структуре уролитов
А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова 475

Радиационно–активированные парамагнитные центры в эмали зубов и ретроспективная дозиметрия человека
В. В. Радчук 477

Биоминералы и молекулы биомаркеры растений — торфообразователей
В. И. Рождествина, А. А. Киселева, Н. Ю. Леусова 479

Органическая геохимия визейских углей севера Предуральского прогиба
Н. Н. Рябинкина, О. В. Валяева, С. В. Рябинкин 481

Рентгеновская микротомография: использование в минералогических и палеонтологических исследованиях
М. Н. Уразаева, Е. О. Стаценко, Е. С. Пономаренко, Г. В. Сонин, А. А. Галеев, В. В. Силантьев 483

Биологические апатиты и апатит-органические нанокомпозиты: состав, структура, синтез
О. В. Франк-Каменецкая 485

Определение изотопного состава углерода аминокислот в геологических объектах
С. Н. Шанина, Д. А. Бушнев 488

8. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья

Геотехнологические свойства перлит-витрозитов, шунгитов и цеолитов Казахстана и перспективы их использования в качестве нетрадиционной минерально-сырьевой базы для повышения урожайности сельхозкультур и сохранности продовольственной продукции. Часть 1
О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Л. Т. Калдыбаева 493

Геотехнологические свойства перлит-витрозитов, шунгитов и цеолитов Казахстана и перспективы их использования в качестве нетрадиционной минерально-сырьевой базы для повышения урожайности сельхозкультур и сохранности продовольственной продукции. Часть 2
О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Л. Т. Калдыбаева 497

Минералого-технологическая типизация ртутных руд месторождений различных типов
А. А. Богдасаров, М. А. Богдасаров 501

Сорбционные материалы растительного происхождения как альтернатива минеральным сорбентам
О. В. Броварова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов И. И. Шуктомова, Н. Г.Рачкова 502

Получение керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 из продуктов карботермической переработки лейкоксена
П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс 504

Минералогическое геоматериаловедение как основа рационального использования минерального сырья
О. Б. Котова 506

Кинетика и продукты ионного обмена мурманита и ломоносовита в растворах $AgNO_3$
И. С. Лыкова, Н. В. Чуканов, А. И. Казаков, В. П. Тарасов, И. В. Пеков, Н. А. Червонная, В. О. Япаскурт 508

Изучение структурных примесей в особо чистых разностях кварца методом ЭПР
В. П. Лютоев 510

Использование традиционных методов обогащения рутилового сырья
Л. Ю. Назарова, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Ю. И. Рябков 516

Технологическая минералогия металлургических шлаков
С. С. Потапов, Д. С. Потапов, Д. В. Макаров 518

Электрофизические свойства керамики, синтезированной из боксита
Н. А. Секушин, Ю. И. Рябков 521

Отвалы пирометаллургических клинкеров как техногенное рудное месторождение
А. Ф. Хазов, Е. А. Меньшикова 523

Новые направления использования магнийсиликатных пород
Л. И. Худякова, О. В. Войлошников, Е. В. Кислов 528

Значение и методы изучения археологических свидетельств производственной деятельности в практике геологических исследований и для исторических реконструкций
Ю. П. Шубин 530

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
(Юшкинские чтения–2013)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия
19–22 мая 2013 г.

MODERN PROBLEMS OF THEORETICAL, EXPERIMENTAL
AND APLLIED MINERALOGY
(Yushkin Memorial Seminar–2013)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia
19–22 May 2013

На обложке: Юшкинитовое ущелье, р. Силоваяха, Пай-Хой.
На переднем плане — минерал юшкинит в кварц-кальцитовом агрегате.
Фото С. И. Плосковой, Н. С. Ковальчук.

Компьютерная верстка: Р. А. Шуктомов

Компьютерный набор. Подписано в печать 11.05.2013
Бумага офсетная. Печать РИЗО.
Тираж 150 Усл. печ. л. 68.5 Заказ 902

Издательско-информационный отдел
ИГ Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП-2, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
geoprint@geo.komisc.ru