Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

ТЕОРИЯ, ИСТОРИЯ, ФИЛОСОФИЯ И ПРАКТИКА МИНЕРАЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ IV МЕЖДУНАРОДНОГО
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СЕМИНАРА

Сыктывкар, Республика Коми
17—20 мая 2006 г.

THE THEORY, HISTORY, PHILOSOPHY AND PRACTICE OF MINERALOGY

PROCEEDINGS OF IV INTERNATIONAL
MINERALOGICAL SEMINAR

Syktyvkar, Komi Republic
17—20 May 2006

Сыктывкар
Геопринт
2006

УДК 549

Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 328 с.

ISBN 5-98491-019-5

В сборнике представлены материалы IV Международного семинара “Теория, история, философия и практика минералогии”, в которых обсуждаются различные аспекты минералогической науки: от структурной упорядоченности минерального вещества на наноуровне до решения геологических задач минералогическими методами, приводятся новейшие результаты исследований минералов и процессов минералообразования, затрагиваются методологические и философские вопросы естествознания.

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

Тексты докладов воспроизводятся в авторской редакции с незначительной технической правкой.

UDK 549

The theory, history, philosophy and practice of mineralogy: Proceedings of IV International Mineralogical Seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2006. 328 p.

In the proceedings book of IV International Seminar “The theory, history, philosophy and practice of mineralogy ” in which various aspects of a mineralogical science are discussed: from structural orderliness of mineral substance on nano- level, up to the decision of geological problems by mineralogical methods, the newest results of researches of minerals and mineral forming processes, methodological and philosophical questions of natural sciences are mentioned.

The book is of interest for a wide range of experts of natural scientific field.

ISBN 5-98491-019-5

© Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006

ОРГАНИЗАТОРЫ

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

ОРГКОМИТЕТ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ

Д. В. Рундквист	академик, Геологический музей им. В. И. Вернадского, Москва
Н. П. Юшкин	академик, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ЗАМЕСТИТЕЛИ

А. М. Асхабов	член-кор. РАН, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Ю. Б. Марин	профессор, Санкт-Петербургский горный институт (технический университет), Санкт-Петербург

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

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

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

В. Н. Анфилогов, А. Э. Гликин, Н. С. Бортников, И. Н. Бурцев, Ю. Л. Войтеховский, С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев, А. Ф. Кунц, Г. Н. Лысюк, В. П. Лютоев, Т. П. Майорова, А. Б. Макеев, Д. Ю. Пущаровский, М. И. Новгородова, Б. А. Остащенко, В. А. Петровский, А. М. Пыстин, В. И. Ракин, В. Н. Быков, В. С. Шацкий, Я. Э. Юдович, Н. В. Соболев, В. С. Урусов (Россия); А. А. Богдасаров (Республика Беларусь); О. Б. Бейсеев (Казахстан); Н. Зидаров, М. Малеев (Болгария); И. Карфункель (Бразилия); В. И. Павлишин, А. Н. Платонов (Украина); А. Р. Файзиев (Таджикистан); Дж. Феррарис (Италия)

РЕДАКТОРСКАЯ ГРУППА

Н. П. Юшкин (отв. редактор), А. М. Асхабов,
Н. Н. Пискунова, В. И. Ракин

ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 06-05-74025-г)
Грант Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-5191.2006.5)

ORGANIZERS

The Russian Academy of Sciences
Institute of Geology
Komi Scientific Centre of Ural Branch of RAS
All-Russia mineralogical society

ORGANIZING COMMITTEE

CHAIRMANS

D. V. Rundkvist	academician of RAS, the Geological museum of V. I.Vernadsky, Moscow
N. P. Yushkin	academician of RAS, Institute of geology of Komi SC of UB of RAS, Syktyvkar

VICE-PRESIDENTS

A. M. Askhabov	corresponding member of RAS, Institute of geology of Komi SC of UB of RAS, Syktyvkar
Yu. B. Marin	professor, the St.-Petersburg State Mining Institute (technical university), Saint-Petersburg

THE SCIENTIFIC SECRETARY

N. N. Piskunova	ph. d., Institute of geology of Komi SC of Ural branch of RAS, Syktyvkar

MEMBERS OF ORGANIZING COMMITTEE:

V. N. Anfilogov, A. E. Glikin, N. S. Bortnikov, I. N. Burtsev, Yu. L. Vojtekhovsky, S. L. Votjakov, A. A. Krasnobaev, A. F. Kunts, G. N. Lysjuk, V. P. Lutoev, T. P. Majorova, A. B. Makeev, D. Yu. Pushcharovsky, M. I. Novgorodova, B. A. Ostashchenko, V. A. Petrovsky, A. M. Pystin, V. I. Rakin, V. N. Bykov, V. S. Shatsky, Ya. E. Yudovich, N. V. Sobolev, V. S. Urusov (Russia); A. A. Bogdasarov (Byelorussia); O. B. Beiseev (Kazakhstan); N. Zidarov, M. Maleev (Bulgaria); I. Karfunkel (Brazil); V. I. Pavlishin, A. N. Platonov (Ukraine); A. R. Faiziev (Tadjikistan); G. Ferraris (Italy)

EDITORIAL GROUP

N. P. Yushkin (responsible editor), A. M. Askhabov,
N. N. Piskunova, V. I. Rakin

SUPPORT

The Russian fund of basic researches (the grant № 06-05-74025-y)
The grant of the President of the Russian Federation “Leading scientific schools” (SC-5191.2006.5)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике представлены материалы IV Международного минералогического семинара “Теория, история, философия и практика минералогии”. Семинар является продолжением серии традиционных встреч минералогов, проводящихся в г. Сыктывкаре с 1976 года, на которых обсуждаются различные проблемы теории и практики минералогической науки. Нынешний семинар посвящен 70-летию академика Н. П. Юшкина и 35-летию создания в Институте геологии КНЦ УрО РАН отдела минералогии.

Современный облик минералогической науки в значительной степени сформировался под воздействием идей и трудов Н. П. Юшкина. Научное творчество Н. П. Юшкина характеризуется большим разнообразием интересов. Оно охватывает более тридцати самостоятельных направлений — от естественно-научных и философских до узкоспециальных. За 50 лет плодотворной научной деятельности им внесен крупный вклад в общую и региональную минералогию, кристаллографию, металлогению, в изучение минеральных ресурсов и роли минералов в происхождении и обеспечении жизни. Им разработан целый ряд новых направлений теоретической и прикладной минералогии: генетикоинформационная минералогия, эволюционная минералогия, топоминералогия рудных регионов, витаминералогия (минералогия жизни), создана оригинальная концепция углеводородной кристаллизации жизни — минеральный организмобиоз, сформированы общие теоретические концепции наноминералогии и археоминералогии. Возглавляемая им Сыктывкарская минералогическая школа получила признание в России и в мире. За 35 лет своего существования отдел минералогии института превратился в один из ведущих минералогических центров нашей страны.

Тематика включенных в сборник материалов охватывает все важнейшие направления современной минералогической теории и практики. Рассматриваются вопросы истории и философии минералогии, развития новых идей и концепций, смены парадигм. Особое внимание уделено анализу структуры и разнообразия минерального мира, минераловедческим вопросам и методам минералогических исследований.

Материалы сборника публикуются с минимальной редакторской правкой.

Семинар проводится при финансовой поддержке УрО РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 06-05-74025-г) и ведущей научной школы (грант Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-5191.2006.5), ОАО “Боксит Тимана”, ОАО “Воркутауголь”, ООО “Енисей”, ООО “ЛУКОЙЛ-Коми”, ЗАО «ГГК “МИРЕКО”», ОАО “Северная нефть”, ООО “Севергазпром”.

Глава 1

МИНЕРАЛЬНЫЙ МИР И ЕГО СТРУКТУРА. ТЕОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ

СЫКТЫВКАРСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА: РОЛЬ В РАЗВИТИИ ОБЩЕЙ, РЕГИОНАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

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

Сыктывкарская минералогическая школа, официальному 35-летию которой посвящен четвертый международный семинар по теории, истории, философии и практике минералогии, за довольно небольшой исторический отрезок времени стала одним из ведущих научных центров мира по исследованию минералов в их естественной геологической среде, процессов и эволюции минералообразования.

Выдающийся минералог Джовани Феррарис в 1998 году, будучи Президентом Международной минералогической ассоциации, на ее съезде в Торонто заметил, что сегодня любой минералог мира без запинки произносит нелегкое слово Сыктывкар. Свидетельством нашего международного признания стал и тот факт, что мне было доверено восемь лет входить в состав Совета Международной минералогической ассоциации и четыре года исполнять обязанности ее вице-президента. Правда, в июле придется оставить этот пост в связи с конституционными ограничениями, допускающими пребывание в руководстве ММА двумя четырехлетними сроками.

Официальное становление Сыктывкарской минералогической школы мы относим к 18 мая 1971 года, когда был подписан приказ об организации лаборатории генетической и экспериментальной минералогии, которая далее многократно размножилась в рамках и за рамками созданного в 1981 г. Отдела минералогии. Реально же идеологически единый коллектив минералогов я начал собирать в составе лаборатории петрографии в 1969 г., привлекая в основном молодежь с обязательным прохождением через аспирантуру. Конечно, минералогические исследования в Институте геологии проводились и ранее. В 1958 г. была даже создана специальная лаборатория минералогии, в 1968 г. — лаборатория физических методов исследования минералов, но работа этих лабораторий имела в основном прикладной характер и была ориентирована на обслуживание геологических, в первую очередь петрографических и литологических направлений. С 1996 г. Сыктывкарская минералогическая школа имеет официальный статус ведущей научной школы России с главным направлением исследований “Механизмы и эволюция минералообразования в истории Земли, взаимодействие и коэволюция живого и минерального миров”.

Сейчас в лабораториях минералогического профиля работают более 70 человек, в числе их 13 докторов и 25 кандидатов наук. Это потенциал самостоятельного высокопрофессионального минералогического института. Лаборатории оснащены необходимым для проведения практически всех видов исследований минерального вещества и экспериментального моделирования минералообразующих процессов научным оборудованием, в том числе и самым современным.

Минералогами Института геологии получены весьма значительные результаты по различным направлениям исследований в области общей, региональной, экспериментальной и прикладной минералогии. Главным источником минералогических знаний является минеральный мир, поэтому важнейшим направлением было и остается изучение минералогии самых разнообразных геологических объектов, а также космических материалов (метеоритов). Была разработана оригинальная методика топоминералогических исследований и минералогического картирования. Топоминералогическими исследованиями Тимана, Урала и других регионов установлены важнейшие пространственно-временные закономерности минерало- и рудообразования, исследован минеральный состав горных пород и руд, дана их минерало-технологическая и экономическая оценка, предложены новые рациональные геотехнологии, открыт целый ряд новых минералов и разновидностей минералов, разработаны минералогические методы прогноза, поисков и оценки минеральных месторождений, обнаружены многочисленные ранее неизвестные месторождения и проявления полезных ископаемых. В СССР и в Болгарии зарегистрировано открытие пространственной кристалломорфологической зональности минеральных тел; это было первое международное открытие в области минералогии. Разработаны новые направления минералогической науки. В их числе генетикоинформационная минералогия, кристаллосимметричный анализ сложных минеральных систем, учение о реальном кристаллообразовании, кватаронная концепция конденсации вещества и рост кристаллов, минераловедческая спектроскопия, учение о минералоидах, новые направления алмазоведения, медицинская минералогия, археоминералогия. Сыктывкарские минералоги лидируют в изучении природных твердых углеводородов и органических минералов. Существенный вклад внесен в развитие биоминералогии, исследуются биоминеральные взаимодействия на всех структурно-функциональных уровнях, выявлены основные закономерности коэволюции биологического и минерального миров, разрабатываются основы витаминералогии. Создана концепция углеводородной кристаллизации жизни — минеральный организмобиоз.

Ежегодные публикации по минералогической тематике исчисляются несколькими монографиями и сотнями статей. Регулярно издается “Сыктывкарский минералогический сборник”. Работает еженедельный

Минералогический семинар, проведено уже 1021 заседание. С 1976 г. ежегодно проводятся международные и всероссийские совещания, конференции, семинары по актуальным проблемам минералогии. Установлены и интенсивно развиваются международные связи, ведутся совместные исследования с минералогами многих стран. Важную роль в популяризации и распространении минералогических знаний и результатов исследований играет Геологический музей имени А. А. Чернова, в котором функционируют зал региональной минералогии и ряд минералогических экспозиций.

Достижения Сыктывкарской минералогической школы являются результатом целеустремленного труда выдающихся, талантливых и трудолюбивых исследователей. Доктора наук А. М. Асхабов, Н. И. Брянчанинова, О. Б. Котова, С. К. Кузнецов, А. Ф. Кунц, А. Б. Макеев, Б. А. Остащенко, А. П. Петраков, В. А. Петровский, Ю. И. Пыстина, В. И. Ракин, Т. Г. Шумилова, большинство из которых начали свою научную биографию с аспирантуры, определяют стратегию и тактику минералогических исследований. Примечательно, что ни один из докторов наук не ушел из института, что свидетельствует о наличии благоприятных исследовательских ниш, созданных ими самими. Весьма плодотворно и созидательно работают кандидаты наук В. И. Силаев, В. П. Лютоев, Т. П. Майорова, В. И. Каткова, Ю. В. Глухов, О. В. Ковалева, Е. А. Голубев, И. В. Козырева и др., активно участвуя в формировании общей научной политики.

К сожалению, за эти годы мы безвозвратно потеряли ряд коллег, оставивших яркий след в истории Сыктывкарской минералогической школы: Ю. Н. Ромашкина, В. Н. Каликова, Л. А. Юшкину, С. А. Попова, Л. А. Янулову, К. П. Янулова, Н. К. Черевко.

Целенаправленная подготовка минералогических кадров ведется через базовую кафедру геологии Сыктывкарского госуниверситета, кафедры других вузов, аспирантуру, докторантуру. Работают два диссертационных совета по защите докторских и кандидатских диссертаций по шести специальностям, в том числе и по специальности “Минералогия, кристаллография”.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗНОСТИ ПРОСТРАНСТВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

(НА ПРИМЕРЕ ДВУМИНЕРАЛЬНОГО АГРЕГАТА)

О. Е. Амосова, Ю. А. Ткачев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В этой статье делается попытка исследовать одно из важных топологических свойств структуры горной породы — связность. В связи с увеличением информационных, вычислительных, технических ресурсов появилась возможность решать более сложные задачи. Например, моделировать фрагмент горной породы, минеральный агрегат с целью их изучения. Следует уточнить, что можно создать слепок образца горной породы, рисунок её шлифа, которые будут физически совпадать с оригиналом. Такие модели мы не имеем в виду и даже не называем их моделями. Под моделью мы подразумеваем модель, тождественную прототипу с точностью до случайных не равных нулю флуктуаций.

Очень важной структурной характеристикой горной породы являются *топологические свойства* пространства, занимаемого каким-либо минеральным видом или группой минеральных видов, в частности, его *связность*. Связность пространства зерен определенного минерального вида выражается в том, что для любых двух его зерен найдется хотя бы один соединяющий их путь, состоящий из зерен-соседей (т.е. имеющих общую грань) этого же вида. Пути считаются различными, если они отличаются, хотя бы одним зерном-соседом. Другими словами, связным называется пространство зерен определенного минерального вида, в котором не найдется ни одной группы (группа может состоять и из одного зерна) зерен, изолированных от всех остальных. Для более детальной характеристики пространства горной породы следует рассмотреть понятия *односвязность* и *многосвязность*. Пространство любого мономинерального агрегата является односвязным, т.е. таким, что любой замкнутый путь можно свести в точку непрерывным деформированием пространства. Очевидно, что области пространства, занимаемые отдельными зернами, являются односвязными. В многоминеральной породе могут появиться односвязные, многосвязные мономинеральные области или несвязные. Многосвязность пространства зерен определенного минерального вида выражается в том, что любой замкнутый путь, выходящий за пределы одного зерна, не может быть сведен в точку непрерывным деформированием пространства. Пространство породы, состоящей из однородной некристаллической “основной массы” с порфировыми выделениями какого-либо минерала, состоит из односвязной области одного ингредиента и несвязных “однозерновых” областей

другого ингредиента. Считая породу объектом статистической природы, полезно обсудить вопрос о распределении несвязных, многосвязных и односвязных областей по числу зерен для каждого минерального вида. Нам представляется, что *успехи в расшифровке механизма образования горной породы будут связаны с расшифровкой её топологии в упомянутом выше смысле*. Эта область еще совершенно не тронута.

Нами проведено несколько серий моделирования процесса образования структуры двуминерального плоского и пространственного агрегатов с различными условиями моделирования (скоростью роста и временем начала роста зерен первого и второго минеральных видов, числами зерен первого и второго минеральных видов на единицу объема (площади) области кристаллизации). В заданной области кристаллизации ("контейнер" параллелепипедальной формы) с помощью датчика случайных чисел задаются координаты центров зерен минералов двух видов (зародышей). Скорость роста всех зерен принималась одинаковой. Предполагается, что вязкость жидкости (расплава), заполняющего область кристаллизации, достаточно велика и зерна в процессе роста находятся во взвешенном состоянии. Для простоты считалось, что рост зерен происходит не в выделенных направлениях (по граням), а во всех направлениях равномерно. В этом случае зерна в процессе роста до касания друг с другом представляют собой увеличивающиеся в диаметре шары (круги). При касании друг с другом зерна образуют грани. В плоском варианте зерна представляют собой многоугольники, их гранями являются стороны многоугольников. Процесс происходит до тех пор, пока полностью не раскристаллизуется заданная область, т.е. пока все зерна не приобретут форму многогранников (многоугольников).

Первой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные плоские агрегаты, содержащие 100 зерен. Время начала роста зерен первого и второго минеральных видов одинаковое. Числа зерен первого и второго минеральных видов на единицу площади области кристаллизации равны, т.е. $\rho_1=\rho_2$ (количество первых и вторых в агрегате одинаково и равно 50). В результате моделирования установлено, что как пространство зерен первого минерального вида, так и пространство зерен второго минерального вида, за исключением одного случая не являются связными.

Второй серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные плоские агрегаты, содержащие 100 зерен. Время начала роста зерен первого и второго минеральных видов одинаковое. Число зерен первого минерального вида на единицу площади области кристаллизации в два раза меньше такового зерен второго минерального вида, т.е $\rho_2=2*\rho_1$ (число первых равно 33, вторых — 67). Для всех 10 экспериментов пространство зерен первого минерального вида не является связным. Пространство зерен второго минерального вида в 7 случаях из 10, наоборот, является связным. Скорее всего, это связано с тем, что зерен второго минерального вида в агрегатах в два раза больше, чем зерен первого.

Третьей серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные плоские агрегаты, содержащие 100 зерен. Скорости роста зерен обоих минеральных видов одинаковые (V = 0.5 единиц расстояния за единицу времени). Время начала роста зерен первого и второго минеральных видов различное: первыми начинают расти зерна первого минерального вида, через время $\Delta t = 50$ единиц начинают расти зерна второго. Числа зерен обоих минеральных видов на единицу площади области кристаллизации одинаковые, т.е. $\rho_1=\rho_2$ (число первых и вторых одинаково и равно 50). В 9 из 10 экспериментов пространство зерен первого минерального вида является связным. Пространство зерен второго минерального вида во всех десяти экспериментах, наоборот, является несвязным. Скорее всего, это связано с тем, что зерна первого минерального вида начинают расти и образовывать грани первыми.

Четвертой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные плоские агрегаты, содержащие 100 зерен. Скорости роста зерен обоих минеральных видов одинаковые (V = 0.5 единиц расстояния за единицу времени). Время начала роста зерен различное: первыми начинают расти зерна первого минерального вида, через время $\Delta t = 50$ единиц начинают расти зерна второго минерального вида. Число зерен первого минерального вида в два раза меньше такового второго, т.е. $\rho_2=2*\rho_1$ (число первых равно 33, вторых — 67). Во всех экспериментах пространство зерен первого минерального вида является связным, пространство зерен второго — наоборот, не является связным. Вероятно, это связано с тем, что зерна первого минерального вида начинают расти и образовывать грани первыми.

Пятой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные пространственные агрегаты, содержащие 500 зерен. Скорости роста и время начала роста зерен одинаковые. Числа зерен первого и второго минеральных видов на единицу объема области кристаллизации равны, т.е. $\rho_1 = \rho_2$ (число первых и вторых одинаково и равно 250). В результате моделирования установлено, что как пространство зерен второго минерального вида, так и пространство зерен первого, за исключением одного случая, не являются связными.

Шестой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные пространственные агрегаты, содержащие 500 зерен. Скорости роста и время начала роста зерен одинаковые. Число зерен первого минерального вида на единицу объема области кристаллизации в два раза меньше такового второго, т.е. $\rho_2 = 2*\rho_1$ (число первых равно 167, вторых — 333). В результате моделирования установлено, что пространство зерен первого минерального вида во всех 10 экспериментах не является связным. Пространство зерен второго минерального вида во всех 10 экспериментах, наоборот, является связным.

Седьмой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные пространственные агрегаты, содержащие 500 зерен. Скорости роста зерен одинаковые (V = 0.5 единиц расстояния за единицу времени). Время начала роста зерен различное: первыми начинают расти зерна первого минерального вида, через время $\Delta t = 50$ единиц начинают расти зерна второго. Числа зерен первого и второго минеральных видов на единицу объема области кристаллизации одинаковые, т.е. $\rho_1 = \rho_2$ (число первых и вторых одинаково и равно 250). В результате моделирования установлено, что пространство зерен первого минерального вида всегда является связными. Пространство зерен второго минерального вида в 7 экспериментах из 10 является связным. Возможно, это связано с тем, что зерна первого минерального вида начинают расти и образовывать грани первыми.

Восьмой серией моделирования (10 экспериментов) получены двуминеральные пространственные агрегаты, содержащие 500 зерен. Скорости роста зерен одинаковые (V=0.5 единиц расстояния за единицу времени). Время начала роста зерен различное: первыми начинают расти зерна первого минерального вида, через время $\Delta t=50$ единиц начинают расти зерна второго. Число зерен первого минерального вида на единицу объема области кристаллизации в два раза меньше такового второго, т.е. $\rho_2=2*\rho_1$ (число первых равно 167, вторых — 333). В результате моделирования установлено, что пространство зерен первого минерального вида в 8 из 10 экспериментов является связным. Пространство зерен второго минерального вида во всех 10 экспериментах является связным.

В результате проведенных исследований установлено, что пространство зерен определенного минерального вида трехмерного агрегата является всегда связным, если число таковых в два раза больше числа зерен всех остальных видов.

МИНЕРАГЕНИЯ И КРИСТАЛЛОГЕНИЯ – ДВЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТИ МИНЕРАЛОГИИ

В. Н. Анфилогов
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Из многочисленных определений минералогии как науки наиболее полным является определенние, приведенное в Большой советской энциклопедии: “Минералогия — наука о природных химических соединениях — минералах, их составе, свойствах, особенностях и закономерностях физического строения, а также об условиях образования и изменения в природе”. Из него следует, что минерал это, прежде всего химическое соединение, имеющее определенный состав и соответствующую ему и физико-химическим условиям структуру. В то же время кристаллы минералов продолжают жить, менять свою форму, освобождаться от примесей в то время, когда минерал, как химическое соединение уже сформирован и эта “жизнь” тоже представляет собой минералогический процесс. Поэтому споры о том, что является минералом — химическое соединение или кристалл [2] не имеют никакого смысла. Тем не менее, процессы образования химического соединения и формирования кристаллических индивидумов часто протекают раздельно и минералогию разумно разделить на две составных части: минерагению и кристаллогению. *Минерагению* можно определить, как раздел минералогии, занимающийся изучением условий образования минералов как химических соединений. Например, для карбонатов, как класса минералов и химических соединений минерагения должна определить какие параметры (температура, давление CO_2, состав расплава или раствора) необходимы для образования карбонатов в магматических, гидротермальных или гипергенных условиях и как трансформируются карбонаты в процессах метаморфмзма. При этом, с точки зрения минерагении, совершенно не важно образуется карбонат в виде токнкокристаллического осадка или в форме совершенного кристалла.

Вопросами формы кристаллов и их эволюции при изменении условий должна заниматься *кристаллогения*. Взаимоотношение между минерагенией и кристаллогенией можно наглядно показать на примере месторождений Дальнегорского рудного района. На этих месторождениях наблюдается более 10 различных генераций кальцита, отличающихся друг от друга морфологией кристаллов, но $CaCO_3$ как химическое соединение при формировании этих месторождений не образуется, так как он изначально присутствует как избыточный компонент в виде известняка. Поэтому все эти генерации являются объектом изучения для кристаллогении. На этих же месторождениях в гипергенных условиях, при взаимодействии волластонита с насыщенными углекислотой подземными водами происходит его разложение с образованием кальцита и кварца.

$$CaSiO_3 + CO_2 = CaCO_3 + SiO_2$$

В этом случае, несмотря на присутствие известняка, кальцит образуется как химическое соединение. Интересная ситуация наблюдается для сульфидов Дальнегорских месторождений. Первичные сульфидные минералы были отложены из растворов повышенной кислотности. После образования поликристаллических полиминеральных массивны руд продолжались процессы кристаллогенеза, сопровождавшиеся перекристаллизацией, ростом великолепных друз галенита, сфалерита, халькопирита и пирротина. Естественно, что этот процесс проходил при участии насыщенных карбонатом кальция слабощелочных растворов, но сульфиды

как химические соединения в этом процессе не образовывались.

В соответствие с предлагаемым разделением минералогии на минерагению и кристаллогению должен строиться курс генетической минералогии для геологических специальностей ВУЗов. К сожалению, в настоящее время учебная литература по генетической минералогии отсутствует. Если по кристаллогении имеется прекрасная монография Д. П. Григорьева [3] и ряд тематических сборников, то монографий по минерагении, практически, нет. Выпущенный в 1977 г. В. Ф. Барабановым учебник генетической минералогии [1] представляет собой переработанный вариант геологии рудных месторождений. Более минерагенической является монография Е. К. Лазаренко "Основы генетической минералогии" [3], но и она в настоящее время требует серьезной переработке с учетом экспериментальных данных, полученным за 40 лет после ее публикации и новым представлениям о генезисе многих месторождений.

Литература

1. *Барабанов В. Ф.* Генетическая минералогия.М.: Недра. 1977. 327 с.

2. *Боруцкий Б. Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии. 1. Что же такое "минерал" и "минеральный вид" // Новые данные о минералах. 2005. Вып. 40. С. 159—166.

2. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогения минералов. М.: Наука. 1975. 340 с.

3. *Лазаренко Е. К.* Основы генетической минералогии. Львов: Изд.-во Львовского Ун-та. 1963. 410 с.

THE KVATARON CONCEPT: A KEY TO SOLVE THE PROBLEMS OF FORMATION OF CRYSTALLINE AND NONCRYSTALLINE MATERIALS

A. M. Askhabov
Institute of Geology of Komi SC, UB, RAS, Syktyvkar, Russia
xmin@geo.komisc.ru

In a number of our works [1—6] we have described a set of ideas and principles dealing with structural organization of substance in the nanorange and its role for formation of crystalline and noncrystalline materials. These ideas have been collectively referred to as the "kvataron concept".

Central in this new concept is the idea that there are specific nanosize clusters arising under non-equilibrium conditions, which is suggested by the formula for the energy of their formation:

$$\Delta G = \frac{S\gamma_0}{3}\left(1 - \frac{4\delta}{r}\right), \quad (1)$$

where S — cluster surface area, r — cluster radius, γ_0 — specific surface energy at the planar interface. Parameter δ is the minimum distance at which atoms of the cluster and medium can approach each other without making a bond. The value of δ for inorganic compounds and minerals would normally range 0.22÷0.36 nm.

According to formula (1), clusters of radius (r) not greater than 4δ arise without any energy consumption ($\Delta G \leq 0$). Consequently, they can spontaneously arise and exist in a crystal-forming medium (solutions, melts, etc.). Such clusters, extraordinary in terms of the classical theory, were called kvatarons.Kvatarons can have unpredictable instant geometry. But in any case their shape is close to spherical in the polyhedral interpretation, this would normally be icosahedral or similar to icosahedral dynamic structures, readily approximated by the sphere.

As inequilibrium objects, kvatarons are capable of self-organization and self-development. With their valencies fully realized (in covalent interactions), they can become large molecules; with a three-dimensional ordering (atom arrangement in a crystal lattice) they will produce crystalline particles. These particles are the basis for all kinds of equilibrium nanostructures from ordinary tetra- and octahedral groupings to the widely known fullerenes or dense dodecahedral and icosahedral clusters, hierarchical, colloidal, fractal objects and crystalline particles.

Kvatarons are unique in that they cannot be described in terms of known states of substance. They can be acceptably characterized only as "quasiliquid" or "quasisolid". This does not solely come down not to their small size. Actually, kvatarons represent a separate phase that arises at the nanolevel under inequilibrium conditions. Kvatarons is a new form of the atom-molecular organization of substance, a new state, without macroscopic analogues, however.

Kvataronic state is the first stage in passing from chaos to order. Under certain conditions it transforms to conventional aggregate states. Living matter is the closest analogue of kvataronic state; by definition it exists only in inequilibrium conditions (open systems). In this sense, kvatarons are "living" clusters.

Kvatarons seem to be behind all the rest of nanoparticles, including nanocrystals. It has been found that only clusters more than 4δ in size can become potenial centers of crystallization $4\delta \approx 4R$ determines the region, where local order has to be established. Once it happens, the cluster transforms to a crystal nucleus. In spite of the

fact that there is a number of conditions to be observed (filled inferior envelopes, crystallographical symmetry, non-fractal nature of the cluster, etc.), possibility for a cluster to crystallize is fairly high, because the closer its radius to 4δ, the closer is its structure to the structure of a crystal. The quataron with its dynamic and relatively loose structure is doomed sooner or later to be captured in the "symmetry trap".

Obviously, if a large portion of substance in the crystal-forming medium is bound in clusters, then they will take part to some extent in crystal growth. They more easily get joined to a crystal, because they are topologically similar to its structural modules. Where a cluster's structure becomes fully adapted to a crystal structure is on the growing face. This produces a "two-dimensional" seed, which resolves the problem of steps in the layer by layer growth. This is, briefly, the core of the kvataron mode of crystal growth.

The fundamental importance of kvatarons to the theory of crystal growth is that they resolve the problem of the nature and size of crystal-forming particles. We have shown that noncrystalline clusters, kvatarons, not more than 0.6 nm in radius are major building units in crystal growth. Besides, the theory of cluster self-organization accounts for all the fundamental aspects of crystal growth: growth kinetics, external morphology, defects, impurities. Of major importance for the last is impurities existing in endo- and quasi-kvataron forms.

The quataron theory offers a very simple solution to the fullerene problem. Kvatarons are fullerene predecessors. The fullerene architecture is dictated by hollow kvatarons that arise in the size range from δ to 2δ.

Condensed cluster particles give rise to amorphous solid materials. Their structural and textural features depend on the nature, size, properties, and modes of conjugation and relaxation of condensed nanoparticles. So, a whole range of amorphous materials can be formed, from conventional glasses to more or less ordered arrangements like noble opal. Fractal aggregation of particles, as one should expect, produces porous materials. Aggregation of crystalline nanoparticles results in nanocrystalline substances. Formation of mixed amorphous-crystalline substances cannot be excluded, especially from precipitated kvatarons of a close to limiting size (r=4δ), when one part of the kvatarons gets crystallized while the other remains amorphous.

Kvatarons, fullerenes, and clusters of other types in condensed state are often arranged as atoms in a lattice; in this case we have objects with properties of a crystal. One example is fullerite crystals made up of carbon clusters (fullerenes). Following the same line, we suggested the name "kvatarites" to describe ultradisperse ordered materials of discrete inner structure, composed of separate kvatarons or their aggregates. It is noteworthy that a kvatarite inherites some of the features of its kvataron father, its metastability in the first place. In this sense, kvatarites are a close analogue of the so called Riedberg matter, i.e. matter fully made up of strongly excited atoms and molecules. It is also of interest that amorphous kvatarite materials, provided their particles are packed in a certain manner, may produce outwardly symmetric finite objects of non-crystallographic shape.

Kvatarons and larger structures of their hierarchy provide the basis for all the morphological variety of nanocrystals and noncrystalline objects at the nanolevel. Furthermore, nonperiodic arrangements and quasicrystals are also readily interpreted from this standpoint. For quasicrystalline materials to arise, icosahedral kvatarons have to retain their deformational mobility upon condensing.

In conclusion quatarons are represented as a new object of interdisciplinary investigations. Kvataronics, a nanoworld-oriented integrating area of knowledge, has close links not only with crystallography, mineralogy and material science but also with mathematics, physics, chemistry, and biology. Knowing kvataron properties is of fundamental importance for nanotechnologies, first of all for obtaining different nanostructures and nanomaterials.

It is perfectly clear that the kvataron concept will produce a profound effect on the mineralogical science. Already now we have obviously reached the point where we need to revise some of the fundamental genetic, structural and classificational issues. In particular, what was said above about the structure and formation of noncrystalline materials dictates the necessity of a broader understanding of the mineral. This would result in that a large number of materials now referred to as mineraloids will fall into the area of minerals and will be considered as new mineral species, which would mean that minerals are not only natural objects (chemical compounds) of crystalline structure but also X-ray amorphous solids of certain arrangement of elements (fullerites, kvatarites, opals, etc.).

There is no doubt that such amazing objects as kvatarons and the seemingly impossible kvataron self-organization will attract attention of specialists from different fields and will find applications in molecular and supermolecular designing, in creation of different new materials, control of nanosystem dynamics and chemical reactions.

References

1. *Askhabov A. M., Ryazanov.* "Latent" Phase Clusters-Kvatarons-and Nucleation // Doklady Physical Chemistry. Vol. 362, № 4—6, 1998, pp. 335—337.

2. *Askhabov A. M., Galiulin R. V.* The kvataron mechanism of Crystal Formation and Growth // Doklady Forth Sciences, Vol. 363A, № 9, 1998. pp. 1200—1201.

3. *Askhabov A. M., Yushkin N. P.* The kvataron mechanism Responsible for Genesis of Nanosystalline Form of Nanostructures // Doklady Earth Sciences, vol. 368, № 7, 1999. Pp. 940—942.

4. *Askhabov A. M.* Kvataron mechanism of the Formation of Fullerenes // Doklady Physical Chemistry. Vol. 344, № 1—3, 2000. Pp. 179—181.

5. *Askhabov A. M.* The Kvataron Concept of Cluster Self-Organization of Matter on the Nano-level in Solving Problems of Crystallography, Mineralogy, and Related Sciences (Geoprint, Syktyvkar, 2003).

6. *Askhabov A. M.* Cluster (kvataron) Self-Organization of substance on the nano-level and formation of crystalline and non-crystalline materials // Zapiski VMO, № 4. 2004, pp. 130—145.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИИ

С. Т. Бадалов
Институт геологии и геофизики АН РУз, Ташкент, Узбекистан
ingeo@ingeo.uz

Каждый минерал, за исключением представленных одним элементом (самородные), фактически является естественным сочетанием химических элементов, оказавшихся в определенных соотношениях между собой в единой кристаллической структуре. Именно данное сочетание элементов и особенно их вхождение в состав кристаллического вещества и определяет его устойчивую индивидуальность. При этом один и тот-же минерал, но возникший в различных природных условиях, будет в каждом случае отражать в себе их минералого-геохимические особенности. Из общих геохимических соображений следует полагать, что хотя почти каждый химический элемент потенциально обладает большинством геохимических свойств, присущих материальному миру в целом, однако обладая ими он располагает каждым из них только в конкретных природных условиях. Исходя из этого можно ожидать обнаружение практически неограниченного числа новых минералов и их разновидностей, представленных любыми из возможных сочетаний химических элементов.

Следует особо признать, что открытия очень многих минералов, являются, как правило, случайностью, хотя геохимическая минералогия и минералогическая геохимия теоретически уже способны предсказывать для каждого химического элемента и их различных сочетаний наиболее вероятные минеральные формы их нахождения. Геохимические предсказания должны опираться на реально существующее и возможное разнообразие природных систем, часть из которых приводит к концентрациям отдельных элементов или их парагенезисов, т.е. к образованию рудообразующих систем.

В минералогии, как одной из древнейших естественных наук [3, 5 и др.], истинность суждений определяется их объективностью. В этом отношении геохимия, как основа минералогии, является наиболее объективной, т. к. имеет дело с реальными данными о наличии у химических элементов стабильных и нестабильных изотопов, а также с конкретными наиболее вероятными формами их нахождения [1]. С учетом относительности познаний объектов исследования только познанная вещь является “вещью для нас”, тогда как не познанная остается “вещью в себе” [4]. При этом геохимия должна учитывать наличие около 180 нестабильных изотопов у 81 стабильного химического элемента со всеми более 450 изотопами. Теснейшие связи геохимии с минералогией представлены и их совместными научными направлениями, среди которых важнейшими являются: генетическая геохимия и минералогия; теоретическая геохимия и минералогия; геохимическая минералогия и минералогическая геохимия; типоморфизм элементов и минералов; изотопная геохимия и минералогия; технологическая геохимия и минералогия и др. [1, 2].

Важнейшей общефилософской проблемой в решении всех вопросов геохимии является системный подход, т.е. их рассмотрение от общего к частному, или от рудообразующей системы в целом, как причине, до конкретного изучаемого объекта, как следствию. В связи с этим в геохимических исследованиях особенно важен исторический аспект, т.е. учет всех процессов от зарождения объекта исследования до настоящего времени. Это обусловлено тем, что за истекшие 4.5—5.0 млрд лет от не более 70 существовавших в то время элементов (протоизотопы) возникло более 400 новых элементов или их стабильных и нестабильных изотопов. Не менее важной задачей геохимии является наиболее полное использование всех ее теоретических возможностей с целью представления достоверных и объективных предсказаний как ранее неизвестных геохимических свойств у многих химических элементов и их стабильных и нестабильных изотопов, так и научное объяснение закономерностей их распределения во всех природных системах косной и живой материи.

Геохимическая интерпретация Периодической системы химических элементов показала, что все элементы оказавшиеся в ее нечетных вертикальных рядах (I, III, V, VII) по многим критериям резко отличаются от элементов, находящихся в четных рядах (II, IV, VI). Все моноизотопы располагаются только в нечетных рядах, тогда как почти все элементы в четных рядах, как правило, состоят из 5—6 до 8—10 стабильных изотопов. Часть химических элементов возникла и существует только за счет процессов распадов и превращений других элементов, особенно вся группа “благородных” газов от гелия до радона. Так, например, весь аргон-40 возник за это время за счет превращения изотопа калия-40, который составлял ранее от общего калия около 2.5 %, а в настоящее время его осталось всего 0.012 %. По этой причине возникший за счет калия-40 аргон-40 составляет от общего количества аргона 99.63 %. В атмосфере содержание аргона составляет более 1.2 %.

Таким образом, геохимические проблемы минералогии столь важны в научном познании материального мира, что заслуживают специальных и более детальных исследований, т.к. только геохимия из естественных наук, способна на раскрытие многих еще неизведанных страниц возникновения и эволюционного развития косной и живой материи. Особый интерес представляет решение этих геохимических проблем на изотопном уровне, т.к. именно с него и должна начинаться геохимия каждого стабильного и нестабильного элемента.

Литература

1. *Бадалов С. Т.* Некоторые научные проблемы геохимии и минералогии XXI века. ЗВМО, ч. 129, № 2, 2000, с. 118—123.

2. *Конеев Р. И., Кушмурадов О. К., Туресебеков А. Х.* Микроминералогия — предмет, методы, применение. Ташкент, "Университет", 1994. 89 с.

3. *Ломоносов М.* О слоях земных. М.-Л., Изд-во геолог. литер., 1949, 211 с.

4. *Нарский И. С.* Кант. М., "Мысль", 1976. 208 с.

5. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л., "Наука", 1977, 292 с.

СНОВА О СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА

А. Г. Баженов

Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Мои первые выступления на эту тему [1, 2]. были откликом на тезис Н. П. Юшкина о минеральном мире, его разнообразии, структуре и эволюции [7]. На этот раз стимулом явилась тема семинара, а также возможность напомнить о том, что нынче, в 2006 г., исполняется 50 лет со времени опубликования статьи "К теории Земли", а 29 декабря — 100 лет со дня рождения ее автора Александра Федоровича Капустинского [3].

В этой статье, рассматривая строение Земли на базе еще довольно скудных по нынешним меркам данных геофизики и эксперимента, А. Ф. Капустинский наметил модель структуры минерального мира. Он выдвинул и обосновал термодинамически идею о "вырождении химизма" при высоких давлениях в глубинах Земли на границе ядра и мантии и о степени проявления химизма в зависимости от давления и температуры в мантии и литосфере."С ростом давления происходят радикальные изменения свойств атомов вообще и их химических свойств, обусловленных электронами внешних уровней энергии- в частности."[3]. Воздействие температуры "антисимметрийно" действию давления.

Мантия — зона вырожденного химизма, где под действием высокого давления валентные электроны переходят на внутренние уровни. Сначала должны терять свои химические свойства щелочные элементы. На основе квантовых расчетов (1950 г.) для наиболее удаленного от ядра атома электрона (Cs) такой переход предсказан при P ~ 45000 атм, что соответствует глубине ~ 100 км [3]. Эксперимент подтвердил, что переход Cs II → Cs III присходит при 40 кбар с деструкцией электронной оболочки 6s → 5d [5]. Расчеты показали также, что с ростом давления снижается атомный объем (ΔV) элементов и почти полностью исчезает ΔV при 10 Мбар [4].

В структуре минерального мира Земли переменной, независимой от других, является давление. Оно влияет на все составляющие конституции минералов. Рост давления сопровождается снижением химических различий атомов, увеличением координационного числа, сохраняются только самые сильные химические связи. По данным эксперимента при условиях давления, свойственных нижней мантии, могут существовать только металлы и простые оксиды (периклаз MgO,), затем, в условиях средней мантии, со снижением давления — стишовит $^{6}SiO_2$ (с кремнием в 6-координации) и сложные оксиды ("перовскит" $^{6}Mg^{6}SiO_3$, "ильменит" $^{6}Mg^{6}SiO_3$), при еще меньшем давлении они сменяются гранатом (мейджорит) $^{6}Mg^{6}(Mg,Si)^{4}(SiO_4)_3$, шпинелью (вадслеит) $^{6}Mg^{6}SiO_3$, затем появляются оливин $^{6}Mg^{4}SiO_4$ и пироксен $^{6}Mg^{4}SiO_3$ [6,8]. В этом ряду от "перовскита" и "ильменита", где кристаллохимическая роль катионов Si и Mg равнозначна, Si становится анионообразующим с усилением этой роли от мейджорита к пироксену.

Состав среды минералообразования в направлении к поверхности Земли усложняется, становится все более разнообразным. В мантийных условиях со снижением давления и восстановлением структуры электронных оболочек атомы различных элементов приобретают характерные им различия по химическим свойствам. Процессы конвекции, усиливающиеся с появлением расплава, способствуют дифференциации вещества. Проявление свойств щелочных элементов, а затем локальная концентрация щелочных и летучих интенсифицируют разделение химических элементов. В верхних частях литосферы и, особенно на границе ее с аква- и атмосферой, при понижении температуры процессы разделения и концентрации вещества наиболее интенсивны, они приводят к образованию минералов даже редких и рассеянных элементов. Вариации состава среды накладывают существенные коррективы на схемы распределения минералов в PT-координатах.

В приповерхностных условиях наиболее значительны градиенты P, T, pH, rH. Все эти факторы накладывают свои коррективы, усложняя структуру минерального мира. Здесь обнаружено наибольшее разнообразие минералов различного состава и структурных мотивов. В условиях низких P и T существуют минералы с комбинацией различных структурных мотивов, которые слагают сложные кристаллические постройки с участием нескольких анионов и катионов, в различных по координационному числу позициях. Разнообразна химическая связь, присутствуют самые слабые, неустойчивые ее виды.

Итак, структура минерального мира определяется PT-координатам, при высоких параметрах этих условий возможны только минералы простого состава с наиболее простой структурой и наиболее прочной химической связью. Наибольшее разнообразие минералов с самыми сложными структурами и разнообразием химической связи свойственно нормальным условиям. Здесь наиболее полно проявлен химизм, широко варьирует состав среды, отмечаются наибольшие градиенты pH, rH и т. д. На PT-координаты накладываются координаты активности щелочных и кислотных ионов в средах различного состава.

Литература

1. *Баженов А. Г.* Границы мира минералов и его структура как следствие принципа А. Ф. Капустинского // Матер. III Междунар. семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2002. С. 10—11.

2. *Баженов А. Г.* К структуре минерального мира // Минералогия Урала — 2003. Материалы IV регионального совещания. т. I. Миасс: УрО РАН. 2003. С. 211—214.

3. *Капустинский А. Ф.* К теории Земли.// Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во Ан СССР, 1956. С. 37—71.

4. *Лившиц Л. Д.* Давление высокое // БСЭ. Т. 7. М.: Сов. энцикл., 1972. С. 483—487.

5. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия // М.: Изд. МГУ, 1987. 276 с.

6. *Пущаровский Д. Ю.* Минералы глубинных геосфер // УФН. 2002. № 4. С. 480—485.

7. *Юшкин Н. П.* Структура, разнообразие и эволюция минерального мира. Материалы к Международному симпозиуму. Сыктывкар. 1997. С. 6.

ЕДИНАЯ ШКАЛА ОБЪЁМОВ ВЕЩЕСТВ И ЕЁ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В. П. Балко, В. В. Бакакин
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

"Всякое понятие — это что-то вроде средства общественного транспорта: оно помогает добраться до намеченной цели. Правда, некоторые люди предпочитают ходить пешком, но ведь жизнь слишком коротка, чтобы можно было позволить себе такую роскошь."

Л. Янг

Объём — одна из важнейших характеристик вещества. В химии она обычно используется в виде молярного или атомного объёмов, но есть попытки оперировать и интегральным понятием в различных терминологических вариантах: "средний объём атома" (Д. И. Менделеев), "объём псевдоэлемента" (П. Н. Чирвинский), "структурная рыхлость решётки" (Н. З. Евзикова [1]), "суммарный грамм-атомный объём" (А. В. Пазин [2]) и др. В докладе, не касаясь структурно-кристаллохимической "кухни", рассматривается способ сопоставления разных веществ на основе унифицированной количественной характеризации их свойств, т.е. в единой шкале объёмов [3—4]. Параметр шкалирования — "нормализованный объём" V_n ($Е^3$) как функция состава и атомного строения. Он рассчитывается на формулу, в которой сумма стехиометрических индексов приведена к единице, а практически получается делением объёма элементарной ячейки ($V_{э.я.}$, $Е^3$) на число (n) всех (разных!) атомов в ней: $V_n = V_{э.я.}/n$. Фигурально выражаясь, V_n , вычисленный как эффективный объём "среднего атома" — в его соответствии данному составу и строению, — принимается как нормализованный эквивалент самого вещества. Например, для лейцита — $K[AlSi_2O_6]$ — (при сумме атомов в формуле 10 и Z = 16 в э. я. n = 10·16 = = 160) его $\mathbf{V_n}$ = 2335 $Е^3$/160 = **14.7 $Е^3$**; для сколецита — $Ca(H_2O)_3[Al_2Si_3O_{10}]$ — (при сумме атомов в формуле 25 и Z=4 в э.я. n = 25·4=100) $\mathbf{V_n}$ = = 1140 $Е^3$/100 = **11.4 $Е^3$**. Они отвечают нормализованным "единицам данных веществ" $(K_{0.1}Al_{0.1}Si_{0.2}O_{0.6})_{\Sigma 1.0}$ и $(Ca_{0.04}H_{0.24}Al_{0.08}Si_{0.12}O_{0.52})_{\Sigma 1.0}$ соответственно. Параметр V_n может быть вычислен (в том числе для некристаллических веществ) и через молярный объём $V_м = M/d$ *(см^3/моль)*, где M — молярная масса и d — удельный вес; от молярных объёмов легко перейти к атомным — делением на число Авогадро, а практически умножением величины $V_м$ на 1.66.

Надо учитывать, что реальные химические вещества и, тем более, минералы всегда находятся в тесном взаимодействии с "окружающей средой", содержат многие дефекты, развитую поверхность, и потому их реальные свойства могут отличаться от идеальных. Это справедливо и для величины (свойства) "среднего" объёма V_n. Вычисленная по структурным данным, она является идеализированной и в принципе требует корректировки за счёт широко трактуемой "граничной области" как результата взаимодействия вещества и среды. Важно, что среда с её PTX-параметрами (составом и плотностью) также может быть оценена в единой шкале и существует корреляция $V_{среды}$ и реальных V_n. В обсуждении минералогических аспектов ниже использованы только идеализированные величины V_n .

По параметру V_n все вещества распределены в области величин от 5 $Е^3$ (алмаз) до 115 $Е^3$ (Cs). При этом разные классы веществ занимают определенные характерные интервалы, отражающие — при анализе в шкале — специфику их свойств. Так, для типичных органических соединений значения V_n равны 8—11 $Е^3$, для сульфидов 13 $Е^3$ (пирит FeS_2)—28 $Е^3$ (кар-

линит Tl_2S). Все оксиды, включая и синтезированные в специфических условиях, характеризуются значениями V_n от 7 до 33 $Е^3$, но природные оксиды и оксосоли, геологически равновесные со средой, лежат в интервале 7—19 $Е^3$, а породообразующие — в ещё более узком 8—15 $Е^3$. Параметр V_n "внешней среды", например стандартной близповерхностной, можно оценить, ориентируясь на преобладающую массу силикатов и воды (с её $V_n \approx 10$ $Е^3$), как ≈ 11 $Е^3$. (Любопытно усмотреть вероятную корреляцию с V_n органики как основы живой материи).

Девять основных групп породообразующих силикатов занимают свои узкие зоны шкалы в интервале 10—15 $Е^3$: *гранаты* 10.0±0.6; *филосиликаты* 10.3±0.8; *оливины* 10.8±0.5; *пироксены* 10.9±0.2; *амфиболы* 11.3±0.2; *цеолиты* 11.5±1.1; *кварц* 12.5; *полевые шпаты* 13.6±0.8; *фельдшпатоиды* 13.4±1.7. Рассмотрим кратко силикаты каркасной структуры. Обычно оценивают плотность каркаса удельным объемом на один О-атом или, наоборот, числом тетраэдрических атомов (Si, Al) на 1000 $Е^3$. Но ни та, ни другая величина не характеризуют соединение в целом. Если же выразить объем каркаса $V_{кар}$ объёмом ($Е^3$), приходящимся на один средний (Si, Al, O)-атом, то $V_{кар}$ легко согласуется с параметром соединения V_n . В чисто каркасных структурах $V_{кар} = V_n$. Так, для SiO_2 у фазы высокого давления — коэсита — V_n 11.4 $Е^3$, у кварца 12.6 $Е^3$, у кристобалита 14.3 $Е^3$, а тридимит с V_n 14.7 $Е^3$ уже нуждается в стабилизации за счёт примесных атомов, понижающих V_n. Отметим, что для природных цеолитов (более 50 минералов), в структуре которых чётко выделяются каркасная и внекаркасная составляющие, значения $V_{кар}$ варьируют в широком интервале — от 16.4 $Е^3$ для бикитаита до 27.4 $Е^3$ для чёртнерита. Однако параметр V_n цеолита должен уложиться в интервал 11.5 ± 1.1 $Е^3$, и это обеспечивается за счёт соответствующей атомной суммы внекаркасной водно-катионной компоненты.

Приводится конкретный пример взаимосвязи состава, строения, параметров V_n и условий образования для анальцима $Na(H_2O)[AlSi_2O_6]$ и его низкокремнистых и высококремнистых разностей с переменным количеством внекаркасных Na и H_2O [5]. Показывается применение V_n-характеристик минералов в трактовке аномальной сверхгидратации волокнистых цеолитов под давлением, процессов обратимой дегидратратации-регидратации ломонтита, паранатролита и др. Обсуждаются сведения по парагенезису и последовательности выделения ряда цеолитов (пример — в ценной современной сводке [6] эпитаксический сросток натролита (V_n=12.2 $Е^3$) — мезолита (11.7 $Е^3$) — сколецита (11.5 $Е^3$) из Ковдора). Рассматриваются (в шкале V_n) параметры изоморфизма OH — F. В [1] содержатся богатые фактические данные, показывающие, что "структурная рыхлость решетки" — параметр ω, по существу исчисления похожий на V_n , может служить показателем условий минералообразования.

Как одна из иллюстраций обобщающего характера шкалы объёмов приводится установленная авторами коррелятивная связь V_n и упругих характеристик твёрдых тел (в частности, минералов) — скоростей распространения продольных упругих волн.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 04–05–64351).

Литература

1. *Евзикова Н. З., Иициксон Г. В.* Структурная плотность решетки как показатель условий минералообразования // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1969. Т. 98. Вып. 2. С. 129—149.

2. *Пазин А. В.* Суммарный грамм-атомный объём — универсальная характеристика веществ // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. С. 1079—1086.

3. *Balko V. P., Bakakin V. V.* Analysls of physical and chemical properties of substances on the common basis — a scale of volumes // Twelfth European Crystallogr. Meet., Moscow. 1989. V. 1. P. 294.

4. *Bakakin V. V., Balko V. P., Seryotkin Yu. V.* Natural zeolites on unified volume scale // Zeolite'97, 5th International Conf., Ischia, Naples, Italy. 1997. Abstracts. P. 47—49.

5. *Бакакин В. В.* О структурно-генетической кристаллохимии цеолитов // Кристаллогенезис и минералогия. Санкт-Петербург. СПГУ. 2001. С. 34—35.

6. *Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В., Чуканов Н. В.* Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация "Экост", 2004. 168 с.

ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

В. В. Бакакин[1], Ю. В. Серёткин[2]
[1]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
[2]Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

В цеолитах — микропористых оксидах с общей формулой $\{M_n(H_2O)_x\}[(T, T')_mO_{2m}]$ — выделяются две структурные компоненты: прочная каркасная из $[(T, T')O_4]$-тетраэдров и более слабо связанная водно-катионная. В основе их классификации лежит топологическое строение каркаса при практически полном игнорировании особенностей строения внекаркасной компоненты. В действующем руководстве Подкомитета по цеолитам Комиссии по новым минералам и названиям Международной минералогической ассоциации "Рекомендованная номенклатура для цеолитных минералов" [1] это объясняется спецификой нестехиометрии и трудностями дискриминации конкретных катионных и водных позиций в их общей статистической картине. При выделении самостоятельных минеральных видов для изоморфных серий в рамках каркаса с данной топологией учитывается лишь преобладание количества того или иного катиона (правило 1b), причём его химический символ просто добавляется через дефис к корневому названию (правило 5). Кроме того, впрямую не учитываются ни симметрия структуры (правило 2), ни соотношение Si/Al в каркасе (правило 3) — (исключение сделано для гейландита-клиноптилолита), ни степень гидратации (правило 4). Несмотря на оговорку, что сформулированные положения нужно считать скорее рекомендациями, чем строгими предписаниями, и каждый случай можно рассматривать индивидуально, в [1] содержатся внутренние противоречия. Следуя общему критерию Комиссии по новым минералам и названиям, что в потенциально новом минерале хотя бы одна структурная позиция должна быть преимущественно занята иным химическим элементом, в цеолитах желательно учитывать и позиции H_2O.

Примером жёсткого применения правил [1] служит дискредитация топологических аналогов *ломонтита* $\{Ca_4(H_2O)_{18}\}[Al_8Si_{16}O_{48}]$: нестабильного на воздухе *леонгардита* $\{Ca_4(H_2O)_{14}\}[Al_8Si_{16}O_{48}]$ и стабильного "*первичного леонгардита*" $\{Ca_{2.15}Na_{1.85}K_{1.85}(H_2O)_{13}\}[Al_8Si_{16}O_{48}]$. Они считаются *низководным ломонтитом* и *низководным натрий-калиевым ломонтитом*. По нашему мнению, статус последнего, с учётом свойств и ставшего известным строения водно-катионных ассоциатов (ВКА), может быть пересмотрен.

В данном докладе по номенклатурной проблематике цеолитов анализируются в основном минералы группы натролита с гибким каркасом субцепочечного типа и общей кристаллохимической формулой $\{C_2R_2A_2\}[(Al,Si)_5O_{10}]$, где C — канальные позиции Na и Ca, R — кольцевые (опорные) позиции H_2O и K, A — дополнительные позиции H_2O. Реальные варианты ее наполнения зависят как от состава ВКА, так и от Si/Al. Выделены 10 различных локальных ВКА: от максимального шестипозиционного — в тетранатролите и супергидратированной фазе натролита-II , до двухпозиционного в оксониевом минале. Установлены базовые наборы ВКА и их комбинаторика в группе натролита. Предложено их использование в качестве дополнительной характеризации минеральных видов.

По современной классификации [1] в группе натролита выделены лишь *натролит* $Na_2(H_2O)_2[Al_2Si_3O_{10}]$, его Ca-член *сколецит* и смешанные (Na,Ca)-члены *мезолит* и *гоннардит*. К последнему предлагается причислить *тетранатролит* как производный паранатролита, но сам нестабильный *паранатролит* отнесён к сомнительным. Авторской расшифровкой структуры паранатролита [2] показана его самостоятельность как минерального вида с выделением калий- и натрий-кальциевой разновидностей. Кроме того, установлены обратимость перехода паранатролит-тетранатролит в узком температурном интервале 25—37 °C с заметным скачкообразным изменением метрики элементарной ячейки и сосуществованием фаз в определенном интервале влажности воздуха.

Показывается, что химические анализы минералов данной группы следует пересчитывать на основе $(Si, Al)_5$, корректируя O_{10}-составляющую за счёт перевода части H_2O в H_3O^+ или в $(OH)^-$. Выработанные алгоритмы корректного расчёта кристаллохимических формул как наборов ВКА позволяют, в частности, дополнить известные составы [3] новыми таксонами. Так, выделены низкоалюминистые (высококремнистые) натролиты, а также претендующие на самостоятельный статус оксоний- и гидроксилсодержащие разности. В последних гидроксил дополняет часть Al-тетраэдров до бипирамид, переводя тетраэдрический каркас в смешанный ("натролитоидный") [4].

Обсуждается полезность критерия Si/Al (диапазон вариаций 1.0—4.0) для классификации цеолитов группы натролита.

С учетом химического состава, структуры и свойств *паранатролит* однозначно выделяется как самостоятельный вид. В этой ситуации весьма спорно предложение [5] объединять *гоннардит*, имеющий свои, отличные от паранатролитовых, структурные характеристики, с *тетранатролитом* — "трансформационным" (по А. Хомякову) минералом, производным паранатролита, при соответствующих условиях способным к обратному превращению. Следуя [5] и [1], паранатролит считался бы *высоководным гоннардитом*. Нами показывается, что гоннардит и тетранатролит можно достаточно уверенно различить на основе комбинаторики их ВКА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04–05–64351).

Литература

1. *Coombs D. S. et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals // Canad. Mineral. 1997. V. 35. P. 1571—1606.

2. *Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Belitsky I. A.* The crystal structure of paranatrolite // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 545—550.

3. *Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В., Чуканов Н. В.* Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация "Экост", 2004. 168 с.

4. *Бакакин В. В., Сереткин Ю. В.* Комбинаторика водно-катионных ассоциатов и принципы классификации цеолитов группы натролита // Материалы XV Российского совещания по эксперимент. минералогии. Сыктывкар, Геопринт. 2005. С. 215—218.

5. *Artioli G., Galli E.* Gonnardite: Re-examination of holotype material and discreditation of tetranatrolite // Amer. Mineralogist. 1999. V. 84. P. 1445—1450.

MINERALOGICAL PHYSICS AS A NEW BRANCH IN APPLIED MINERALOGY

I. A. Bogush, A. A. Burtsev
South-Russian State Technical University, Novocherkassk, Russia

Minerals physics is naturally included in subsystem of rocks physics and answer to the common level of investigation of matter solid phase existence in the Cosmos and at the Earth.

Many prognostic and search problems of geologic-prospecting works are decided in the most effective way with the aid of the use of physical fields of separate minerals, composing rocks and ore bodies. A specific distinction of mineral physics is a possibility of solution of genetic and ontogenetic problems, which are not included in geophysical investigations program. These problems are solved with the aid of methods and manners of typomorphic and ontogenic analysis, elaborated in geology on the base of mineralogical science.

Mineralophysical characteristics, expressed by measurement and number, may be fixed for natural minerals in analogous or cipher form; in this case each point of graph, mode or histogram interval carries useful ontogenic information. Method of analysis and comparison of separate ranges of indexes dispersion, histograms peaks, figurative points and graphs with the complex of trustworthy geological, textural, structural sings with experimental mineralogenetic data gives a substantial characteristic of mineralophysical typomorphism and mineral forming processes.

Methodical experimental investigations of mineral-physical typomorphism have shown, that one sample of pyrites ore may give to 240 cipher mineral-physical pyrite indexes. Statistic analysis of obtained data mass allowed to revile a range of geologic peculiarities and search criteria for pyrites deposits, which are not reviled by other methods. In a sphere of theoretical geology mineral-physical properties allow to express quantitatively complex geological processes with the aid of computer technologies.

Methods of mineralogical-physical analysis on the genetic base were tested at solving the next practical tasks:

1 — determination of genetic character and ontogeny of pyrites revelations every one in scale;

2 — determination of a place of every site and fragment of a bed in common texture of deposit on the base of universal mineralogical-physical model of polygenetic pyrites deposits;

3 — quantitative estimation of metamorphism degree as a one ore sample, so a deposit in a whole;

4 — stratigraphic partition of paleontologically not characterized oil- and gas-bearing sedimentary and metamorphic beds.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМОРФИЗМА КИНОВАРИ α-HgS И МЕТАЦИННОБАРИТА β-HgS

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Кристаллохимический анализ неорганических соединений, основанный на выделении в структурах плоскостей, наиболее плотно упакованных атомами того или иного сорта — а такие плоскости, как известно, определяют многие свойства кристаллов (огранка, спайность и т. д.) — позволяет установить интересные факты. В данной работе рассмотрим соотношение двух полиморфных модификаций: гексагональной киновари (циннобарит α-HgS, группа симметрии $P3_12$, $a_г = 4.1489$; $c_г = 9.4947$ Е, $V = 141.54$ Е^3, $Z = 3$) и кубической формы β-HgS (метациннобарит, $F\bar{4}3m$, $a_к = 5.846$ Е, $V = 199.8$ Е^3, $Z = 4$ [1]). В литературе структуры этих форм имеют совершенно разное описание. Первая составлена из цепочек –S-Hg-S-Hg-S-…, в которых звенья S-Hg-S почти линейные, а в целом получаются "изолированные" спирали, вытянутые вдоль гексагональной оси [1]. Вторая имеет структурный тип сфалерита, т. е. как Hg, так и S находятся в тетраэдрической координации, а это значит, что оба сорта атомов образуют кубические гранецентрированные ячейки (*F*), смещенные одна относительно другой на четверть объемной диагонали. В то же время в минералогической литературе отмечается, что менее устойчивая кубическая форма может переходить в гексагональную, т. е. между структурами возможно сходство.

Основанием для более детального анализа послужило то, что параметр "*c*" первой близок к диагонали кубической ячейки ($a_к\sqrt{3}$) второй. Проверка на плотноупакованные катионами плоскости показала, что в гексагональной структуре атомы Hg образуют почти правильную плотнейшую трехслойную упаковку, диагональ гранецентрированной элементарной ячейки которой и есть ось $c_г$. Анионы серы также образуют плотноупакованные слои в *xy*-плоскости, но их взаимное расположение более сложное (рис. 1). Таким образом, для катионов Hg в гексагональной структуре киновари существует альтернативная "подъячейка", близкая к кубической гранецентрированной. Как было показано в [2], такое возможно, причем в идеальном случае гексагональная ячейка должна быть дважды центрированной (*R*), а $c_г/a_г = 2.45$ (рис. 2). Переход от *R*-ячейки к *F* осуществляется согласно векторным соотношениям: $\boldsymbol{a}_F = -2/3\boldsymbol{a}_R - 2/3\boldsymbol{b}_R + 1/3\boldsymbol{c}_R$; $\boldsymbol{b}_F = 2/3\boldsymbol{a}_R + 4/3\boldsymbol{b}_R + 1/3\boldsymbol{c}_R$; $\boldsymbol{c}_F = -4/3\boldsymbol{a}_R - 2/3\boldsymbol{b}_R + 1/3\boldsymbol{c}_R$. В киновари $c_г/a_г = 2.291$ и поэтому *F*-ячейка для атомов Hg несколько отличается от кубической: $a_F = b_F = = c_F = 5.74$ Е; $\alpha_F = \beta_F = \gamma_F = 92.5°$.

При очень близких "катионных каркасах" структуры α-HgS и β-HgS кардинально различаются расположением анионов S. Если в кубической анионы

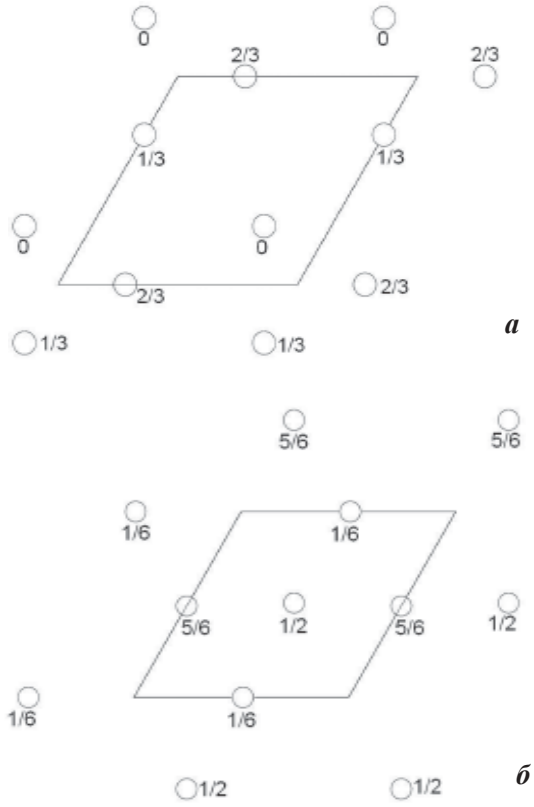


Рис. 1. α-HgS.
а) xy-проекция трех слоев катионов Hg; б) xy-проекция трех слоев анионов S

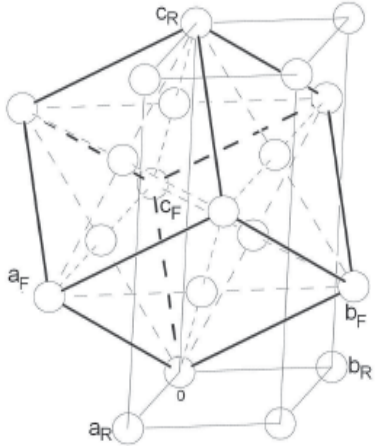


Рис. 2. Связь R- и F- ячеек

занимают центры катионных тетраэдров по "алмазному" закону (Hg-S = 2.53 Е), то в структуре киновари они находятся в октаэдрических пустотах катионной упаковки, но смещены из центра октаэдра к одному из ребер так, что два расстояния Hg-S = 2.36 Е при остальных 2×3.10 и 2×3.30 Е.

Можно предполагать, что фазовый переход β в α происходит при сохранении катионной матрицы и состоит в миграциях атомов серы из катионных тетраэдров в соседние катионные октаэдры по “качельному” механизму [3], т. е. без разрыва двух связей Hg-S с общим Hg-Hg ребром этих катионных полиэдров.

Следует отметить, что особенности строения киновари можно было бы диагностировать и на основании вида порошкограмм структуры. Поскольку вклад катионов ртути в интенсивности дифракционных линий в несколько раз больше, чем у серы, порошкограмма α-HgS должна иметь характерные черты кубической гранецентрированной структуры, т. е. должна иметь сильные линии, свойственные порошкограмме β-HgS. На рис. 3 схематически изображены обе рентгенограммы с индексами (*hkl*) сильных линий. Индексы катионной *F*-подрешетки на рентгенограмме киновари написаны после собственных индексов. Для идеальной кубической *F*-решетки соотношение d_{hkl} для первых линий имеет следующую последовательность: $d_{111} : d_{200} : d_{220} = = 1 : 0.866 : 0.612$. Для β-HgS оно как раз такое, а для линий Hg-подрешетки в α-HgS это 1 : 0.853 : 0.604, т. е. весьма близкое. Более подробно вопросы диагностики подрешеток, очень полезные при анализе сходства строения, а также при моделировании по порошкограммам еще неизвестных структур, изложены в [4]. Рассмотренный случай показывает, как формально далекие друг от друга структуры могут быть фактически близкими. Поэтому в основе минералогических исследований всегда должно быть детальное изучение структурных особенностей.

Поддержано РФФИ, грант № 04-05-64058.

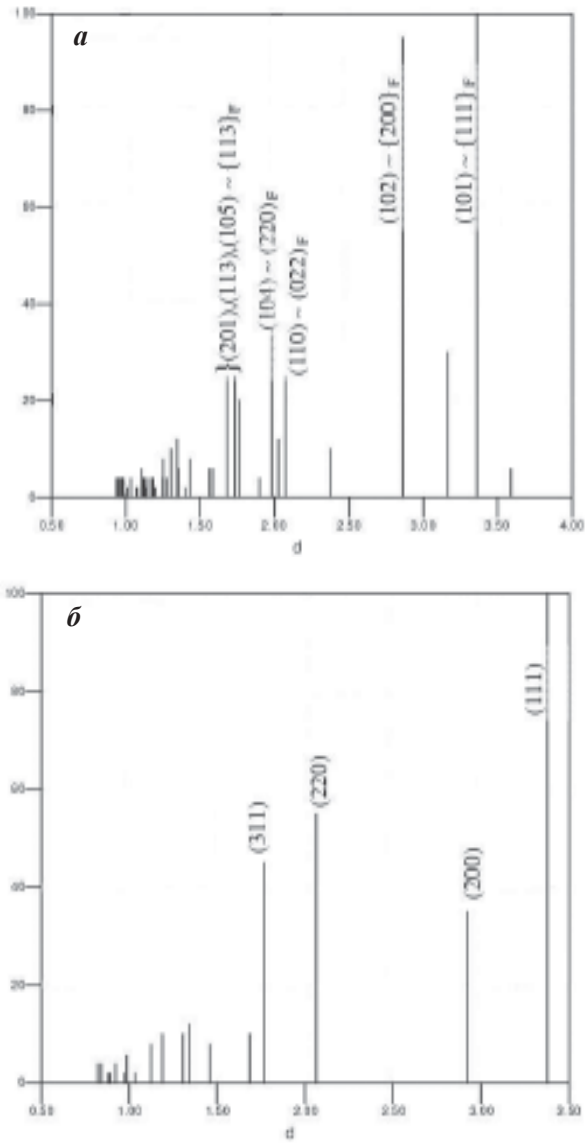


Рис. 3. Порошкограммы: а) α-HgS; б) β-HgS

Литература

1. *Schield, T.; Lauxmann, P.; Schneck, C.* // Z. Krist., 1999, 16, 95-95.

2. *Громилов С. А., Борисов С. В.* // ЖСХ, 2003, 44, № 4, 724—742.

3. *Belov, N. V.* // Mater.Research Bull., 1972, 7, № 11, 1173—1180.

4. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* // ЖСХ, 2006 (в печати).

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ КОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕВЕСОМОСТИ

А. Б. Брик[1], А. П. Шпак[2], Л. Г. Розенфельд[3], В. Л. Карбовский[2], А. П. Клименко[4]
[1]Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев, Украина
[2]Институт металлофизики НАН, Киев, Украина
[3]Научный центр радиационной медицины АМН, Киев, Украина
[4]Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, Украина

Известно, в условиях невесомости имеет место быстрая деминерализация костей, что является одним из важных медицинских факторов, препятствующих длительным космическим полетам [1]. Минеральная компонента костей (60—75 % веса) представлена, в основном, нанокристаллами гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, которые погружены в органическую матрицу. Процессы деминерализации могут быть описаны с помощью разных методов и подходов, а также на разных уровнях иерархии внутреннего строения костной ткани. В работах [2, 3] разрабатываются новые подходы, основанные на методах физики твердого тела и термодинамики необратимых процессов, которые описывают механизмы деминерализации как на уровне нанокристаллов гидроксилапатита, так и на уровне кости как органа. Исследования в этих работах выполнены в основном с помощью электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов.

Нами разработаны новые методики получения информации об изменениях свойств органической матрицы и нанокристаллов гидроксилапатита, а также макроскопических параметров костной ткани (фазовый состав, механические характеристики) под влиянием невесомости. На основании информации, полученной с помощью этих методик, нами разработаны две модели деминерализации костей в условиях невесомости. Эти модели названы нами наноразмерной и макроскопической моделями деминерализации (НМД и ММД соответственно). В рамках НМД предполагается, что движущие силы процессов деминерализации связаны с наноразмерным пьезоэлектрическим эффектом, который определяет электрические потенциалы, возникающие в наносистемах под действием механических сил. Благодаря этому эффекту в условиях невесомости имеет место изменение электрических потенциалов поверхности нанокристаллов, что ведет к их растворению. Отметим, что поскольку процессы деминерализации костей, в конечном счете, происходят на уровне нанокристаллов гидроксилапатита, то НМД описывает процессы деминерализации на наиболее глубоком уровне. Разработанная нами НМД позволяет изучать (на уровне свободных радикалов и нанокристаллов гидроксилапатита) эффективность действия различных медицинских препаратов и других контрмер, направленных на торможение процессов деминерализации костей в условиях невесомости.

В рамках ММД предполагается, что благодаря наноразмерному пьезоэлектрическому эффекту и особенностям иерархии внутреннего строения кость как орган находится в состоянии электрически поляризованной и механически напряженной биотекстуры. В результате в костях, несмотря на высокую электропроводность, имеются макроскопические области с неравновесным квазистационарным электрическим зарядом, существование которого поддерживается за счет механического напряжения костной ткани. Наличие в костях областей с неравновесным электрическим зарядом может быть зафиксировано путем измерения разности потенциалов между различными участками кости, а наличие механических напряжений проявляется, в частности, в растрескивании костей, извлеченных из организма животных, при механических повреждениях этих костей.

Состояние кости, связанное с ее электрической поляризацией и механическим напряжением, зависит от механических воздействий на кость. В условиях невесомости, из-за уменьшения механических нагрузок, электрическая поляризация и механические напряжения медленно релаксируют, что стимулирует деминерализацию костей. ММД позволяет разрабатывать новые методы оценки состояния кости в живом организме. Эти методы могут быть основаны, например, на зависимости характеристик ультразвука, проходящего через кость, от механических напряжений в костной ткани, а также на других эффектах, связывающих электрические и механические характеристики костей. Рассмотренная ММД позволяет объяснить разный отклик на невесомость костей разного типа, поскольку величины электрической поляризации и механического напряжения для разных костей являются не одинаковыми.

Отметим, что разрабатываемые нами физические модели и традиционные медико-биологические подходы [1] к описанию деминерализации костей взаимно дополняют друг друга. Физические и медико-биологические подходы с помощью терминов и методик, присущих этим подходам, описывают разные процессы, которые в совокупности приводят к деминерализации костей. В рамках физических моделей влияние невесомости на биохимические и физиологические процессы может быть учтено с помощью изменения величины потенциальных барьеров, концентрации ионов и других физических параметров, характеризующих описанные модели.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины.

Литература

1. *Григорьев А. И., Воложин А. И., Ступаков Г. П.* Минеральный обмен человека в условиях невесомости // Проблемы космической биологии. Т. 74. М.: Наука, 1994. 214 с.

2. *Шпак А. П., Брик А. Б., Карбовский В. Л.* Новые подходы к изучению свойств наноразмерных минеральных частиц в биологических тканях // Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике. Киев: ИНТЕМ, 2003. с. 286—287.

3. *Brik A. B., Oganov V. S., Rozenfeld L. G., Atamanenko O. N.* Bone demineralization mechanisms at level of free radicals and nanoscale subsystems of bone tissue // Journal of Gravitational Physiology, 2004. v. 11, No 2. p. 155—156.

СВОЙСТВА МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ТКАНЯХ МОЗГА

А. Б. Брик[1], А. П. Шпак[2], Л. Г. Розенфельд[3], В. Л. Карбовский[2], А. П. Клименко[4], Е. Г. Педаченко[3], Л. Ф. Суходуб[5], В. В. Бевз[1]

[1]Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев, Украина
[2]Институт металлофизики НАН, Киев, Украина
[3]Научный центр радиационной медицины АМН, Киев, Украина
[4]Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, Украина
[5]Институт прикладной физики НАН, Сумы, Украина

Исследования свойств минеральных включений в тканях мозга представляет интерес для выяснения механизмов функционирования и заболеваний этой ткани, для поиска новых физических явлений, связанных с процессами запоминания и хранения информации биологическими системами, а также в связи с созданием технических устройств, которые использовали бы принципы работы мозга [1, 2]. Согласно современным представлениям [3], важную роль в хранении информации в тканях мозга играют реверберационные токи, которые протекают в нейронных сетях, появление и исчезновение синаптических связей между разными нейронами, процессы синтеза белков в нейронах, а также формирование и консолидация энграмм памяти — многонейронных ансамблей с устойчивыми электрическими связями. Насколько нам известно, современные теории функционирования мозга не оперируют понятиями, связанными с магнитоупорядоченными частицами, локализованными в этой ткани.

В наших работах [1, 2] показано, что в тканях мозга, а также в других биологических тканях, которые содержат нейроны, удается зафиксировать сигналы ферримагнитного резонанса, обусловленные магнитоупорядоченными частицами (гидроокислы и окислы железа), которые ассоциированы с органическими макромолекулами. Эти сигналы, можно разделить на “узкие”, для которых ширина сигналов ΔB лежит в интервале (5—6) мТл и “широкие”, для которых ΔB находится в интервале (25—150) мТл. Характеристики “узких” сигналов в тканях разного типа (а также в разных образцах тканей одного типа) являются подобными, а характеристики “широких” сигналов в тканях разного типа (и в разных образцах тканей одного типа), наоборот, меняются не систематическим образом. На основании этих данных нами были сделаны выводы, что “узкие” сигналы обусловлены физиологическими (нормальными) магнитоупорядоченными включениями, а “широкие” сигналы, наоборот, связаны с патологическими включениями. Можно предположить, что физиологические магнитоупорядоченные частицы играют важную роль в функционировании мозга, а патологические магнитоупорядоченные частицы могут быть причиной заболеваний этой биологической ткани.

Физиологические магнитоупорядоченные частицы, локализованные в тканях мозга, демонстрируют наличие уникальных динамических эффектов, которые проявляются в следующем. Если микроволновая мощность P превосходит некоторое критическое значение $P > P_{cr}$, то на контуре резонансных линий появляются когерентные зоны. Эти зоны имеют вид параболы, количество зон увеличивается с ростом P, однако ширина отдельных зон не зависит от P и для всех зон равна примерно 1.6 мТл. Нами показано, что первая производная резонансных сигналов по квазипостоянному магнитному полю претерпевает разрыв на границе рядом расположенных когерентных зон. На основании данных о фазе резонансных сигналов, можно сделать выводы, что в области когерентных зон имеет место генерация электромагнитных волн. По своим признакам рассматриваемое явление подобно нестационарному эффекту Джозефсона, связанному с генерацией электромагнитных волн туннельными контактами между двумя сверхпроводниками. Однако в нашем случае, в отличие от эффекта Джозефсона, генерация электромагнитных волн вызывается не постоянным электрическим напряжением, а сильным микроволновым полем и, кроме того, рассматриваемое явление имеет место не при гелиевой, а при комнатной температуре. На основании экспериментальных данных можно сделать выводы, что в рас-

сматриваемых физиологических магнитоупорядоченных частицах (биомагнетиках), под действием сильного микроволнового поля возникают макроскопические квантовые эффекты, что является уникальным для комнатных температур. Отметим, что на патологических магнитоупорядоченных включениях описанные выше динамические эффекты отсутствуют.

Описанные в литературе механизмы функционирования мозга [3] связаны в основном с ионными процессами, которые являются намного более медленными, чем электронные процессы, протекающие в биомагнетиках. Можно предположить, что аномальные свойства биомагнетиков играют важную роль в механизмах запоминания и обработки информации в тканях мозга. В этой связи представляет интерес создание синтетических аналогов биомагнетиков с целью конструирования квантовых технических устройств (работающих при комнатной температуре), которые использовали бы в своей работе принципы функционирования мозга. Для контроля технологий, а также в качестве критерия соответствия синтетических и биогенных материалов могли бы быть использованы описанные выше уникальные динамические эффекты, которые наблюдались пока только лишь на физиологических магнитоупорядоченных частицах.

Литература

1. *Shpak A. P, Brik A. B., Karbovskiy V. L., Rosenfeld L. G.* Properties of Nanoscale Particles on the Base of Metals Localized Into Biological Tissues // Успехи физики металлов. 2003, т. 4, № 4, с. 303—336.

2. *Шпак А. П., Розенфельд Л. Г., Брик О. Б. и др.* Магнітний резонанс магнітовпорядкованих нанорозмірних частинок у тканинах мозку // Фізіологічний журнал. 2005, т. 51, № 5, с. 16—22.

3. *Larry R.* Squire. Memory Systems of the Brain: A Brief History and Current Perspective // Neurobiology of Learning and Memory, 2004, V. 82, p. 171—177.

РЕДКИЙ ДОКУМЕНТ ПО ИСТОРИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ЮЖНОГО УРАЛА

Л. А. Буторина
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

В фондах отдела истории Геологического музея РАН им. В. И. Вернадского (Москва) хранится документ: “Описание Разведочных Экспедиций в округе Миасскаго завода за 1828-ой год”. Документ составлен Николаем Карповым, выпускником 1826 г. Корпуса горных инженеров С.-Петербурга, начавшим службу по положению того времени практикантом при Главном горным начальнике Златоустовских заводов.

Рапорт начинается словами (*от автора: орфография и пунктуация рукописи сохранены):* “Золотоносные пески, залегающие на новом обширном пространстве по восточную сторону хребта Уральского, с недавнего времени составляют немаловажный источник Государственного богатства (*далее Карпов дает кратко историю и географию добычи золота Миасса с 1814 г.*). По распоряжению Главного горного начальника Златоустовских заводов были командированы с мая месяца 1828 г. рудоискательные партии в округ Миасскаго завода под надзором меня и Практиканта Барбот-Демарни. Вследствие чего составлены мною Ситуационные планы и описание действий сих партий с кратким геогностическим обозрением гор, находящихся в округах золотых рудников.

Места, подлежащие разведке, по обширности своей были разделены на четыре части, из коих каждая составляла отдельную партию.

Исследование Ильменских гор было поручено Практиканту Барботу и проводилось для отыскания драгоценных камней, как-то: цирконов, шпинелей, гадолинитов и прочих, почему и составляло предмет занятий пятой, совершенно отдельной партии”. [1, С. 1—4].

Необходимо отметить, что за два года до этих исследований здесь же проводил изыскания Менге Йоханес (1788—1852). Немецкий знаток минералов, профессор минералогии с 1817 года, коллекционер и миссионер, он исследовал часть Европы, Урал, Австралию.

Поездка Й. Менге на Урал по приглашению и на деньги Российского Минералогического общества в 1825—1826 гг., была вершиной его минералогических исследований. О посещении рудников и приисков Й. Менге доложил на заседании Минералогического общества в 1827 г., немецкую рукопись которого перевел и опубликовал намного позднее А. И. Теренберг [2].

Й. Менге кратко описывает породы рудников: Царево-Александровского, Перво-Павловского, Кавелинского, Поляковского, Керябенского. Обращает внимание, что по дороге от Царево-Александровского рудника через Иремель в Поляковский рудник находятся шурфы: “Сим в недальнем расстоянии один от другаго находящимся шурфам даны названия Орловскаго, Ольгинскаго, Елисаветинскаго, Николаевскаго, Константиновскаго и Михайловскаго”. К этой странице имеется примечание переводчика: “И действительно на Миясских золотых промыслах, в округе Златоустовских заводов, в конце ноября 1826 г. открыт важный золотой рудник который находится в соседстве с Царево-Александровским; однако отделя-

ется от него довольно высокою горою. По уважению чрезвычайно богатого содержания в нем золота, он наименован Царево-Николаевским" [2, С. 225].

Н. Карпов в рапорте раскрывает географию работ всех 4 партий. Дает описание геоморфологии и горных пород на исследуемой территории, встреченные ими золотоносные пласты. В дополнение к пяти, названным Й. Менге рудникам, Н. Карпов отмечает в работе 1-ой партии Кизникиевский, Шандраминский, Дерябинский, Дегенгинский и Свято-Самтониевский золотопесчаные прииски.

Вторая партия провела исследование "1-ой Дистанции золотых промыслов в Николае-Алексеевском округе, не подлежавшей доселе разведке" [1, С. 9], т.е. в Аннинском, Берг-Директорском, Чистогоровском, Царево-Николаевском, Ишкаринском, Ефграфо-Петровском, Ярославском, Второ-Николаевском, Алексеевском приисках.

Третья партия пошла "к Портняженскому золотопесчаному прииску, обошед предварительно Арасланновской и Николае-Павловский рудники. Проходя через Дистанцию Ключевскую встречен был второй золотосодержащий пласт" [1, С. 19]. Партия разведала окрестности Князе-Александровского, Свято-Алексеевского, Александро-Андреевского рудников, озера Кошкуль и реки Атлян. Этой партией были описаны 9 золотоносных пластов.

"Четвертая партия для отыскания золотосодержащих песков, в течение прошедшего лета 1828 года, занималась разведкой мест, лежащей по правую сторону реки большого Атляна, в дачах собственно Златоустовского завода" [1, С. 24]. Дается описание Свято-Ивановского золотосодержащего пласта, Свято-Сергиевского и Свято-Петровского.

"Сверх оных приисков, открытых разведочными партиями, господа чиновники, служащие по золотым промыслам в различные времена сего года открыли следующие прииски: Господином Гиттен-фервалтером Бекмановым — Второ-Павловский … Господином Практикантом Стуленко — Николае-Алексеевский … Им же — Второй Степано-Петровский … Господином Практикантом Лизелин — Свято-Васильевский ... Им же — Свято-Дарьевский … Практикантом Лисенко — Ивано-Романовский" [1, С. 30—32]. Всего описано в данном рапорте 24 золотосодержащих пласта.

Пятая партия, как говорилось выше, была предназначена для отыскания новых месторождений драгоценных камней и производила разведку в Ильменских горах. "Сделавши краткое очертание наружного вида Ильменских гор, я приступаю к расмотрению внутреннего его строения" [1, С. 35]. Описывает гранит, полевой шпат белый, красный, зеленый (Амазонский камень), кварц, слюду, гнейсы, сиениты, диабазы. "Природа во всех действиях своих сохраняет известную правильность доказанную опытами и многоразличными наблюдениями. Таковая правильность замечается в кряже Уральском, не только в наружном его образовании, но и в самой его стати: — Мы видим на сколь обширном пространстве разсыпаны золотоносные розсыпи, произошедшия от разрушения верхних ярусов гор, но сих розсыпи залегают на известном и определенном пространстве. Напрасно бы деятельный рудоискатель старался открыть их за пределами скромно текущего Миаса; в тех местах, где он извивается безчисленными оборотами около гор Ильменских, там не сыскал бы он ни малейшего следа золота. Чувство сожаления может быть овладеть им, но ненадолго. Внимательный взгляд на строение самого кряжа, свойства и расположение горнокаменных пород, выведут его скоро из недоумения и он извлечет себе правило, какия границы представляются его розысканиям" [1, С. 40].

Далее следует описание минералов, история их добычи: 1 — тяжеловесы (топазы), 2 — цирконы. "В 1828-м году открыты цирконы наилучших качеств, на восточном склоне Няшевской горы, кристаллы сии отличаются своею правильностью, прозрачностью и цветом, который иногда подходит к гиацинтовому. Сии цирконы к сожалению мельче против предыдущих, так что редко попадаются в величину горошины. Они могут быть удобно употребляемы ювелирами, в особенности гиацинтового цвету. Иногда попадаются и отдельные кристаллы, что бывает довольно часто, в особенности когда порода от действий наружных сил сильно разрушена" [1, С. 43]. "3 — Шпинель. Признаки шпинели найдены были практикантом Барбот-Демарни в 1828-м году. Ископаемое сие совершенно новое для Урала, было подвергнуто химичецкому испытанию Профессором Казанского университета Купфером, который нашел в нем все свойства принадлежащие шпинелю [1, С. 45]. "4 — Гадолинит открыт в Ильменских горах еще в 1824 году Г. Помощником Горнаго Начальника Златоустовских заводов Обер-гиттефервальтером Германом". "5 Корунд. Найден Практикантом Барбот Демарни в 1828 году. … в глинистой розсыпи по северо-восточному склону Няшевской горы. До сих пор он не был найден в горнокаменной породе, не смотря на все старания разведочной партии. 6. Танталит /крейтонит/ . Он открыт Г. Менге 1826 году. … 7. Берил. Аквамарин … Кроме сих минералов здесь находятся Аппатит, Эпидот и кристаллическая Роговая обманка. Сверх сего открыты признаки Турмалина" [1, С. 46—47].

"Вот все, что нам по сие время известно об горах Ильменских; но судьба Всевышнего неисповедима, кто может знать, что кроме вышеписанных минералов еще скрывается в недрах сих исполинов, который не давно вооружили внимательной взгляд наблюдателя, кому известно, что скрывается в глубинах бесчисленных озер, находящихся около сих гор?

Пройдут еще многие годы и тогда быть может, что щастливой вместо ныне открытых шпинелей и цирконов, найдет еще рубинов и гиацинтов подобно Бразильским и Цейлонским; быть может откроются новые тяжеловесные копи и для удивления всего света обретет кристаллы в несколько фунтов; надобно надеяться, что наместо кристаллов корунда найдется яхонт подобный Визомпуреному; и может быть кто поручится, что не нашли и самые Алмазы! … Практикант N. Карпов" [1, С. 49].

Предсказания Николая Карпова оправдались: че-

рез 180 лет в Ильменских горах было изучено минералов в 10 раз больше известных в его время.

Мы знаем, что Павел Николаевич Барбот де Марни окончил Корпус горных инженеров С.-Петербурга в 1826 году и был выпущен практикантом, шихтмейстером 14-го класса на действительную службу в Златоустовский горный округ. После исследования Ильменских гор он опубликовал работу в Горном журнале [3].

В 1829 г. Н. Карпов и П. Барбот де Марни сопровождали экскурсию А. Гумбольда и Г. Розе по Ильменским горам и Миасской даче.

Бекман Валериан Александрович, горный инженер, организатор производства, окончил С.-Петербургский горный кадетский корпус в 1824 г., с 1826 г. работал на Миасских золотых приисках.

Лисенко Иван Романович после окончания Петербургского корпуса горных инженеров в 1827 г. начал службу на Златоустовских горных заводах, где проработал много лет. В 30-33 гг. руководил цветными партиями на территории Златоустовского округа, напечатал 3 работы в Горном журнале.

О Лизелине, Стуленко и Германе данных нет.

Нам неизвестно, каким образом рукопись Н. Карпова попала на хранение в Отдел истории Геологического музея РАН, можно делать только предположения, так как отдельные работы с характерной пометкой имеются в Государственном архиве г. Златоуста и в Ильменском заповеднике. Но наличие таких рукописных работ имеет большое историческое значение, в них подробнее, чем в Горном журнале, дается описание событий тех далеких лет.

Литература

1. *Карпов Н.* Описание разведочных экспедиций в округе Миасского завода за 1828 год. // Фонды отдела истории Геологического музея РАН им. В. И. Вернадского.

2. *Менге Й.* Минералогические наблюдения, сделанные И. Н. Менге, действительным членом, во время путешествия по Уральским горам (с немецкой рукописи, читанной в заседании Общества в 1927 г. перевел А. И. Теренберг) // Тр. Мин. Общ., 1830. С. 232—271.

3. *Барбот де Марни П.* О новом месторождении циркона, танталита и корунда // Горн. журн. 1828. Т. 3. С. 171—172.

ГОРНАЯ ПОРОДА КАК ПРОСТРАНСТВО: ПОПЫТКА ОБЪЕКТ-ОБЪЕКТНОЙ РЕФЛЕКСИИ

Ю. Л. Войтеховский
Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия

В формулировке “философия минералогии”, состоящей из двух увесистых слов, объемлющих целые когитивные миры, более всего обращает на себя внимание лаконично зияющий пробел, категорически разделяющий, но и с интуитивно угадываемой убедительностью связывающий их в настоятельно требующее обсуждения единство. Объекты минералогии и других естественнонаучных дисциплин, сопричастных изучению кристаллической земной оболочки, мелки для философского рассмотрения не сами по себе, но лишь тогда, когда мы придаем им сугубо специальный статус, усилиями редколлегий и оргкомитетов сдерживая свободный полет совы Минервы. Но нет сомнения в том, что философская истина проницает их естественно и непроизвольно, как только случается мысль о них, нетривиальная и столь объемлющая, что обретает статус фундаментальной. И этот (надо признать — редкий, но так и должно быть) опыт, спасающий титульную формулировку, не заказан ни минералогу, ни философу.

Есть множество нитей, трудами предшественников связывающих минералогию и философию. Одна из важнейших, изредка испытываемая на прочность — попытка представления горной породы как пространства. По-видимому, В. И. Вернадский был первым, кто в 30-е годы XX в. определил “пространство горной породы” как специфическое состояние “пространства земной реальности” [1]. Здесь явственно доминирует категория “пространство”, с очевидностью неслучайная в рассуждении натурфилософа, но недомысленная даже носителями одного с ним языка, что кажется важным, когда речь идет о смыслах, часто угадываемых лишь из контекста. Автор и ранее делал попытки привлечь коллег к всестороннему обсуждению темы [2]. В предлагаемом сообщении анализ наиболее общих межэлементных отношений в горной породе (по своей сути — отношение субъект-объектное) и их логического средоточия, от которого лишь один шаг до категориального определения самой горной породы, представлен как поиск отношений объект-объектных, независимых от исследователя.

По-видимому, спор о существе пространства горной породы уходит корнями в диалектику непрерывного и дискретного и питается тем, что она обладает признаками того и другого. Как показано еще участниками оксфордской школы натурфилософии, а позднее Юмом, непрерывность физического пространства допускает (и даже предполагает) неограниченный конвенциональный выбор способов его метризации и топологизации. В то же время, квантованность (дискретность, атомарность, зернистость, гранулированность) пространства накладывает на его метризацию принципиальное ограничение, так как метрика не может быть выражена иначе как через

квант (атом, зерно, гранулу) и метрическая единица не может составлять его часть. Вопрос, однако, состоит еще и в том, есть ли среди многих дискретных метрик квантованного пространства наиболее фундаментальная, которую можно было бы принять за естественную.

Вопрос далеко не праздный. В том или ином виде он возникал в различных дисциплинах. Так, в аналитической геометрии поиски привели к разработке методов естественной параметризации кривых и поверхностей, не требующих для их описания внешней системы координат. В кристаллографии аналогичные исследования привели к естественным, определяемым особенностями кристаллической решетки, установкам кристаллов. В поисках естественной метризации петрографического пространства автор, вслед за Риманом, принимает в качестве отправной идею о том, что она тесно связана с вопросом о внутренней причине возникновения метрических отношений в пространстве любого рода и что в случае дискретного многообразия принцип метрических отношений содержится уже в самом понятии этого многообразия [3].

Но метрическое отношение не может сформироваться иначе как на фундаменте межэлементных отношений, формирующих само пространство. Для петрографического пространства в качестве таковых автором выделены: (1) субстанциальная (не) тождественность минеральных зерен, (2) их видовая (не) тождественность, (3) их (не) контактирование. В работе [2] показано, что отношения (1) и (2) являются эквивалентностями, а их отрицания антирефлексивны, симметричны и не транзитивны, как и отношение контактирования. Но отрицание последнего рефлексивно, симметрично и не транзитивно, то есть является толерантностью и ведет к категориальному определению петрографического пространства как пространства толерантности. По-видимому, это максимум того, что предоставляет нам горная порода в нашем интуитивном (воспитанном университетскими лекциями по кристаллографии) стремлении определить ее как структуру с неким имманентно присущим ей отношением (строгого, нестрогого, квази-) порядка.

Между тем, в пространстве толерантности возможен дальнейший поиск его естественной метризации. По Риману, она может быть введена “довольно естественным путем с помощью кардинального (наименьшего) числа промежуточных элементов” [3]. Имена так она была определена в работе [4]. Далее, использование отношений субстанциальной и видовой (не) тождественности минеральных зерен и матероновской геостатистики позволило показать, что горная порода является коррелированным пространством. Иначе говоря, видовая принадлежность каждого минерального зерна в ней с некоторой (вычисляемой) вероятностью определена его окружением. Причем вероятность прогноза и величина действенного окружения определены самой горной породой, а именно степенью коррелированности минеральных зерен, определенной всей историей ее формирования, но ни в коей мере не особенностями наблюдения.

Таким образом, естественное определение метрики в дискретном пространстве горной породы возможно. Оно имманентно является пространством толерантности. Его “естественная установка” состоит в коррелированном характере образующих минеральных зерен, степень которого не зависит от внешнего наблюдателя.

Литература

1. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1987. 340 с.

2. Горная порода: опыты постижения / Сост. и ред. Ю. Л. Войтеховский. Апатиты: Изд-во К & М, 2005. 167 с.

3. *Грюнбаум А.* Философские проблемы пространства и времени. М.: Едиториал УРСС, 2003. 568 с.

4. *Voytekhovsky Y. L., Fishman M. A.* Rock kriging with the microscope // Mathematical Geology. 2003. V. 35. N 4. P. 451—458.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Р. В. Галиулин
Институт кристаллографии РАН, Москва
galiulin@ns.crys.ras.ru

В 10-томном издании Л. Д. Ландау и И. М. Лифшица “Теоретическая физика” кристаллографии отведена 51 страница 13-й главы первой части 5-го тома, еще в 17-м веке зародившейся в недрах минералогии. Есть, конечно, надежда на то, что Ландау и Лифшиц усилят ее в еще не изданной 2-й части 5-го тома. “Несомненная судьба кристаллографии — стать введением в физику твердого тела, — писал выдающийся кристаллограф академик Н. В. Белов, — но слишком мало физика для этого еще сделала”. Но в состоянии ли физика еще что-то сделать для минералогии и кристаллографии? При последней реорганизации ВАКа специализацию “Кристаллография и кристаллофизика” пытались вообще исключить из разряда физических дисциплин, хотя уже давно существует раздел не только “Физика минералов”, но даже и “Механические свойства минералов” [1]. Хорошо (в первую очередь для физики), что этого не произошло и уже никогда не произойдет. Бог не играет в кости. Статистическая физика не в состоянии строго сформулировать даже такое избитое понятие как “Решетка Браве”. Минералогия нуждается в другой, детерминированной, физике. Среди всех естественных объектов однозначной самосборкой обладает только кристалл. По этой причине кристаллография не обобщаема. И минералогия имеет возможность построить соответствующую ей физику. Эту возможность предвидели не только минералогии (А. Е. Ферсман), но и физики.

7-ой том Фейнмановских лекций по физике начинается со следующей мысли: “Если атомы где-то разместились так, что их расположения отвечают самой низкой энергии, то в другом месте атомы создадут такое же расположение. Поэтому в твердом веществе расположение атомов повторяется”. Обратим внимание на то, что минимум энергии однозначно связывается с расположениями, которые повторяются. Повторяются! Естественно, что изучение энергетических свойств материи надо начинать с ее повторяющихся проявлений, иными словами — с правильных систем. Эти системы определяются локально [2] и для их возникновения достаточно учитывать только фиксированное число химических связей. “Кристаллография — часть химии”, гениально отметил Фридрих Энгельс. Но кристаллография, как часть минералогии для своего развития нуждается в меньшем числе абстракций, даже чем химия. Любой ее шаг реально ощутим, поскольку отражает окружающую природу и связан с понятием правильности. “Человечество всегда и во всем ищет правильности” — так начал свою самую первую и самую гениальную статью Е. С. Федоров [3]. Поэтому уже в школьном образовании должен первенствовать минерал, который уже своим видом доказывает правильность строения вещества.

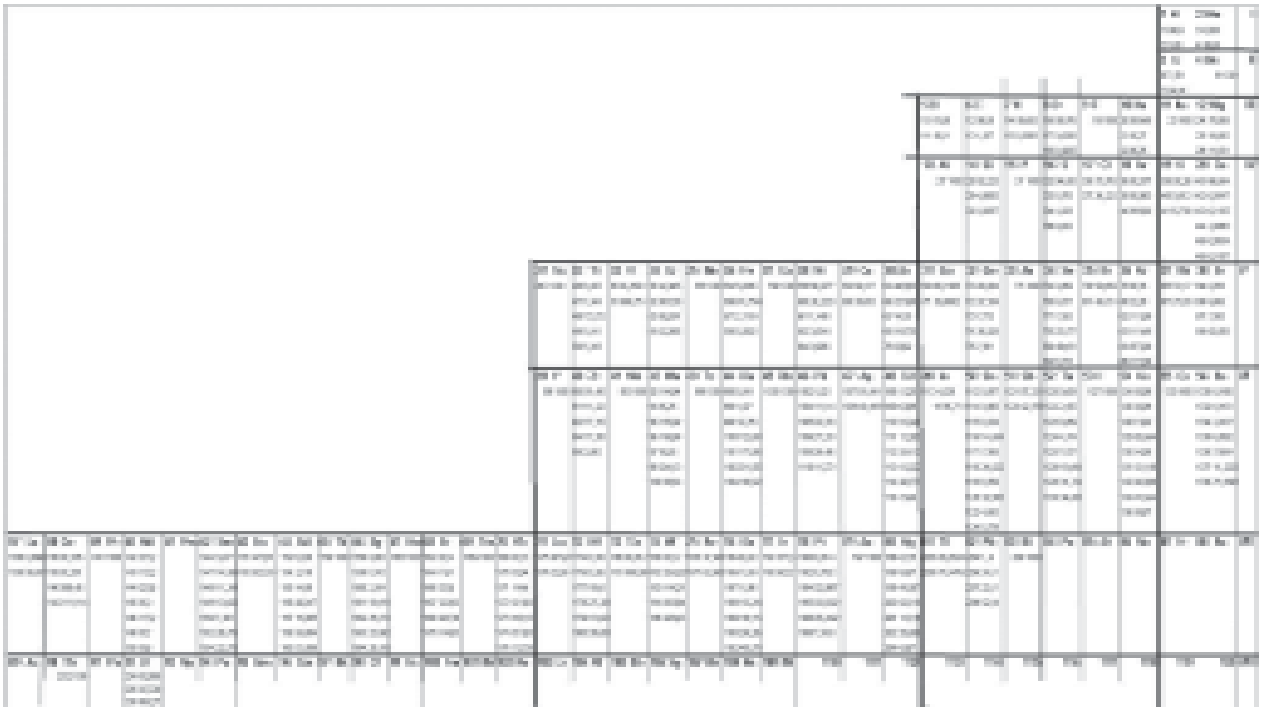
Кристаллография — это наука о правильных системах, в самом абстрактном представлении — это наука о правильных системах точек. Последние могут быть только в пространствах постоянной кривизны. Полная их классификация на сфере (положительная кривизна) принадлежит Федорову (изогоны, изоэдры). Ему же принадлежат аналогичные классификации на евклидовой плоскости (17) и в трехмерном евклидовом пространстве (230, нулевая кривизна). Правильные системы в пространстве Лобачевского (отрицательная кривизна) начал изучать Анри Пуанкаре (Фуксовы группы и группы Лоренца). Профессиональное высшее образование он получил в Горной школе, где его любимым предметом была кристаллография. Главным физическим смыслом правильных систем точек является то, что они внутренне устойчивы, т. е. все точки ничем неотличимы друг от друга, градиент любой точки равен нулю. Поэтому поиск устойчивости надо начинать с перебора правильных систем, т. е. с тривиальных задач махровой минералогии. Примерно так начинал и Пуанкаре при построении качественной теории дифференциальных уравнений и теории относительности.

Выдающийся минералог, организатор наук и производств академик А. Е. Ферсман сказал на похоронах Федорова: “Все, что не кристаллично, не прочно и должно превратиться в кристаллы. Кристаллы, это то идеальное состояние вещества, тот глубокий внутренний порядок, к которому стремится природа”. Вот эта минералогия и является движущей силой всех космических процессов, начиная от электронов. Как это следует из таблицы Менделеева (Федоровская интерпретация, [3]), устойчивому состоянию электронов соответствуют их расположения по вершинам правильных и полуправильных изогонов.

При низшем энергетическом состоянии 120 первых элементов бесконечной таблицы Менделеева по своей симметрии распадаются на 4 типа (элементы, заключенные между жирными столбцами таблицы): отрезок (как одномерная антипризма), тригональная антипризма, пентагональная антипризма, гептагональная антипризма. В случае возбужденных электронных состояний (Ридберговские атомы) электронные орбитали могут иметь вид только изогонов (рис. 1) и их комбинаций (гибридизация). Попытка найти устойчивые расположения электронов на сфере прямыми вычислениями дала физически необъяснимые результаты [4].

Объединение атомов в кристаллическую структуру происходит за счет объединения электронов в общую правильную систему, в которой электроны локализуются по вершинам разбиений Андреини (рис. 2).

Таблица Менделеева



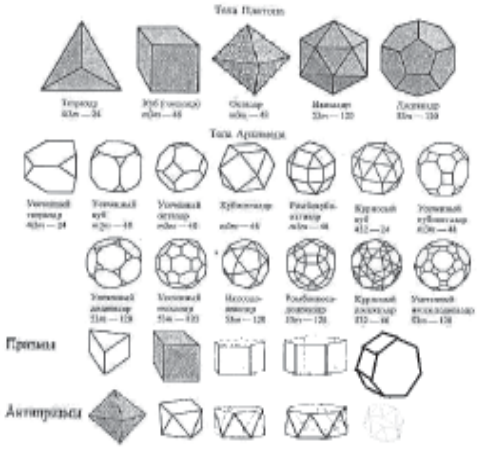


Рис. 1

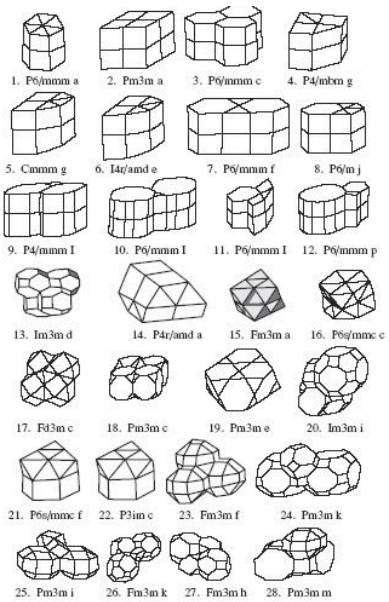


Рис. 2

Минералогическая физика полностью включает в себя и биофизику. Генетический код зародился на гранях кристалла апатита [5]. Возможно, что каждой разновидности апатита: апатит, Sr-апатит, беловит, делонеит, — соответствует своя разновидность генетического кода. Его можно рассматривать матрицей, на которой зарождается и развивается жизнь.

Упаковка каждого типа клеток живого организма — правильная. Биоминералогия равноправна с другими биологическими науками [6].

Создатель института кристаллографии в физическом отделении Академии наук академик-физик А. В. Шубников понял, какую непоправимую ошибку он сделал, оторвав кристаллографию от ее корней — минералогии (в первую очередь от этого пострадали физика и математика из-за усиления абстрактности). И он обратился к мировому сообществу в 1966 году с такими словами “Не выпускайте из рук знамя чистой кристаллографии”.

Литература

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

2. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая картина мира. УФН, 2002, т. 172, в. 2, с. 229.

3. *Федоров Е. С.* Попытка подвести атомные веса под один закон. (Рукопись, представленная Д. И. Менделееву в 1880 году; напечатана в сборнике статей “Кристаллография”, вып. 3 , Изд-во ЛГУ, 1955 г., 85—96).

4. *Лившиц А. М., Лозовик Ю. Е.* Квазидвумерные кристаллические кластеры на сфере: метод топологического описания. Кристаллография, 2002, т. 47, № 2, 214—223

5. *Голубев С. Н.* Минеральные кристаллы внутри организмов и их роль в происхождении жизни. Журнал общей биологии, № 6, 1987, С. 784—806.

6. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука, 2002.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ

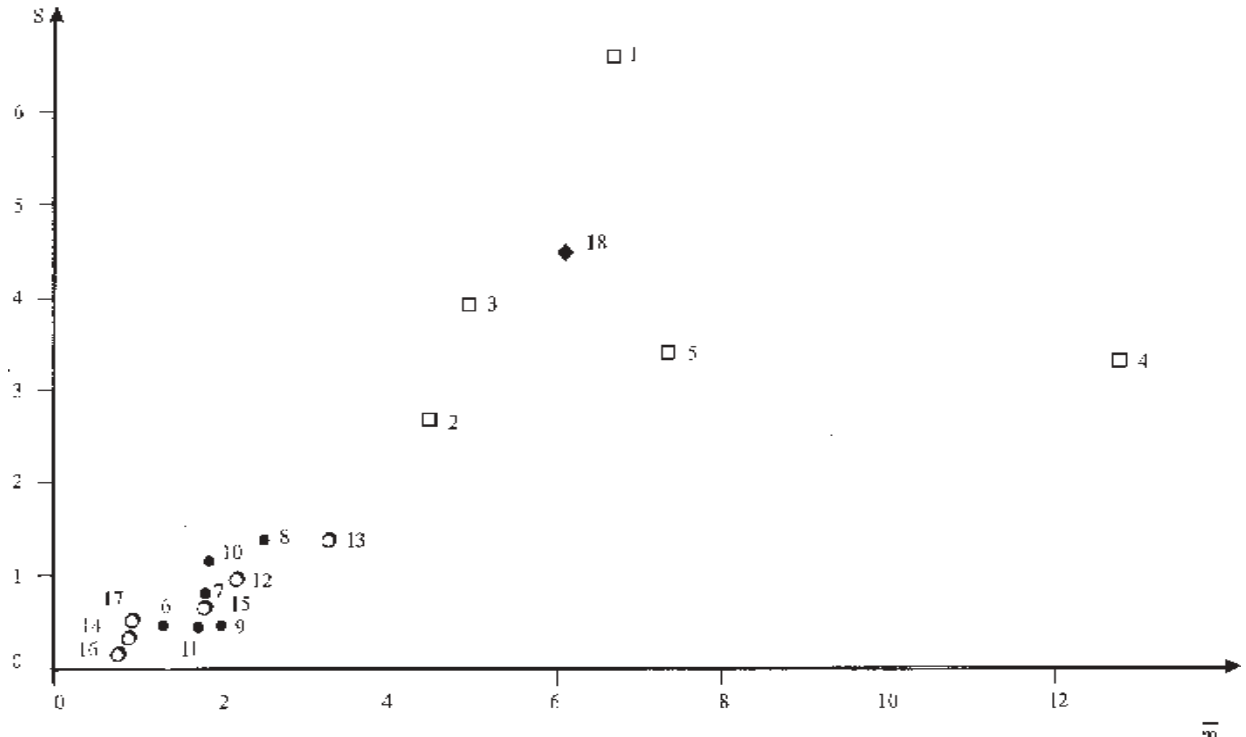
Т. И. Гетманская
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва
getmansk@vims-geo.ru

Влияние давления и температуры на изоморфизм изучено при исследовании рудных и породообразующих минералов жильно-грейзеновых вольфрамовых месторождений сформированных в условиях двух галлоидно-углекислотных рудообразующих систем: ортомагматической плутоногенной и мантийно-магматической вулкано-плутоногенной. Глубинность источника флюидов и области рудоотложения обусловили различную дискретность процесса, связанную со степенью закрытости системы и термодинамическим режимом формирования оруденения [1]. Давление летучих и концентрация фтора и углекислоты в их составе – основные факторы регулирующие дискретность и кислотно-щелочное равновесие рудообразующей системы.

Концентрация оруденения в условиях закрытой плутоногенной системы возможна только при давлении флюида не превышающим литостатическое и в связи с процессом высокотемпературного кислотного выщелачивания. Температурный интервал минералообразования — 500—150 °С [2].

Постепенные изменения физико-химических параметров в условиях закрытой системы повышения кислотности гомогенного надкритического флюида вследствие фильтрации и понижения температуры создают благоприятные условия для широкого изоморфизма в минералах. Гетерогенизация флюида при температурах >350 °С имела место, но слабо влияла на химизм процесса. По экспериментальным данным [3] при высоких температурах в условиях закрытой системы концентрация протонов уменьшается сравнительно медленно. В этих условиях характерно развитие рядов минералов переменного состава: ферберит-гюбнерит, ди-триоктаэдрические слюды в рядах: биотит-мусковит, протолитионит-литиевый фенгит, фазовая неоднородность кварца, содержащего реликты кристобалита и аморфного кримнезема, концентрация изоморфных примесей в кварце (Ti, Al) [4, 5], вольфрамите (Ta, Nb), флюорите (РЗЭ, Mn) [6], пирите (Co, Ni, As).

Радикальное изменение режима минералообразования при темпиратурах < 350 °С связано с флюидным расслоением на жидкость и газ, появлением “свободного объема” вследствие уплотнения флюида, градиента давления и повышения щелочности состояния системы. Изоморфная емкость минералов в этих условиях резко сокращается. Перекристаллизация высокотемпературных парагенезисов, развитие псевдоморфного низкотемпературного метасоматоза приводят к очищению минералов, переходу изоморфных примесей во внеструктурные формы [4, 5], смене политипных модификаций слюд, развитию неоднородных политипов, характеризующих “вынужденное равновесие” в условиях закрытой системы [7]. Соотношение процессов выщелачивания и осаждения приводит к широкому диапазону состава свойств, структурных особенностей, физических характеристик рудных и породообразующих минералов при посте-



Зависимость стандартного отклонения (S) от среднего значения (m)

пенном их изменении с обязательным проявлением высокотемпературных и низкотемпературных разновидностей, значительной дисперсии концентраций примесей и электронно-дырочных центров в минералах.

Флюидный режим открытой фторидно-углекислотной вулкано-плутоногенной системы определяется давлением многократно превышающем величину допустимых значений литостатического давления (для Гуджирской интрузии составляет 238 МПа) [8]. Высокий градиент давления смещает процесс в щелочную область, понижает критические температуры до средних значений (300—240° С) и резко увеличивает активность углекислоты [8, 9] и фазовую расслоенность флюида. В условиях дискретной "кипящей" системы при высокой скорости изменения концентрации протонов изоморфизм в минералах крайне ограничен. Состав и свойства минералов одной генерации стабильны, концентрация изоморфных примесей низкая либо они отсутствуют, изменение состава и свойств последовательных генераций носит дискретный характер (гюбнерит-шеелит, касситерит-станнин-варламовит), характерна незначительная дисперсия и узкий интервал значений физических характеристик минералов [4, 6].

Выявленные закономерности прослеживаются на примере исследования флюорита экспрессным фотолюминесцентным методом, иллюстрирующим отношение Yb^2/Eu^2 по спектру ФЛ анализируемого образца (рис.). Экспресность и экономичность метода позволили провести исследования на статистически представительном материале, необходимым для расчета дисперсии (S) Yb^2/Eu^2 отношение каждого месторождения. Для промышленных месторождений плутоногенной модели характерна высокая дисперсия и среднее значение величины отношения. Снижение величины дисперсии свидетельствует о редуцированности рудного процесса. Для промышленных месторождений вулкано-плутоногенной модели характерны низкие значения дисперсии ($S < 1$) и среднего отношения (m — 1.5). Дисперсия повышается в рудных телах приуроченных к мелким сколовым трещинам на флангах месторождения и во флюоритах месторождений мелкого масштаба с хорошим качеством руд (Бом-Горхонское месторождение) [6].

Литература

1. *Гетманская Т. И., Чернов Б. С.* Геолого-генетические модели грейзеновых месторождений вольфрама // ГРМ, 1996, том 38, № 2, с. 137—146.

2. *Дорошенко Ю. П., Павлунь Н. Н.* О термобарагеохимических условиях формирования молибден-вольфрамовых месторождений Центрального Казахстана // Докл. АН СССР 1983, т. 273, № 4, с. 969—972.

3. *Drummond S. E., Ohmoto H.* Chemical Evolution and mineral Deposition in Boiling Hydrothermal Systems//Econ. Geol. 1985. Vol. 80. P. 126—147.

4. *Гетманская Т. И., Раков Л. Т.* Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации // Геохимия, 1998, № 5, с. 539—542.

5. *Гетманская Т. И., Раков Л. Т.* Распределение примесей в кварцах плутоногенных грейзеновых месторождений вольфрама. Материалы международного семинара: "Кварц, кремнезем", Сыктывкар, 2004, с. 97—98.

6. *Гетманская Т. И., Чернов Б. С., Морошкин В. В., Рассулов В. А.* Люминесцентные свойства флюорита грейзеновых вольфрамовых месторождений - критерий оценки масштабов и качества руд // Разведка и охрана недр, 1999, № 4, с. 16—19.

7. *Жухлистов А. П., Звягин Б. Б., Гетманская Т. И.* Трехслойный моноклинный политип 3*M*? мусковита и его проявление в электронограммах от текстур//Кристаллография, 2001, том 46, № 5, с. 784—788.

8. *Рейф Ф. Г.* Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990, с. 181.

9. *Шапенко В. В.* Генетические особенности вольфрамовой минерализации Джижинского рудного поля (Юго-Западное Забайкалье) //Геология рудных месторождений, 1982, № 5, с. 18—29.

К КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИМ ОСНОВАМ ИЗОМОРФИЗМА

А. Э. Гликин
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Основы учений об изоморфизме и кристаллогенезе были заложены практически одновременно в начале XIX в., но эти ветви кристаллографии развивались раздельно. Поэтому вопрос о закономерностях и механизмах отбора изоморфных компонентов при росте кристалла фактически не обсуждался как принципиальная проблема. В начале 1980-х гг. нами была выявлена специфичность процесса образования изоморфно-смешанных кристаллов, и затем были предложены принципы теории [1 и др.]. Любой процесс этого типа включает в себя метасоматическую компоненту, которая осуществляется путем совместного роста и растворения в многочисленных точках поверхности, чередующихся и перемещающихся произвольно. Вследствие этого возникают явления наследования первичной монокристалличности, внедрения включений, автоэпитаксиального нарастания, метастабильных равновесий гетерогенных переохлажденных систем и пр. В переохлажденных и перегретых растворах метасоматический обмен комбинируется с прямыми процессами роста и растворения. Теоретическая интерпретация осуществляется на базе физи-

ко-химического анализа с помощью модифицированных концентрационных диаграмм.

Одно из важнейших следствий состоит в том, что каждой комбинации условий (состав раствора, переохлаждение/перегрев, температура) отвечает определенный состав кристалла. Отсюда в свою очередь следует принцип отбора компонентов: на поверхность осаждаются ансамбли любого состава, но выживают только те, которые удовлетворяют данным локальным условиям. По данным атомно-силовой микроскопии размеры ансамблей составляют десятки и сотни нанометров, т.е. традиционный анализ отбора на уровне отдельных ионов не оправдывается.

Экспериментальные результаты по массовой кристаллизации, полученные недавно вместе с Ю. Шнайдером, Р. Барцем, П. Гилле (Мюнхенский университет) и Л. Ю. Крючковой для систем (Pb, Ba)$(NO_3)_2$–H_2O и K(Br, Cl)–H_2O, оказались также экстраординарными. Во-первых (рис. 1), на начальной стадии осаждения, когда изменение состава раствора можно считать незначительным, средний состав твердой фазы не зависит от переохлаждения в диапазонах 10—20 и 5—20 °C соответственно. Во-вторых (рис. 2), оказывается различным состав разных размерных фракций (<10, 10—30, 30—50, 50—100 и >100 мкм), причем мелкие и крупные фракции обогащены менее растворимым компонентом ($Ba(NO_3)_2$) или более растворимым компонентом (KBr) по сравнению с составами средних фракций; объемные соотношения фракций не подчиняются нормальному распределению и меняются с переохлаждением, причем в случае ряда K(Br,Cl) проявлена бимодальность с отсутствием фракции 30—50 мкм.

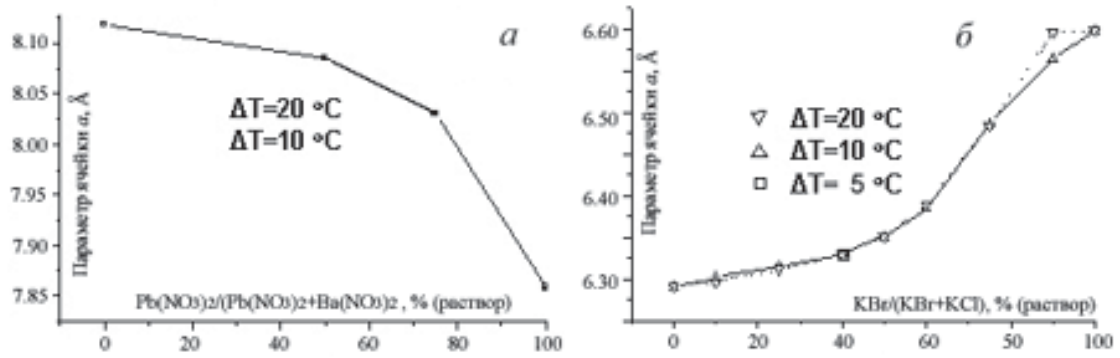


Рис. 1. Зависимость параметра ячейки (изоморфного состава) кристаллов от соотношения компонентов в растворах (Pb,Ba)$(NO_3)_2$–H_2O (а) и K(Br,Cl)–H_2O (б)

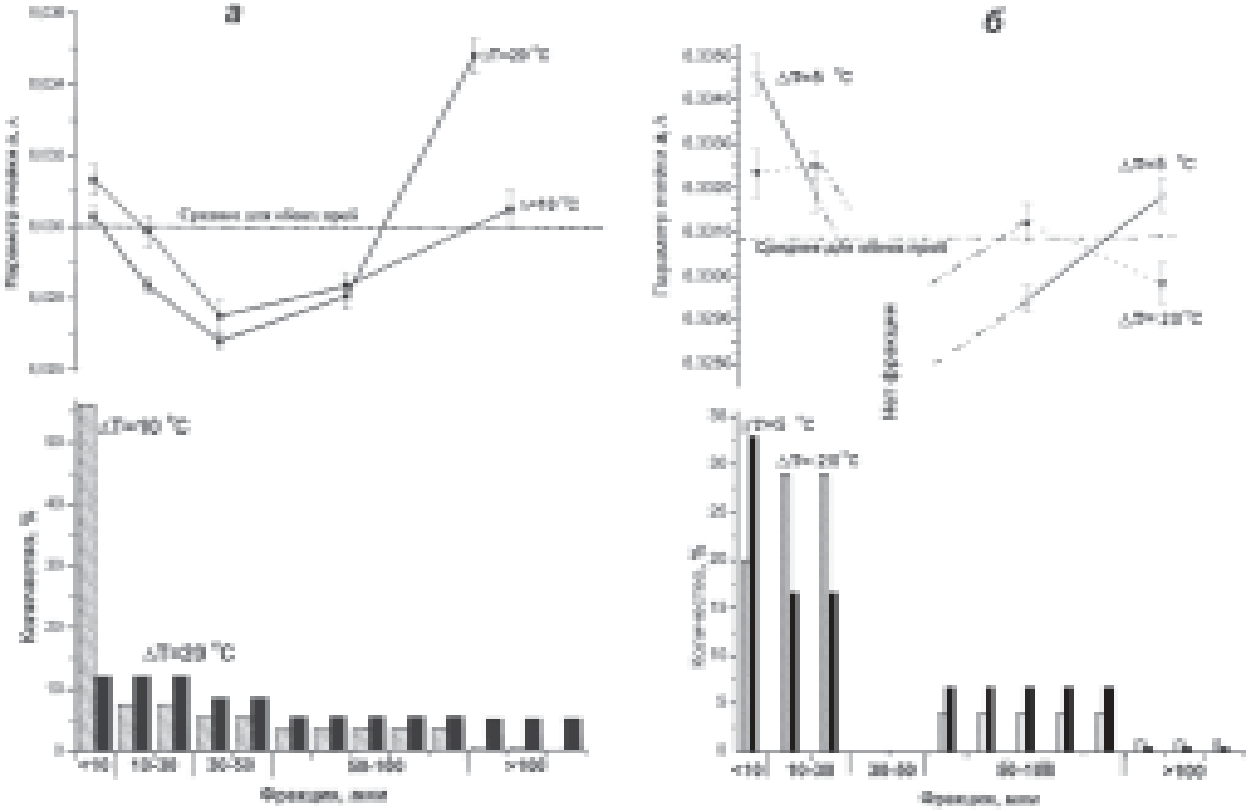


Рис. 2. Зависимость параметра ячейки (изоморфного состава) кристаллов от размера фракции и относительный объем фракций.
а — проба (Pb,Ba)$(NO_3)_2$ при 75 % Pb-составляющей в растворе, б — проба K(Br,Cl) при 40 % Br-составляющей в растворе

Отметим наш прогноз бимодальности состава на основе физико-химического анализа.

Представляется перспективным рассмотреть эту совокупность явлений как трехмерный случай распределения неоднородностей в системе, аналогичный двумерному случаю для поверхности кристалла. При этом возникает суперпозиция распределений нано-микрокристаллов по размерам и составам и распределений по размерам и составам диффузионных полей вокруг них. Предлагаемый механизм отбора нано-микрокристаллов по составам, вероятно, обеспечивает обратные связи, регулирующие средний химический и фракционный состав всего ансамбля.

Работа поддержана грантами РФФИ (04-05-64416) и DAAD (325-A/05/05316).

Литература

1. *Гликин А. Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал “Нева”. 320 с.

КОЛЛЕКЦИЯ ГРАНАТОВ В ФОНДАХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А. А. ЧЕРНОВА

Л. Р. Жданова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Прозрачные и полупрозрачные гранаты используются как драгоценный камень в течение нескольких тысячелетий. В Древнем Риме их называли карбункулами, в Греции — антраксами. То и другое означает “угольки”. Современный термин “гранат” происходит от латинского granatus — подобный зернам плодов гранатового дерева. В гранатах привлекает внимание яркий стеклянный блеск, разнообразная окраска в красных или зеленых, реже в желтых и оранжевых тонах.

Группа гранатов состоит из минералов альмандинового (пиропа, альмандина, спессартина) и андрадитового (гроссуляр, андрадит, уваровит) рядов. С промежуточным составом известны следующие гранаты: гессонит, меланит, шорломит, топазолит, демантоид, иттриевый гранат, кимцеит, гибшита. К гипотетическим членам группы гранатов относятся: скиагит, кальдерит, блитит, кнорингит, кохарит, голдманит (ванадиевый гранат) [1].

Коллекция гранатов геологического музея им. А. А. Чернова довольно представительна по количеству и разнообразна по составу. Она включает в себя образцы и с северо-востока Европейской части России, и с других регионов.

Альмандин считается самой распространенной разновидностью гранатов. В древности его называли карбункулом или антраксом, в России — венисою. Свое название альмандин получил по месту находки — Алабанда в Азии. На Урале альмандин впервые обнаружен в 1786 году П. С. Палласом в окрестностях д. Кундравы и у Верхнее-Увельской слободы (Южный.Урал) [2].

В геологическом музее имеются образцы альмандина с месторождения Пуйва (Приполярный Урал), хребта Марун-Кеу (Полярный Урал), р. Ичеть-ю (Средний Тиман) и из Болгарии. Цвет альмандина в этих образцах буровато-красный. Кристаллы в большинстве образцах хорошо ограненные. В образце под номером 666/132 с Полярного Урала кристаллы альмандина до 0.5 см в диаметре находятся в кварц-слюдяно-хлоритовом сланце. Они в образце буро-красного цвета и выступают на поверхность породы, хорошо видны грани. А в образце с Войкаро-Сыньинского массива, переданные Костюхиным, кристаллы альмандина в диаметре достигают до 5 см. Кристаллы трещиноватые, не прозрачные. Могут использоваться при производстве природных абразивов.

Спессартин назван по месту находки — Шпессарт в Баварии. С 1825 года известен на Урале. В музее имеется всего один образец (М-524) с истоков реки Манарага Приполярного Урала. Плотные скопления желтовато-красного спессартина выполняют в скарне прожилки, мощность которых достигает одного сантиметра. Демонстрируется в зале минералогии.

Пироп — от греческого слова “пиропос” — огненный. В музее имеется образец кимберлита с включениями пиропа с трубки Удачная. В экспозиции демонстрируется россыпь огненно-красных угловатых зерен пиропа (монофракция) размером в среднем 1—2 мм со Среднего Тимана, сданная Швецовой.

Андрадит, названный в честь португальского минералога Ж. Д. Андрада Сильва, имеет обычно зеленый, желтовато-зеленый, буровато-красный или черный цвет. По окраске различают следующие его разновидности — демантоид, желлетит, топазолит, аллохроит, жемчужный гранат, меланит. В музее хранятся образцы андрадита с р. Немурюган (Полярный Урал), темно-бурые непрозрачные кристаллы андрадита в диаметре 2.5 см с месторождения Ковдор (Кольский полуостров) и образец штуфа с кристаллами демантоида. Демонстрируемый в музейной экспозиции демантоид (андрадит с примесью хромового минерала) подарен ПГО “Аэрогеология”, точной привязки месторождения не имеется. Размер изумрудно-зеленых зерен демантоида около 3 мм.

Гроссуляр от латинского glossularia (крыжовник) имеет обычно оливково-зеленый цвет. В музее хранится ряд образцов гроссуляра: Голдином передан образец скарна с р. Манарага, Макеевым — образец с непрозрачными кристаллами в диаметре 3 см тем-

но-зеленого цвета из родингитов с северного окончания массива Рай-Из. А якутские прозрачные оливково-зеленого кристаллы гроссуляра от 1.5 до 2.5 см в поперечнике переданы в дар Юровским Ю. Р.

Уваровит назван в честь президента Императорской Академии Наук, министра просвещения России С. С. Уварова. В музейном собрание более десятка образцов с уваровитом. Часть из них с Лек-Хойлинского месторождения Войкаро-Сыньинского массива и с Кер-Шора Рай-Изовского массива. Шикарные уваровитовые щетки изумрудно-зеленого цвета, состоящие из мелких ромбододекаэдрических кристаллов размером от 0.5 до 2 мм на хромите подарены музею Л. П. Павловым и А. Б. Макеевым.

Недавно коллекция гранатов музея пополнилась ванадиевым гранатом — голдманитом. Этот образец с ручья Ныpдвоменшор Полярного Урала передан В. И. Силаевым.

В общей сложности в музейных фондах насчитывается более 125 образцов группы гранатов, но большинство из них не определены до минерального вида.

Литература

1. *Костов И.* Минералогия. Москва. Мир. 1971. 584 с.

2. *Колисниченко С. В.* Удивительные минералы Южного Урала / под ред. В. Н. Анфилогова Юж.-Урал. гос. университет. Челябинск: Изд-во “АРКАИМ”; Изд-во ЮУрГУ, 2004. 296 с.

ДВОЙНИКОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ – НОВЫЕ АСПЕКТЫ

С. Д. Захаров[1], Р. В. Галиулин[2]
[1]Физический институт РАН, Москва
[2]Институт кристаллографии РАН, Москва

Двойникование — это разбиение кристаллической структуры на части, связанные группой преобразований, не являющейся подгруппой группы исходной кристаллической структуры. Очевидно, что кристаллическая структура в индивидах двойников идентична, однако на границах между ними существует другая фаза того же вещества толщиной в несколько атомных слоев. Это ничто иное, как двумерный кристалл. Изучение этого объекта, уникального для нанотехнологий, и является целью данной работы.

Исследованию двумерных кристаллов в последние годы физика конденсированного состояния уделяет повышенное внимание, однако получить их в чистом виде не всегда удается. Дело в том, что такие объекты неустойчивы, и связанный с ними ряд теоретических идей нанофизики остается не проверенным. Двумерные кристаллы в двойниковых образованиях обладают практически абсолютной устойчивостью, и могут быть использованы для проверки теории.

Поиск двумерных кристаллов фактически является нахождением множества возможных различных фаз данного вещества. Например, нанокристаллический интерфейс между монокристаллами кальцита имеет структуру арагонита. Аналогичная прослойка в кристаллах алмаза имеет структуру лонсдейлита, в кристаллах сфалерита — структуру вюртцита, и наоборот. Для поиска новых фаз для данной кристаллической структуры следует изучать двойники естественного происхождения или подвергать двойникованию морфологически важнее грани кристалла.

Для исследования физических свойств двойниковых интерфейсов и разработки способов их применения в нанотехнологиях пригодны многие виды активного воздействия: электромагнитные излучения, электронные, ионные, нейтронные пучки, ультразвук Особенно перспективно резонансное возбуждение лазерным излучением различной поляризации, в том числе, в магнитных и электрических полях разной напряженности. Двумерная структура может быть направленно модифицирована путем допирования другими элементами, не входящими в данную кристаллическую структуру. Реакцию изучаемой системы удобно регистрировать оптическими методами, например, с помощью люминесценции или рассеяния света.

Двойниковая операция нарушает правильность в кристаллической структуре. Среди возможных двойников особо выделяют двойники по гемиэдрии, когда часть кристаллической структуры (решетка параллельных переносов) переходит в себя. Поэтому по некоторым свойствам двойниковые структуры будут вести себя как монокристаллы. Например, в них может сохраняться проводимость в направлении, перпендикулярном плоскости двойникования.

Явление двойникования не ограничивается кристаллами, а, по-видимому, носит общий характер. Если рассматривать отдельную молекулу как сферический кристалл [1], то входящие в нее атомы также можно трактовать как двойниковые индивиды. Это может уточнить наше понимание природы химической связи. Например, в молекуле воды два атома водорода могут быть сдвойникованы двумя разными способами: по плоскости симметрии и по оси 2-го порядка.

Если обобщить определение двойникования, допуская и перекрытия индивидов, то с тех же позиций можно рассматривать и структуру ДНК. Вероятно, две спирали генетического кода также связаны осью 2-го порядка, которая им необходима, возможно, только на определенном этапе образования, для устойчивости в целом.

Литература

Галиулин Р. В. Неправильности в судьбе теории правильности // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 965—980.

ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА С ГЕТЕРОГЕННОЙ ФАЗОЙ В РАСТВОРЕ

С. Д. Захаров
Физический институт РАН, Москва

Введение. В естественных условиях образования минералов, как, впрочем, и при искусственном выращивании кристаллов, нередки ситуации, когда растущий кристалл оказывается в потоке седиментирующих изофазных микрокристаллов [1]. При этом хорошо известен эффект прилипания, приводящий к анизотропии роста по-разному ориентированных граней и искажению формы кристалла [2]. Эффект имеет не только явный практический, но и теоретический интерес. По-видимому, первыми его начали изучать в лабораторных экспериментах А. В. Шубников и М. П. Шаскольская [3]. Полвека спустя классические опыты были воспроизведены и усовершенствованы В. А. Петровским. Применив методики голографической интерферометрии и ускоренной киносъемки, им были проведены систематические исследования взаимодействия растущего крупного кристалла алюмокалиевых квасцов с потоком осаждающихся микрокристаллов тех же квасцов размером от 10 и до 1000 микрон [4]. Было обнаружено, что микрокристаллы мельчайшей фракции (менее 80 мкм) затягиваются на растущий кристалл со значительной площади падающего потока, причем тем сильнее, чем больше величина пересыщения раствора. Максимальное расстояние захвата, отсчитываемое от растущей грани, было найдено в условиях эксперимента равным 8.1 мм. Для объяснения механизма явления автор использовал известное гидродинамическое уравнение Бернулли, связав скорость генерируемого кристаллом концентрационного потока с перепадом давления. Выполненные оценки привели его к выводу: захват происходит в результате действия “всасывающей” гидродинамической силы.

Анализ показывает, что применение простого уравнения Бернулли в данном случае может оказаться не вполне корректным. Чтобы сделать окончательное заключение о справедливости гидродинамического механизма захвата, необходимо промоделировать явление более строго, исходя из уравнений гидродинамики общего вида. Целью настоящего сообщения является изложение результатов численного моделирования эксперимента В. А. Петровского [4]. Полученные данные позволяют поставить под сомнение сделанный ранее вывод и вновь “открыть”, казалось бы, давно закрытую проблему, обратившись к ранней идее, высказанной Н. П. Юшкиным. Наблюдая детали микроблочного строения кристаллов на различных стадиях кристаллогенеза во время экспедиций в районы Европейского Севера и Приполярного Урала, он в 1971 г. выдвинул предположение о существовании дальнодействующих сил неизвестной природы, обуславливающих срастание кристаллов и формирование друз [5].

Постановка задачи. Кристалл, растущий в пересыщенном растворе, является источником концентрационного потока (КП), представляющего собой струю обедненного по концентрации раствора и, следовательно, меньшей плотности, поднимающуюся вверх к поверхности жидкости в силу естественной конвекции в гравитационном поле. Если размер кристалла много меньше размеров кристаллизатора, то при расчете течения КП допустимо считать струю берущей начало из бесконечно узкой диафрагмы. По мере удаления струи от своего источника она уширяется под действием вязких сдвиговых напряжений. При этом из-за малых скоростей течения (порядка 1 см/с) можно пренебречь диссипацией энергии, и инвариантом гидродинамического процесса оказывается величина суммарного импульса, переносимого струей. Определив экспериментальное значение импульса струи из фотографий, приведенных в работе [4], можно приравнять его теоретическому значению, используемому в гидродинамических расчетах. Тогда картина течения, описываемая полем скоростей, будет идентична потоку, имевшему место в эксперименте. Поскольку пробные микрокристаллы в 10^2—10^4 раз меньше размера растущего кристалла, то задача разделяется на две независимые части: расчет основного течения и определение траекторий седиментирующих пробных частиц в поле скоростей, индуцированных КП.

Методы решения. Для расчета течения в КП в качестве исходной системы использовались уравнения Навье-Стокса и непрерывности. Точное решение этих уравнений возможно в исключительных случаях, в частности, в задаче о т.н. затопленной струе [6]. Ее применимость в рассматриваемом случае аргументирована выше. Были рассмотрены случаи ламинарного и турбулентного течения с аксиальной симметрией. Траектории микрокристаллов определялись с учетом действия силы тяжести, вязкости (стоксова сопротивления) и локальной скорости потока. Пространственная картина поля скоростей потока и пробных частиц воспроизводилась с помощью компьютера.

Результаты. При учете основных гидродинамических эффектов, имеющих место вблизи растущего кристалла, движение пробных частиц с параметрами микрокристаллов, взятыми из эксперимента [4], происходит по траекториям, практически не приближающимся к кристаллу. Поэтому предположение о гидродинамическом механизме захвата становится маловероятным.

Заключение. Седиментирующие микрокристаллы подвержены действию какой-то дополнительной силы

не гидродинамического происхождения. Гипотеза Юшкина [5] о возникновении дальнодействующих сил более обоснована, и их источником, очевидно, является растущий кристалл. Проблему выяснения природы таких сил, по-видимому, целесообразно поставить в один ряд с наиболее актуальными задачами не только минералогенезиса, но и фундаментальной физики.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л., Наука. 1977.

2. *Вертушков Г. Н.* Влияние силы тяжести на рост и растворение кристаллов в природе // ЗВМО. 1958. Ч. 87, № 4. С. 158—161.

3. *Шаскальская М. П., Шубников А. В.* Об искусственном получении закономерных сростков алюмокалиевых квасцов // Тр. Ломоносовского института АН СССР. 1933. Вып. 3. С. 51—66.

4. *Петровский В. А.* Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л., Наука. 1983.

5. *Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, КФ АН СССР. 1971.

6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Курс теоретической физики. Т. 3. Гидродинамика. М., Наука. 1975.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, ИЗМЕНЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Н. Зидаров
Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии БАН, София, Болгария
nzidarov@interbgc.com

В геологии и минералогии и в науке в целом уже осознана фундаментальная необходимость о системной организации природных объектов. Это естественно вызывает желание раскрыть системную природу и закономерности образования различных геологических тел.

В замечательной монографии “Теория и методы минералогии” Юшкина Н. П. [1] очень точно отмечено, что “Изходя из анализа индивидуальных особеностей минералов, их структурных, простанственных, временных, генетических и других взаимосвязей, из единства индивидуального и общего в структуре минерального уровня организации материи, весь минеральный мир в его статике и динамике можно представить как совокупность множество органически связанных минеральных систем. Эти системы реально существуют различаясь по конституции слагающих их элементов, особенностям структуры, массе и энергетическим потенциалам, они имеют достаточно четкие естетвенные границы”.

Надо припомнить, что каждая система представляет собой совокупность элементов, которые находятся между собой в определенных взаимосвязях, образуя единное целое. Элементы системы это ее структурные компоненты, которые соответствуют определенному иерархическому уровню организации. Каждый объект (предмет, понятие или их совокупность) входит в систему в качестве относительно самостоятельной структурной единицы. Элемент системы является ее неделимой и неразложимой частью. Разделение элемента нарушает его целостность и переводит его на более ниском уровне организации. Неделимость элементов является относительной. Каждый элемент представляет собой систему, которая тоже состоит из элементов. Основными свойствами системы являются целостность и эмерджентность [2].

Взаимосвязи составных частей (элементов) системы характеризируют ее конституцию (строение), которой соответствуют состав и структура. Вся совокупность связей определяет целостность системы, но структура не представляет в целом систему. Ее можно представить как систему без составляющих ее элементов.

При геологических телах (минеральных индивидах, агрегатах, минеральных телах) под *взаимосвязями* следует понимать пространственное расположение их элементов и временную последовательность их образования, а под *связями* следует понимать те силы, которые удерживают элементы в пределах системы.

В природы существуют два линейые ряда в восходящем порядке в соответствии с иерархическим уровням организации минерального вещества каждый из которых представляет самостоятельную систему:

Первый ряд включает *минеральный индивид — минеральный агрегат- минералогическое (геологическое) тело.*

Второй ряд включает *минеральный вид — минеральную парагенезу- минералогическую формацию* (*ассоциация минеральных парагенез*).

Первый ряд отвечает *минеральной системе* и включает объекты, которые представляют реальными физическими телами. Они являются объектами систем посколько каждый из них представляет относительно самостоятельной структурной единицей (подсистемой) с определенным составом, внутренней структурой и внешней морфологией, которая ограничена поверхностью структурно несопреженного раздела и образуя таким образом единое цело. Эта система соответствует морфолого-структурному ряду

синминералогическим системам Юшкина [1]. В нее можно включить также минералогенетические среды, которые обвязывают процессы, приводящие к образованию каждого элемента системы (если имеется информация).

Второй ряд отвечает *минералогической системе,* которая включает категории логических понятий, производных первого ряда. Они представляют терминологическую систему понятий, включая дедуктивные понятия и синтезированную информацию, полученную путем корелляционным, формационным, парагенетическим и другими анализами. Второй ряд отвечает парагенетическому ряду синминералогическим системам Юшкина [1].

Эти два восходящие ряда открыты и в зависимости от геологических объектов различными авторами отделены разные подсистемы.

В зависимости от основного объекта можно обособить разные минералогические системы, которые в основном рассмотрены Юшкиным [1].

Каждая минеральная система в смысле выше указаном, подчинена более общим закономерностям возникновения и последующих процессов изменения до ее полного распада на отдельные части или их уничтожения.

Процессы взаимодействия различных генетических типов минеральных систем (магматических, метаморфических, гидротермальных, гидротермально-осадочных, осадочных и гипергеннных) посредством минералообразующей среды или путем твердофазного взаимодействия приводят к новым отношениям систем и соответственно к возникновению новых подсистем или систем.

Применение системного подхода изучения различных по генезису и рангу модельных объектов [3], отчитывая данные других исследователей позволило наметить следующие общие закономерности возникновения, трансформации и взаимодействия минеральных систем:

1. Каждая геологическая система, либо минеральная система, независимо иерархической подчиненности ее элементов характеризируется самоорганизацией ее внутреннего состояния, которое при определенных физикохимических условиях направлено к энергетическому равновесию.

2. Изменение внешных условий приводит к изменению системы в том числе совершения работы, связанной с поглощением или потерей энергии и возникновению новых отношений между составными частями системы.

3. Сближенные пространственно геологические системы взаимодействуют между собой на каждом иерархическом уровне организации. Взаимодействие выражается постепенным переходом между ними до установления сравнительно постоянных изменений, приводящих к новому состоянию системы.

4. Скорость геологических процессов зависит от ранга системы — чем он выше (т.е. более энергоемкий), тем она более ниская.

5. Деятельность биологических систем, включая человека в каждой природной среде направлена против равновесия до момента их разрушения. Последующие эпигенетические процессы при определенных физико-химических условиях направлены к установлению нового устойчивого равновесия.

6. Характерной чертой любой геологической системы является неоднородность каждого иерархического уровня, связанная с неравномерным распределением внутренней энергии в ее начальное состояние и различной скоростью преобразования ее элементов до установлении новых равновесных условий.

7. Условиями определяющими начальное состояние системы являются:

• физикохимические параметры среды минералообразования — T, P, C растворов, электромагнитные поля, Eh, pH (для водяных растворов);

• взаимоотношения минералообразующей среды — минеральные фазы;

• существование всех систем в условиях постоянного земного гравитационного поля.

8. Условием, которым определяется энергетическое состояние системы при ее трансформации является наличие фазовых границ между минеральными индивидами. Взаимодействие осуществляется либо во флюидной среде, нужной для протекания химической реакции, либо твердофазным путем в зависимости от присутствия или отсутствия подходящей реакционной среды.

9. Дефекты кристаллической структуры минеральных индивидов являются своего рода “шлюзами” по которым циркулирует энергия (и вещество) при их преобразовании. Дефекты упаковки минеральных индивидов, составляющие минеральные агрегаты, определяют на этом уровне вид и скорость трансформаций.

10. Все системообразующие процессы протекают в градиентные поля, которые в зависимости их потенциала определяют их направленость (векторность) пространства и времени.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии (избранные проблемы). Л., Наука, 1977, 291 с.

2. Геологические тела (терминологический справочник) / Под ред. Ю. А. Косыгина, В. А. Кулындишева, В. А. Соловьева. М., Недра, 1986, 334 с.

3. *Зидаров Н., Зидарова Б.* Минерални системи — състав, условия и процеси на възникване, трансформация и взаимодействие // Юбилеен сборник 10 години Централна лаборатория по минералогия и кристалография “Акад. Ив. Костов”, към БАН,. С., Марин Дринов, 2005, 23—32.

ИЗОТОПИЯ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ, КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Н. Н. Зыкин
Московский государственный университет, Москва
nznz@yandex.ru

Терригенные осадки формируются за счет сноса в бассейн седиментации разрушаемых континентальных образований. Так как в каждой климатической зоне формируется кора выветривания определенного типа, то литологические и петрохимические особенности новообразованных осадков в значительной степени зависят от климатической зоны их формирования.

В зоне гипергенеза широко представлены минералы с гидроксильной группой. Поскольку их формирование проходит в равновесных условиях и только под воздействием метеорных (поверхностных) вод, геохимические особенности гипергенных минералов жестко коррелируют с геохимическими характеристиками локальных атмосферных осадков. В частности это проявляется в изотопном составе кислорода и водорода (δD_{OH}- и $\delta^{18}O_{OH}$-) OH^- -группы глинистых минералов.

Метеорные воды, в отличие от океанической, по изотопному составу испытывают значительные вариации. В планетарном масштабе для пресных вод континентов выявлена линейная зависимость $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ ‰ (SMOW) [1]. При этом установлено, что наиболее "тяжелые" метеорные воды развиты в экваториальных широтах. По δD и $\delta^{18}O$ эти воды близки к среднеокеаническому стандарту. В то же время, по мере удаления от экватора, изотопный состав метеорных вод обедняется тяжелыми изотопами, и наиболее "легкие" из них отмечены в атмосферных осадках на Северном и Южном полюсах Земли. Таким образом, для поверхностных вод континентов устанавливается, что их изотопный состав контролируется климатической зональностью с проявлением в планетарном масштабе широтного характера распределения значений δD и $\delta^{18}O$.

Как и для метеорных вод, тот же характер поведения величин δD и $\delta^{18}O$ устанавливается и в OH^--содержащих минералах [2]. Изучение изотопного состава кислорода и водорода отдельных минеральных фаз почв из различных регионов Земли показывает, что в координатах δD – $\delta^{18}O$ изотопные характеристики OH^--группы гипергенных минералов дают серию линий, параллельных линии современных метеорных вод, т.е. отражают изотопное равновесие этих минералов с метеогенной водой. Таким образом, значения δD и $\delta^{18}O$ OH^--группы гипергенных минералов также показывают широтный характер их распределения, соответствующий таковому в реагирующих с ними поверхностных водах.

Поскольку формирование большинства осадочных месторождений, как и месторождений, связанных с корами выветривания определенных типов, полностью контролируется климатическими условиями, δD и $\delta^{18}O$ OH^--группы гипергенных минералов могут быть использованы для установления широты их образования. В тоже время, в течение геологического времени климатическая зональность Земли изменяется. Совокупное рассмотрение этих двух факторов позволяет проводить палеоклиматические и геодинамические реконструкции. Возможность реконструкций основана на представлениях о дрейфе континентов. Из представлений теории тектоники плит следует, что континентальные блоки при своем дрейфе последовательно пересекают различные климатические зоны. Таким образом, изотопный состав водородсодержащих минеральных форм, как по разрезу, так и по площади континентов отражает динамику этих перемещений. С привлечением расчетных данных других методов (палеомагнитный, палеонтологический, фациальный анализ) изотопные характеристики δD и $\delta^{18}O$ древних гипергенных образований могут быть использованы для определения палеошироты и, соответственно, по аналогии с палеомагнитным методом, возраста кор выветривания.

При использовании изотопных характеристик с целью палеореконструкций естественно встает вопрос в отношении сохранности значений δD и $\delta^{18}O$, приобретенных минералами при их формировании. Эксперименты по переуравновешиванию изотопного состава глин, проводимые в течение нескольких лет, а также изучение глинистых минералов континентального происхождения из морских осадков, возраст которых оценивался в 350 тыс. лет, показали, что изменения изотопного состава OH^--группы глин не происходит. Здесь же можно указать, что подавляющая часть морских и океанических осадков формируется за счет континентального сноса. При этом для различных минеральных видов по количеству их в океанических осадках также отмечается широтный характер распространения, в соответствии с климатической зональностью континентов. В то же время, очевидно, что для корректных палеотектонических и геодинамических реконструкций здесь необходим картографический объем данных, охватывающих по возможности большие площади, т.к. помимо доминирующей широтной закономерности в распределении величин δD и $\delta^{18}O$, хоть и для ограниченных территорий, но проявляются континентальный и высотный эффекты.

Литература

1. *Craig H.* Isotopic Variations in Meteoric Waters // Vol. 133. Science, 1961, P. 1702—1703.

2. *Lawrence J. R. and Taylor H. P.* Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1971, vol. 35, P. 993—1003.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ФАЗ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ОРТОМАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

О. К. Иванов
Уральский институт минерального сырья, Екатеринбург

Правило фаз Гиббса [2, 10] пользуется особым вниманием геологов и минералогов как единственный путь, дающий возможность предсказать количество минералов, могущих кристаллизоваться в магматических и метаморфических системах [9]. Впервые его использовал В. М. Гольдшмидт [3] для контактовых роговиков, затем Д. С. Коржинский [9] для метасоматических систем. По мнению Д. Д. Штейнберга [10], правило специально предложено для магматических систем. Однако для этих целей оно не использовалось. В то же время нельзя не отметить некоторые особенности правила фаз Гиббса. Это, прежде всего, недостаточная точность формулировок и отсутствие четких определений понятий, что привело к многочисленным и противоречивым комментариям, по существу, сводящим правило на нет.

В современном учебнике физической химии [7] правило фаз (закон равновесия фаз), выведенное Гиббсом [2] термодинамическим (т. е. математическим, а не опытным. **О. И.**) путем формулируется так: "В равновесной многофазной системе число степеней свободы равно числу компонентов системы плюс два минус число фаз, если на систему из внешних термодинамических факторов влияют только давление и температура".

Однако минералогов и петрологов интересует не число степеней свобод, а возможное число фаз, точнее минеральных видов. Это привело к формулировке частных минералогических правил фаз. В 1910 г. В. М. Гольдшмидт [3] показал, что в условиях произвольно меняющихся давления и температуры **(С= 2) Ф = К**, т.е число фаз **Ф** равно числу независимых компонентов **К**. Максимальное число кристаллических фаз, которые могут сосуществовать в породах в устойчивом равновесии, равно числу компонентов. По В. А. Николаеву [8] для природных геологических систем максимальное число фаз различно при разных соотношениях количеств компонентов разного типа. По Д. С. Коржинскому [9] число фаз при инфильтрационном метасоматозе на единицу превышает число инертных компонентов.

Если в определении понятие "фаза" сходятся и физики и минералоги, то определение понятия "компонент" ставит в тупик всех, желающих использовать правило фаз. Сам Гиббс выделял "независимые компоненты" и "конкретные компоненты", не давая их характеристики. А. Г. Булах [1], давший критический анализ применения термодинамики в минералогии, выделяет "термодинамические компоненты", отчего вопрос не становится яснее. Он полагает, что элементы, ионы и оксиды не могут быть такими компонентами.

Керн и Вайсборд [6] "к отрицательным качествам "правила фаз" относятся его отвлеченность и сложность применения". Д. Д. Штейнберг[10] отмечает, что физики не понимают этого правила. По А. Г. Булаху [1]: правило фаз Гиббса достаточно для определения числа сосуществующих минералов, но не их относительных количеств. Кроме того, вывод его относится к условиям равновесности системы и полностью абстрагирован от учета реальных путей прихода системы к состоянию равновесия.

Общий вывод А. Г. Булаха [1] "Как видно, применение правила фаз в минералогии во многом дискусионно… При любом толковании правила фаз "выявление закономерностей кристаллизации равновесных минеральных ассоциаций наталкивается на проблему выбора компонентов…".

По мнению автора, нестрогая формулировка правила фаз Гиббса и отсутствие определений понятий, в том числе, понятия компонента, не позволяет использовать это правило не только в геологии, но и в экспериментальной минералогии.

Принятые допущения и методика проверки

Так как в реальной петрологии использовать правило Гиббса не представляется возможным нам остается только эмпирический метод его проверки на геологическом материале. Основные условия выбора параметров.

Первое — отбор ортомагматических пород, кристаллизовавшихся в равновесных условиях, признаки которых сформулированы[4,5].

Второе — подбор выборки ортомагматических плутонических равновесных пород с вариациями состава по содержанию кремнезема или суммы кремнезема и глигнозема. При этом под известными терминами мы понимаем.

Фазы — это сосуществующие **минералы** полнокристаллических горных пород, к которым относятся петрогенные, второстепенные и акцессорные минералы, кроме постмагматических.

Под термином "**компонент**" мы понимаем, слагающие магматическую горную породу окислы петрогенные, второстепенные, акцессорные и суперакцессорные.

Проверка правила заключалась в сравнении количества минералов (в объемных %) и количества компонентов (в масс. %) для конкретной породы.

В целях корректности сравнивались соизмеримые количества минералов (фаз) и компонентов для разных порядков содержаний по группам 10—100 мас. % компонентов и минералов, 1—10, 0.1—1 и 0.01—0.1.

В качестве типичных плутонических горных пород, кристаллизовавшихся в равновесных условиях, взяты дуниты, габбро-нориты, граниты и миаскиты из опубликованных работ, имеющие химический анализ породы и количественное определение минералогического состава. Для этого использованы протодуниты Нижнетагильского и Гулинского дунитовых массивов, для которых доказано ортомагматическое происхождение, габбро-нориты из Кытлымского массива, не подвергшиеся постмагматическим процессам (анортитизации, серебрянскитизации), граниты (адамеллиты) из Шарташского массива в Екатеринбурге и миаскиты из Вишневогорского массива на Урале.

Содержание минералов систематизировалось по породам и группам, сравнивалось с соизмеримым количеством всех компонентов породы и выносилось на диаграмму число компонентов / число минералов (фаз) (см. рисунок).

Выводы

Результаты сравнения позволяют сделать следующие предварительные выводы:

1. С увеличением числа компонентов породы пропорционально увеличивается число минеральных видов (фаз).

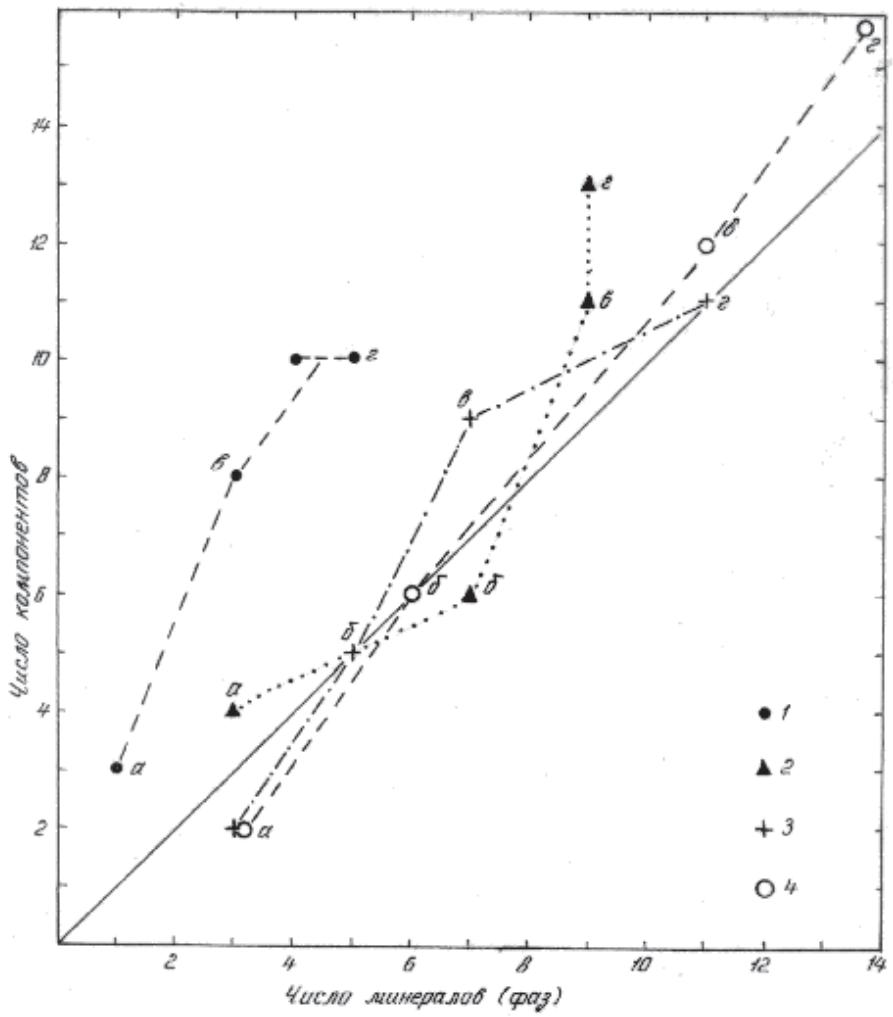
2. Для петрогенных минералов число видов увеличивается с увеличением содержания в породе кремнезема и глинозема, а также с увеличением числа катионов.

3. Количество и спектр акцессорных минералов увеличивается с увеличением содержания кремнезема, глинозема и количества катионов.

4. Средние статистические значения для всей совокупности главных типов горных пород показывают, что число минеральных видов стремится к числу компонентов, но обычно меньше их числа.

5. Количество минеральных видов в некоторых группах и типах пород может быть больше числа компонентов.

В целом, количество минералов равновесных ортомагматических горных пород определяется не правилом фаз, а составом породы и, прежде всего, количеством и спектром катионов и анионов, и, в общем, увеличивается от ультраосновных пород к кислым, осложняясь проявлениями изоморфизма Однако вывести простую формулу такой зависимости пока не представляется возможным.



1 — дуниты, 2 — габбро-нориты, 3 — граниты, 4 — миаскиты. а — группы 10—100 мас. %, б — 1—10 мас. %, в — 0.1—1 мас. %, г — 0.01—0.1 мас. %

Литература

1. *Булах А. Г.* Методы термодинамики в минералогии. Л.: Недра.. 1974. 184 с.

2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат. 1950. 492 с.

3. *Гольдшмидт В. М.* Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз// Основные идеи геохимии. М.: Госхимтехиздат. 1933. Вып. 1. С. 7—14.

4. *Иванов О. К.* Зональность и условия равновесной кристаллизации ортомагматических минералов // Теория минералогии. Л.: Наука. 1988. С. 91—96.

5. *Иванов О. К.* Минералогические признаки равновесной и неравновесной кристаллизации ортомагматических горных пород // Уральский геол. журнал. 2006. № 1(49). С. 75—84.

6. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: МИР. 1966. 277 с.

7. Краткий курс физической химии. М.: Высшая школа. 1978. 312с. (Под ред. С. Н. Кондратьева)

8. *Николаев В. А.* Равновесные процессы и вариантность закрытых и открытых систем// Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. Тр. Первого Всесоюзного петрографического совещания. Изд-ва АН СССР. М.: 1955. С. 276—295.

9. *Тернер Ф. и Дж. Ферхуген* Петрология изверженных и метаморфических пород. М.: ИЛ. 1961. 590 с.

10. *Штейнберг Д. С.* Геологическое правило фаз // Уральский геол. журнал. 2004. № 4(40). С. 83—74.

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОТ МОЛЕКУЛЫ К КРИСТАЛЛУ В МОДЕЛИ ВЗАИМОПРОНИЦАЕМЫХ АТОМОВ

В. Д. Игнатьев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Ограничение атомных бассейнов минимумом или максимумом электронной плотности (ЭП) удовлетворяет принципу неразличимости электронов, но противоречит формуле перекрывания атомных орбиталей в методах валентных связей и МО ЛКАО. Модель взаимопроницаемых атомов [1, 2] является эмпирическим аналогом последнего, но базируется на следующих основных положениях:

1) Ковалентная связь образуется в результате перекрывания (взаимопроникновения) валентных орбиталей без существенного изменения размеров и формы атомов, то есть перераспределения электронной плотности (ЭП), в частности, без накопления ЭП в области между ядрами [1]. В связях атомов, различающихся по электроотрицательности, размеры атомов зависят от степени переноса заряда.

2) Взаимопроникновение атомов обусловлено притяжением электронов одного атома к ядру другого атома (ЭЯП). При сближении атомов электрону a (b), притягиваемому ядром B (A), необходимо преодолеть отталкивание электрона b (a). В свою очередь, электрон a (b) притягивает ядро A (B). Таким путем атом A (B) втягивается в атом B (A). Минимум энергии в такой системе достигается, по-видимому, при использовании зависящей от времени волновой функции, дающей возможность понизить отталкивание электронов. Важным фактором является полярность притяжения. В двухатомных молекулах каждый атом является единственным центром притяжения для другого атома.

3) Взаимопроникновение атомов характеризуется линейной величиной — глубиной перекрывания (ГП), равной разности между суммой атомных радиусов и межатомным расстоянием (МР). Границы атомов проводятся по величине ЭП 0.01 ат. ед. Размеры атомов определяются в среднем с погрешностью 5 пм [1]. Имеется хорошая корреляция между величинами ГП и энергией ковалентной связи, а в ионных веществах также со степенью переноса заряда [1, 2]. Полученные радиусы имеют многие черты радиусов свободных атомов и ионов. Например, радиусы атомов водорода и гелия (объединенный атом для молекулы водорода) почти совпадают (92 и 85 пм) в противоположность соотношению известных радиусов максимумов ЭП (53 и 30 пм соответственно).

При переходе от молекулы к кристаллу ЭЯП ослабевает вследствие исчезновения полярности притяжения. Следовательно, ГП уменьшается, а МР увеличивается. Поэтому, например, маловероятно участие внутренних *s*-орбиталей в электронной структуре графита и алмаза, так как в молекуле углерода перекрываются *p*-орбитали. Это положение находится в согласии с наличием коротких длин связей в молекулах переходных металлов, где гибридизуются внутренние *d*-орбитали и внешние *s*-орбитали. В ионных веществах уменьшение ГП сопровождается увеличением ионных зарядов и размера аниона и уменьшением размера катиона. С помощью ГП можно определять размеры и заряды атомов (ионов) с хорошей точностью. Максимальное значение (приблизительно 125 пм) ГП принимает в молекулах азота и оксида углерода. В кристаллах щелочных металлов и галогенидов она отрицательна. В соединениях элементов более высокой валентности ГП больше.

Литература

1. *Игнатьев В. Д.* Размеры атомов и ионов и ковалентность связи в молекулах и кристаллах // Журн. структур. химии. 2005. № 4. С. 764—771.

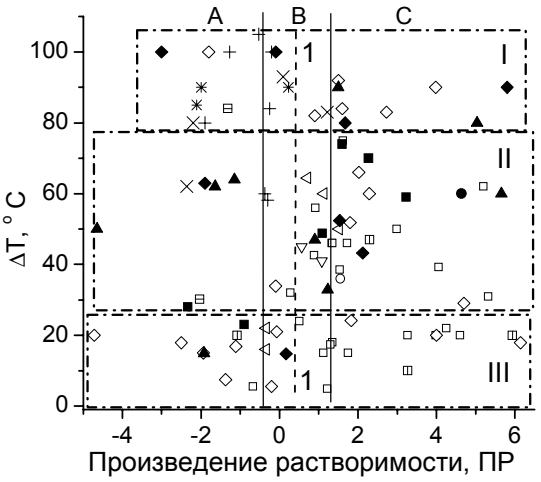
2. *Ignatiev V.* Relation between interatomic distances and sizes of ions in molecules and crystals // Acta Cryst. 2002. V. B58. P. 770—779.

МЕХАНИЗМ, СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Б. И. Кидяров
Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск

Первой таксономией процессов образования и преобразования кристаллических минералов является разбиение их по структуре образующейся твердой фазы (32 класса точечной симметрии, 230 пространственных групп Федорова—Шенфлиса). С другой стороны, структура кристалла однозначно предопределяет набор его физических свойств, в соответствии с которым мы выделили 11 аффинных групп кристаллов [1], имеющих определенную специфику кристаллогенезиса. До сих пор, однако, какая-либо таксономия этих процессов проводится в других аспектах: по характеру химических связей и типу самого процесса (химический, или физический), по симметрии питающих сред, и т.д. Здесь мы рассмотрим, какие возможные стадии претерпевает процесс первоначального перехода от хаоса (структурного беспорядка) в жидкой фазе к дальнему порядку в процессе кристаллизации, и какова реальная последовательность образования различных кристаллов из жидкой фазы.

Сам факт постадийности кристаллогенезиса вытекает из термодинамической теории капиллярности, а также подтверждается прямыми и косвенными экспериментами [2-3]. Методика и результаты изучения закономерностей кристаллообразования из растворов представлены нами ранее [4], что позволяет сразу перестроить полученную совокупность значений "произведение растворимости ПР — переохлаждение раствора ΔT" (рисунок) в соответствии со структурой фаз образующихся макро-зародышей. Здесь символы полярных нецентросимметричных (НЦС) фаз (сегнетоэлектриков, пироэлектриков), обладающих умеренной, или высокой величиной спонтанной поляризации P_s, выбраны черными сплошными, ЦС-фаз — пустыми, а неполярных пьезоэлектриков — символами +, ×, *. Видно, что при весьма малых предельных переохлаждениях растворов ΔT_m = 6—15 °C образуются ЦС кубические (Q – O_h, T_h), и ромбические (• – D_{2h}) фазы иодидов и перхлоратов калия, рубидия, аммония, цезия, таллия, нитратов калия и таллия. Далее с ростом ΔT_m до 16—25 °C кристаллизуются и НЦС — фазы очень слабых "ацентриков" с $P_s \approx 0$ (#-C_2, C_4, ◆ — C_{2v}), а в средней области ΔT_m = = 26 —76 °C — эти же и другие ЦС- и НЦС-фазы (• — C_{4h}, • — D_{4h}, Ξ — C_{2h} , Λ — D_{3d}; o — C_{6v}, Δ — C_{3v}, • — C_6, • — T, + — D_{2d}, • — D_4, D_2). Однако, при глубоких ΔT_m > 80—100 °C наблюдается преимущественно образование НЦС — фаз сильных сегнето- и пьезо- электриков, и только некоторых ЦС — тетрагональных и ромбических сегнетоэластичных фаз.



Как показано ранее, кинетика процесса нуклеации, который протекает при наиболее малых ΔT_m, является стационарной (не зависящей от предварительного перегрева жидкой фазы (ΔT^+) [5]. С повышением ΔT_m растворов электролитов кристаллизационная "память" последовательно возрастает, а процесс нуклеации описывается более сложным процессом Пуассона (или немарковским процессом) с "нетипичной нестационарностью". Это обусловлено, прежде всего, по — стадийностью образования различных исходных метастабильных фаз в области малых размеров зародышей [2]. В частности, под воздействием поверхностного давления на "скрытой" стадии нуклеации формируются зародыши менее симметричных сегнетоэластичных фаз [1], а под воздействием заряженных частиц в растворах электролитов — зародыши метастабильных НЦС полярных фаз [6]. Фактором постадийного кристаллогенезиса является также наличие перитектического ряда некоторых кристаллогидратных солей (например, $NaClO_4 \cdot nH_2O$). Таким образом, "память" жидкой фазы формируется на стадии плавления-растворения той, или иной твердой НЦС, или ЦС "пара- фазы", обладающей некоторой величиной P_s, или спонтанной деформацией. Особенности кристалло- генезиса в области нано-, и микро-размеров предопределяют специфику и дизайн роста совершенных и несовершенных кристаллов солей, относящихся к выделенным 9 таксонам множества {ПР — ΔT_m} (Рис. A-B-C / I-II-III), описанных в [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-64438.

Литература

1. *Кидяров Б. И., Атучин В. В.* Таксономия кристаллических минералов по взаимосвязи структура "структура-свойство" // Этот сборник, 2006.

2. *Цветков Е. Г., Кидяров Б. И.* Кристаллогенезис как

результат постадийного самоструктурирования кристаллизационной среды // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Материалы совещания. Сыктывкар, Геопринт, 2005. С. 440—442.

3. *Кидяров Б. И., Николаев И. В., Кожаро А. П.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2005, № 2, С. 70—73.

4. *Кидяров Б. И.* Закономерности образования кристаллов в растворах 1-1 электролитов // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Материалы совещания. Сыктывкар, Геопринт, 2005, С. 370—375.

5. *Кидяров Б. И.* "Термическая память" в кинетике кристаллообразования из жидкой фазы // III Российское совещание "Метастабильные состояния и флуктуационные явления". Тезисы докладов. Екатеринбург, ИТ УрО РАН, 2005, с. 52, 57, 59.

6. *Стафеев В. И.* // Прикладная физика, 2005, № 4. С. 31—36.

ТАКСОНОМИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ ПО ВЗАИМОСВЯЗИ "СТРУКТУРА-СВОЙСТВО"

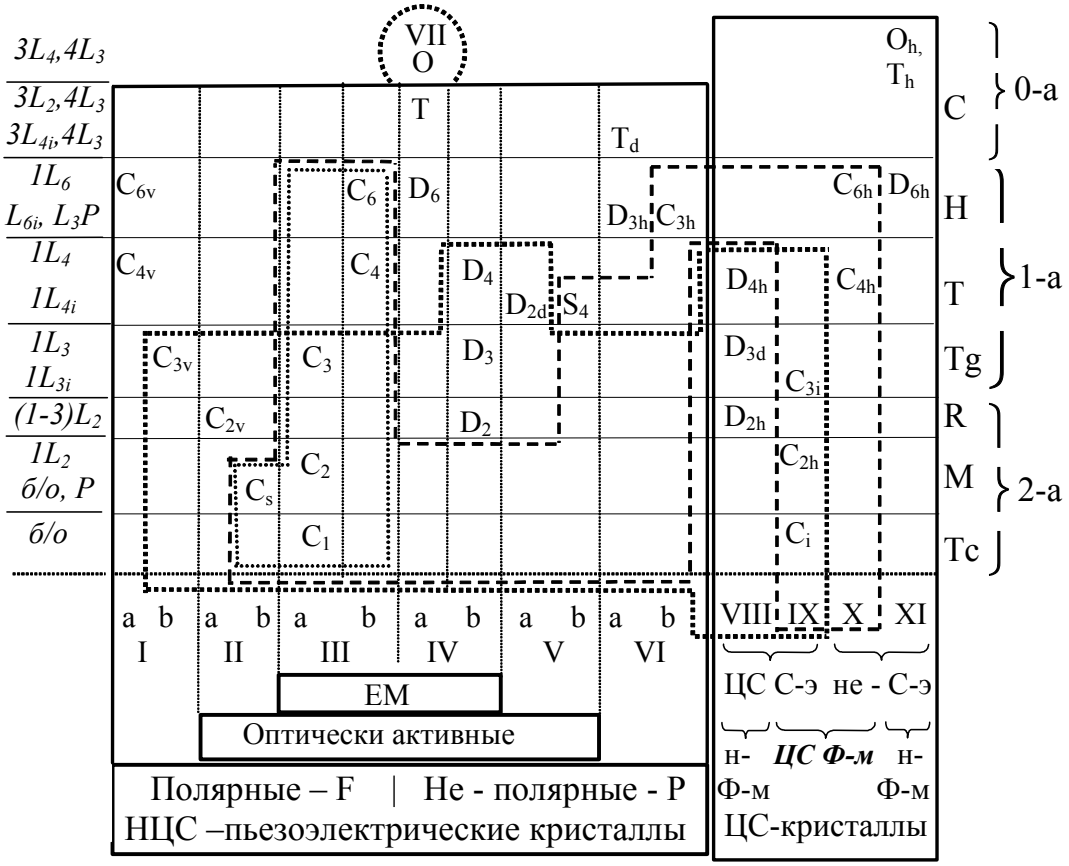
Б. И. Кидяров, В. В. Атучин
Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск

Первой всеобщей таксономией минералов и процессов кристаллогенезиса является разбиение их по структуре твердой фазы (32 класса точечной симметрии, 230 пространственных групп) [1]. Группа точечной симметрии любого физического свойства включает все элементы симметрии кристалла, и наоборот каждой структуре соответствует заданный набор физических свойств кристалла. [1]. Однако первые схемы взаимосвязи структурных и физических свойств (нецентросимметричных, НЦС) кристаллов были составлены только в конце XX века [2, 3]. Здесь представлена более полная схема, включающая разбиение НЦС и ЦС кристаллов на 11 аффинных групп кристаллов, а также на классы сегнетоэластиков (СЭл), пара- сегнетоэластиков (ПСЭл) [4], сегнетомагнетиков (СМ), ферромагнетиков (ФМ), не-ферромагнетиков (НФМ).

Все 32 класса точечной симметрии кристаллов разделяются по горизонтали нашей схемы на 7 сингоний: кубическую (оптически изотропные кристаллы), гексагональную, тетрагональную, тригональную (средняя сингония — оптически одноосные кристаллы), и ромбическую, моноклинную, триклинную (низшая сингония — оптически двуосные кристаллы) [1]. Следующая таксономия кристаллов по вертикали схемы включает первое крупное разделение кристаллов на две структурно-физические группы: слева 21 НЦС кристалл и справа 11 ЦС-кристаллов. НЦС кристаллы обладают также четырьмя "ацентричными" свойствами, отсутствующими у ЦС-кристаллов: полярностью (10 пиро-, или сегнето- электриков (ПиЭ, СЭ), оптической активностью (ОА, 15 структур), энантиоморфизмом (ЭМ, 11 структур), пьезоэлектричеством (ПЭ, последние 20 кристаллов одновременно являются электрооптическими (ЭО) и нелинейно-оптическими (НЛО).

Пьезоэлектрические кристаллы объединены на схеме в отдельный блок, включающий шесть вертикальных полос структур НЦС-кристаллов (I—VI), обладающих одинаковой совокупностью "ацетричных" свойств, отмеченных внизу блока для ЭМ, ОА, полярных (СЭ, ПиЭ) и неполярных (ПЭ) групп кристаллов. Отдельная группа VII в виде полуэллипса вверху над IV полоской включает кубическую структуру (точечной симметрии "О"), не являющуюся пьезоэлектрической, но обладающей ЭМ и ОА. Всеми **"**ацентричными**"** свойствами обладают лишь кристаллы III группы (ПЭ, ЭМ, ОА, полярность (СЭ, ПиЭ)). Впервые на схеме проведено аналогичное разбиение ЦС-структур на 4 вертикальных столбца (VIII—XI), содержащих 6 сегнетоэластика (СЭл, VIII—IX), 5 потенциальных ферромагнетика (ФМ, IX—X) и 3 ЦС структуры (XI), не обладающие этими свойствами (не сегнетоэластики (НСЭЛ) и неферромагнетики (НФМ)). Эти кристаллы являются ЦС-парафазой для СЭл и ФМ.

Поскольку указанные свойства имеют, в том числе, и НЦС-кристаллы, то в группе ПЭ-кристаллов также проведено разбиение схемы горизонтальной ступенчатой штриховой (ФМ) и пунктирной (СЭл) линиями на эти фазы. При этом выше штриховой и пунктирной линий расположены структуры, являющиеся парафазой соответственно для ферромагнитных и сегнетоэластичных кристаллов. Ниже пунктирной линии НЦС-фазы также разделяются по вертикали на две группы: первая включает 4 чистых НЦС- сегнетоэластика (IV—V группа ниже пунктира, рисунок), а вторая — 6 полных и неполных НЦС-сегнетоэластика — сегнетоэлектрика (I-III группа ниже пунктира, рисунок). Таким образом, ступенчатая граница НЦС — сегнетоэластики — НЦС — парасегнетоэластики проходит внутри тетрагональной сингонии, V "физической" группы, и между III—IV группами. Далее на схеме отмечена группа потенциальных сегнето- магнетиков (СМ), которые содержат ионы d-элементов и обладают сегнетоэлектрическими и одновременно ферромагнитными свойствами (структуры C_n, где n = 1—6 и s, то есть преимущественно III группа, обладающая всеми "ацентричными" свойствами). Имеются только две другие НЦС структуры (S_4 и C_{3h}),



являющихся одновременно ПЭ и ФМ. В левой части схемы даны высшие кристаллографические оси для всех сингоний кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-64438.

Литература

1. *Шувалов Л. А.* // Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. С. 1—46.

2. *Glaser A. M., Stadnicka K.* // Acta crystallogr. 1989, A 45, p. 254.

3. *Atuchin V. V., Kidyarov B. I. and Pervukhina N. V.* Computational Materials Science. 2004, V. 30, №3—4, P. 411—418.

4. *Aizu K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27, № 2, P. 387—396.

ОСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И МОРФОЛОГО-КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КАК СЛЕДСТВИЯ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В РАСТВОРАХ

Е. В. Кирьянова
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Наиболее общие параметры гетерогенных кристаллообразующих систем — физико-химические свойства растворов и морфолого-кинетические свойства кристаллов. Они отражают тонкие изменения структурного состояния жидкой фазы. В локальных диапазонах составов происходит разупорядочение структуры — вероятно, благодаря резонансным явлениям, обусловленным различиями в температурных зависимостях тепловых колебаний разных составляющих. При отсутствии разработанной теоретической базы и в связи с невозможностью прогнозирования сложных зависимостей свойств растворов от их состава актуально накопление экспериментальных данных, получаемых в ходе комплексных и детальных исследований. Отметим, что методы и представления равновесной термодинамики недостаточны для понимания механизма этих и других подобных явлений и соответствующих им кооперативных межатомных взаимодействий [1], обусловливающих фазовые превращения в растворах.

Нами экспериментально показано, что температуры насыщения концентрированных водных раство-

ров солей $NaNO_3$, NH_4NO_3, $RbNO_3$, KNO_3, K_2SO_4, K_2CrO_4, KBr и $NaBr{\cdot}H_2O$ в интервале температур 5—50 °С испытывают колебания (осцилляции) значений в виде локальных максимумов, минимумов, изломов или перегибов на кривой насыщения [2, 3]. Осцилляционные процессы носят волновой характер, затухающий при удалении от центральной точки. Они проявляются в узких диапазонах концентраций (в среднем 2—4 % от содержания безводной соли в 100 г воды), и их амплитуда достигает 1.5–5 °С. Усилению амплитуды осцилляций температур насыщения при прочих равных условиях способствуют уменьшение размера одновалентного катиона (ряд $Na^+>K^+>Rb^+$, нитратные системы), наличие в растворе многозарядных анионов с высокой поверхностной плотностью заряда ($CrO_4^{2-}>SO_4^{2-}>NO_3^-$, калиевые системы; $NO^{3-}>Br^-$, натриевые системы) и неорганических микропримесей. В последнем случае эффект усиливается с увеличением размера однозарядного катиона ($Na^+>K^+$, нитратные системы) или зарядности аниона ($SO_4^{2-}>NO_3$, калиевые системы). Осцилляции температур насыщения растворов сопровождаются осцилляциями значений pH, колебаниями интенсивности светорассеяния и немонотонностями термических свойств растворов.

Присутствие в неорганических растворах микродобавок (до 0.05 мас. %) ионно-активных ПАВ (производных жирных кислот с 12—18 звеньями углеводородной цепи) приводит к смещению фазовых равновесий кристалл–раствор, достигающему в отдельных системах 10 °С. При этом форма кривых насыщения часто усложняется (сульфатная, хроматная и бромидные системы). При выявлении новых особых точек на кривых насыщения обнаруживаются дополнительные признаки сходства осциллирующих характеристик для растворов химических соединений, принадлежащих одной и той же или близким по свойствам группам. Характер смещения равновесий зависит как от степени структурированности и термодинамической устойчивости структуры исходного раствора, так и от концентрации, строения и свойств функциональных групп органического макрорадикала. Показано, что при одинаковой длине углеводородного радикала смещения наиболее выражены в присутствии соединений с компактной высокополярной группой (аминогруппа среди исследованных ПАВ). Соединения с более разветвленными и менее полярными группами (например, сульфатной) способствуют развитию кластерной структуры раствора вне области ее локального разупорядочения; в области структурной перестройки их разупорядочивающее влияние усиливается с увеличением числа атомов в углеводородной цепи. В присутствии микропримесей ионных ПАВ меняется кинетика растворения и конечная растворимость кальцита, барита и также флюорита (последнего — в водных растворах HCl). Под влиянием ионных и неионных ПАВ меняется кинетика фазовой трансформации мирабилита в тенардит.

К областям осцилляций температур насыщения приурочены морфолого-кинетические “аномалии” роста кристаллов: чувствительность кристаллов к изменению температуры в окрестностях локальных минимумов снижается, габитус немонотонно изменяется с составом раствора, на гранях формируется специфический микрорельеф вследствие адсорбционного влияния метастабильной фазы. Наиболее выражены морфологические аномалии вблизи классических особых точек — эвтектики и перитектики, например, для флюорита в системе CaF_2–NaCl–NaF–$CaCl_2$; однако немонотонное изменение огранения флюорита в зависимости от температуры и pH раствора можно наблюдать и в других фазовых областях систем CaF_2–$CaCl_2$–H_2O, CaF_2–NaCl–H_2O, CaF_2–KF–H_2O, CaF_2–Na_2SiF_6–H_2O [4]. Одной из разновидностей замечательных точек являются точки разрыва или нарушения аддитивности изоморфной смесимости. В этом случае наблюдается немонотонное поведение формы кристаллов при изменении изоморфного состава, что подтверждено на примере ряда $BaSO_4$–$BaCrO_4$, имеющего ограниченную смесимость при низких скоростях кристаллизации [5].

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант 04-05-64416).

Литература

1. *Цветков Е. Г., Солнцев В. П., Храненко Г. Г. и др.* Актуальные задачи эксперимента в изучении кристаллогенезиса // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералоги. Сыктывкар. 2005. С. 442—444.

2. *Kiryanova E. V.* New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $NaNO_3$ — H_2O // J. Crystal Growth. 2003. 253 / 1-4. P. 452—459.

3. *Кирьянова Е. В.* Термические осцилляции растворимости и влияние на нее органических микропримесей в связи со структурой растворов // Кристаллогенезис и минералогия. Материалы Международной конференции. С.-Петербург. 2001. С. 182—184.

4. *Kiryanova E. V., Glikin A. E.* The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept // J. Crystal Growth. 1999. 198/199. P. 697—703.

5. *Кирьянова Е. В., Пьянкова Л. А.* Морфология кристаллов ряда $BaSO_4$-$BaCrO_4$ в связи с влиянием на нее изоморфных замещений и органических микропримесей // Записки ВМО. 2006 (в печати).

ТОПОЛОГИЯ МНОЖЕСТВА, СВЯЗАННОГО С ФАКТАМИ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ

Е. В. Колониченко
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Для исследования топологии множества, связанного с фактами изоморфных замещений в минералах была построена математическая модель с формальной аксиоматикой. Характерной особенностью формальной аксиоматики, в отличие от содержательной, является “необходимость установления ее непротиворечивости”[1].

1. Анализ всех фактов изоморфного замещения химических элементов из [2] показывает: количество фактов 728 (с учетом комплексов). Факты изоморфных замещений образуют разные классы множеств: элементов изовалентного изоморфизма, гетеровалентного изоморфизма, положительно заряженных ионов и комплексов, отрицательно заряженных ионов и комплексов, множества атомов и т. д.

Достаточно вспомнить о размерах атомов и ионов, электроотрицательности, координационном числе и других параметрах, которые неизбежно влекут обособления дополнительного количества множеств. Построить математическую модель без противоречий из множеств, обладающих разными классами практически невозможно. Поэтому задача состояла в том, чтобы свести к минимуму противоречия.

2. Построим матрицу размером [92×92], обозначим ее как матрица M1. Введем обозначения строк от H(водород) до U(уран) и обозначения столбцам,

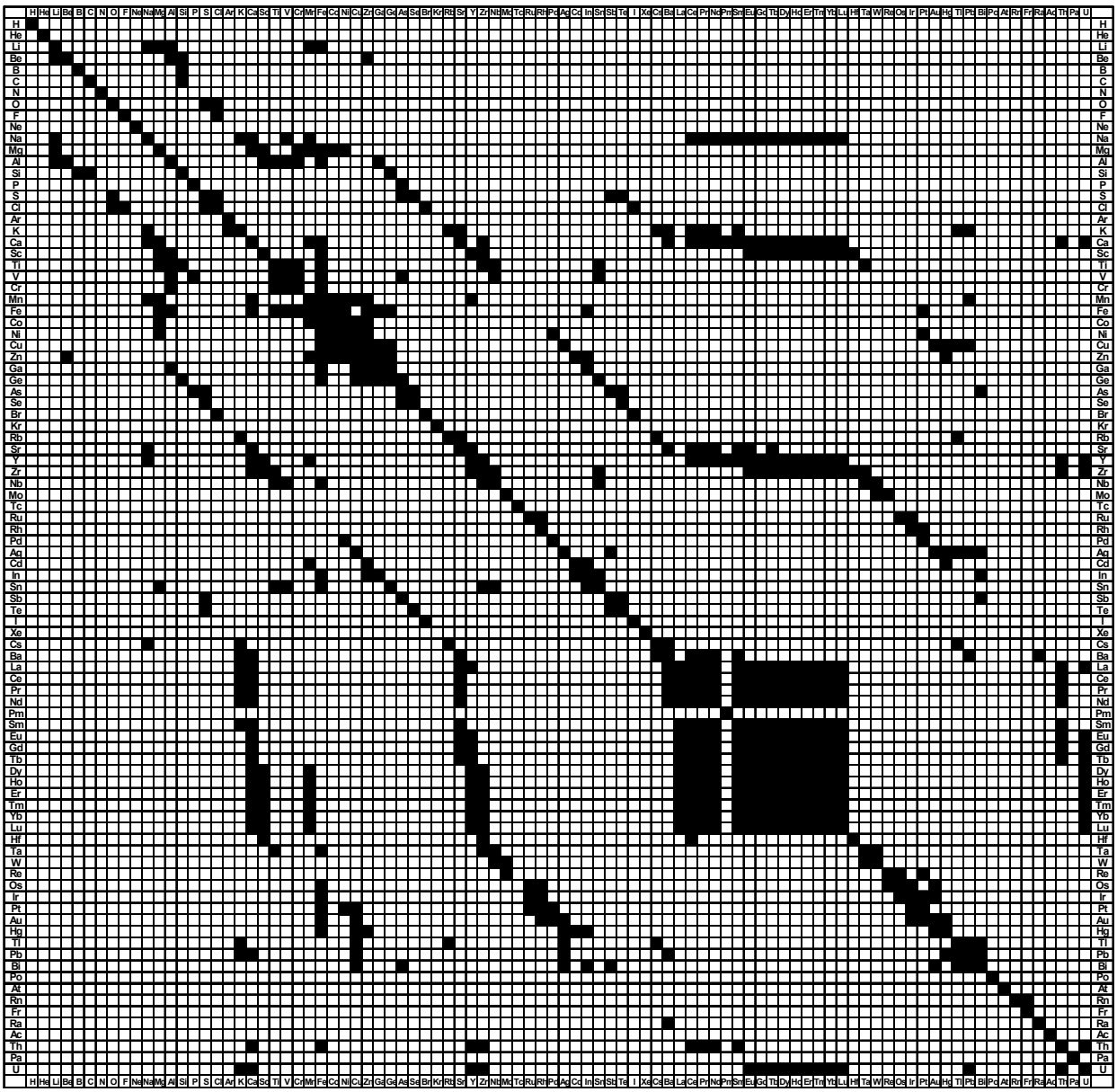


Рис. 1

также от от H(водород) до U(уран). Определим матрицу как пространство элементарных событий:

$$\Omega=\{\omega_1, \omega_2, ...\};$$

Примем строки, отвечающие главным элементам, столбцы — элементам, изоморфно замещающим главные элементы, или изоморфным примесям.

3. Внесем в построенную матрицу факты изоморфного замещения из [2] в виде элементов-точек (на пересечении строк и столбцов). Каждый факт изоморфизма будем рассматривать как точку, вне зависимости от класса множества, что является необходимым при формализации модели. Точки в построенном пространстве будем рассматривать как элементарные события ω_i. Определим элементарное событие, содержащее факт изоморфного замещения $\omega_i=1$; не содержащего такового, $\omega_i=0$. Обозначим вновь полученную матрицу как M2. Рис. 1, черные клетки — $\omega_i=1$.

АКСИОМА I. Множество из элементов-точек ($\omega_i=1$), как единое множество, образует симметричную структуру, относительно главной диагонали матрицы (M2).

4. Рассуждая формально, мы могли бы сказать, что факты изоморфных замещений, как элементарные события, расположились в строках представленной матрицы так, что, по сути, отражают в значительной мере не что иное, как изоморфные ряды Ферсмана. Они являются наиболее полными в эволюционно-исторической линии открытия и разработки идеи диагональных рядов изоморфизма:

Бедан — Митчерлих — Мариньяк — Арцруни
(В. И. Вернадский, 1910)
Митчерлих — Грэм — Менделеев — Арцруни — Вернадский — Ферсман
(В. С. Урусов, 1987)

И формально бы предположили, что каждый элемент Периодической системы (как главный, или видообразующий) имеет свой неповторимый, уникальный ряд изоморфных элементов. Но, речь идет о математической модели. Рассматривая точки в матрице как элементарные события, а объединение всех точек, как единое множество, мы должны видеть в рядах и строках лишь подмножества единого множества. Что само по себе выглядит непротиворечиво.

5. 94 % элементов-точек расположены в матрице симметрично относительно главной диагонали. Очевидно, что топология рассматриваемого множества должна будет отражать именно этот нетривиальный факт: позиции элементов-точек строк (94 % в матрице M2, $\omega_i=1$) симметричны элементам-точкам столбцов.

6. Согласно аксиоме 1 определим построенное множество точек, как фазовое пространство **F** и докажем, что оно таковым является в силу теоретико-множественных, однотипных операций выбора, для подсчета появления частот ($\omega_i=1$) в испытаниях.

7. В таком виде (Ω, **F**), мы имеем измеримое пространство и, используя σ-алгебру событий, можем построить систему испытаний, в которых подсчитаем вероятности (P) частот появления событий $\omega_i=1$. Тройка (Ω, **F,** P) называется вероятностным пространством [3].

8. Пространство элементарных событий (M1) будем последовательно заполнять строками из M2 по схеме: выбор главного элемента → формирование "пакета" главного элемента из $\omega_i=1$ → расчет вероятностей частот появления $\omega_i=1$ в каждом испытании (=добавление очередной строки в каждом следующем испытании из сформированного пакета).

9. Пример: главный элемент Fe, выборка в порядке появления слево-направо из строки Fe: Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Ru, In, Pt, затем, рассматривая выбранные элементы, как главные, формируем следующие из соответствующих строк матрицы M2. Бесконечный ряд, как логическая выборка, есть необходимый элемент s-алгебры событий. Ограничим ее выборкой, как это часто делается на практике, из элементов появившихся один раз. Такая конечная выборка для железа (ряд) выглядит слево-направо:

Fe|	Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	Ru	In	Pt	Li	Sc	Cu	Be	Si	Zr	Nb	Sn	Ta	P	As	Mo
Na	Y	Tc	Pb	Rh	Pd	Cd	Hg	Os	Ir	Bi	Sr	Ba	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th
U	Hf	Ag	Au	Tl	H	B	C	W	N	S	Se	Sb	Te	Re	K	La	Cs	Ra	Rb	O	Cl	Ar	F	Br	I	Ne	Kr
Xe																											

10. При заполнении строками матрицы M1 в каждом испытании A_N были рассчитаны вероятности частот (P) появления событий $\omega_i=1$:

$$A_N=\left(P_1=\frac{\sum_{i=1}^{H}(\omega_i=1)}{\text{N X 92}},\ P_2=\frac{\sum_{i=1}^{He}(\omega_i=1)}{\text{N X 92}},\ P_3=\frac{\sum_{i=1}^{Li}(\omega_i=1)}{\text{N X 92}},\cdots\ P_{92}=\frac{\sum_{i=1}^{U}(\omega_i=1)}{\text{N X 92}}\right);$$

Заметим, что по мере заполнения строками (развертка пространства $\Omega\subset$**F,** где события $A\in$ **F)** для каждого элемента были вычислены вероятности частот появления для $\omega_i=1$ всех других элементов. В результате были получены для каждого главного элемента 85 многоугольников вероятностей, часть которых показана на рис. 2.

11. В качестве меры сравнения был взят участок ΔP (показан для одного элемента, т.к. все графики имеют один вид, но разную амплитуду, рис. 2) по всем элементам, который отразил топологическую размерность пространства. Каждое развернутое пространство конкретного элемента было свернуто именно по величине ΔP в строку. На рис. 3 представлен результат расчета всего пространства, в плотностях распределения ΔP. Как видно большинство точек $\omega_i=1$ расположились в светлых участках, а найденная размерность действительно отразила факт симметрии. Имея рассчитанную описанным способом матрицу, можно получить информационные коэффициенты, [3] т.е. вырожденную матрицу, рис. 4, где 95 % точек $\omega_i=1$

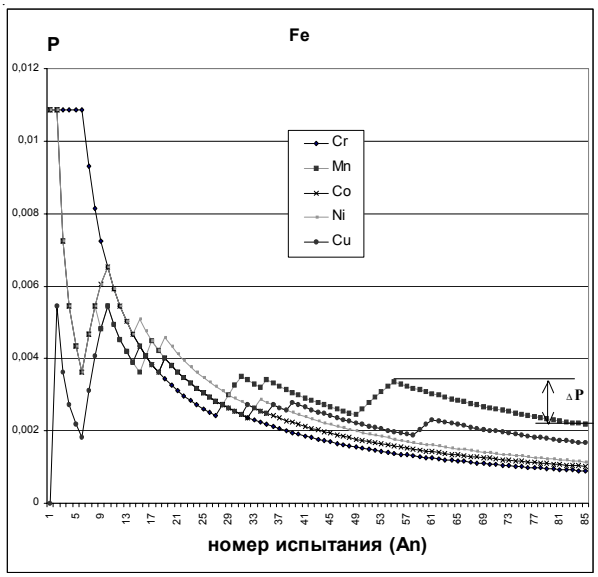


Рис.2

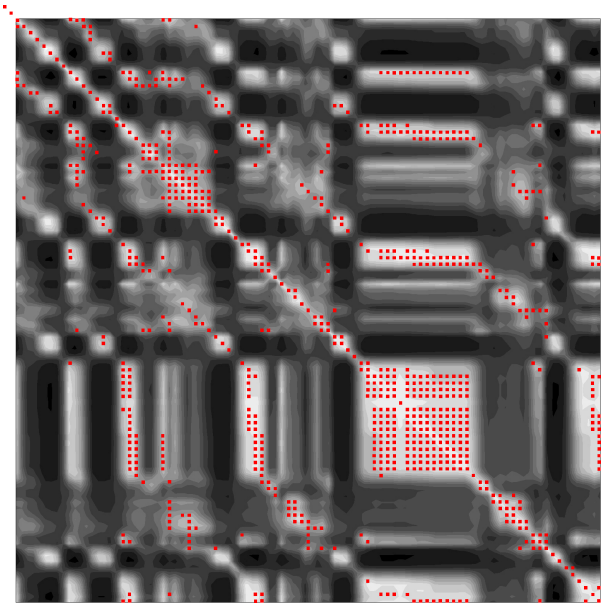


Рис.3

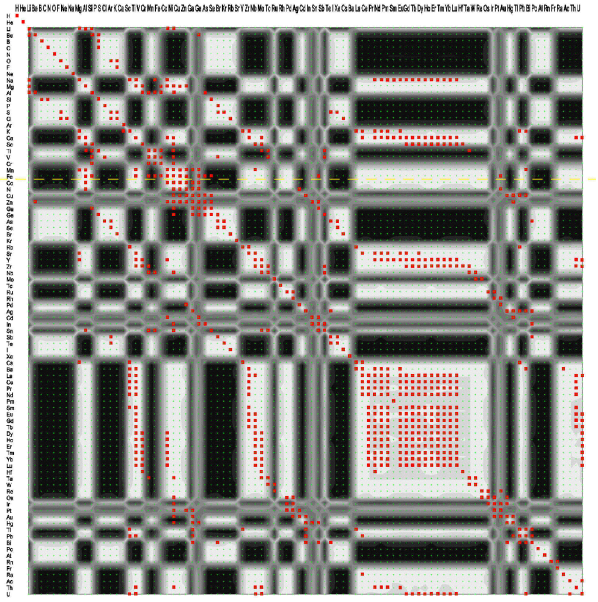


Рис.4

расположились на участках отвечающих высоким коэффициентам линейной корреляции. Симметрия вырожденной матрицы 100 %.

12. Несет ли найденная топология фрактальную размерность? Скорее да. Нетрудно видеть, что фазовое пространство **F** отвечает всем трем условиям топологической структуры [4]. Приложение описанного алгоритма к σ-алгебре неизбежно приводит к бесконечности. Причем точки в таком множестве будут разбивать его на подмножества согласно “пакетам” для главных элементов. Родственные (близкие, начало ряда) элементы займут ближние позиции (войдут раньше в расчет). Затем, следующие элементы (середина ряда) и, наконец, последними окажутся дальние (конец ряда). Заметим, что главный элемент такого множества (определяющий порядок расчета) ведет себя как притягиватель (=аттрактор). Но фрактальная размерность обладает свойством “размножения из любой точки” в разные стороны с сохранением топологии. Другими словами нет никакого преимущества главный элемент/ второстепенный. Все элементы-точки можно рассматривать как главные, вне зависимости от положения аттрактора, окрестности элементов-точек будут нести черты всего **F.** При таком подходе топологическую размерность можно рассматривать как меру флуктуаций, косвенно связанную с явлением изоморфизма.

Мы начали рассмотрения с точки $w_i=1$, Затем ряды (подмножества точек) привели к полной вероятности $\Sigma[P(\omega_I=1)+P(\omega_I=0)]=1$, где $P(\omega_I=0)$- вероятность главного элемента) т.е. нормировка пространства W. Нетрудно увидеть, что и $P\Omega\subset$ **F** легко трансформируется в 1. В таком виде найденную топологию можно использовать как вероятностный конструктор, конструируя вероятностные составы минералов, пород и т.д. Уверенность появилась после положительных результатов сопоставления топологии (флуктуаций размерности в модели) с реальными объектами [5].

Автор выражает искреннюю благодарность постоянным участникам минералогического семинара Института геологии КНЦ УрО РАН, а также сотрудникам кафедры минералогии КГУ, за многочисленную консультативную помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5191.2006.5.

Литература

1. *Гильберт Д., Бернайс П.* Основания математики. М.:Наука,1982.,556с.

2. Геохимическая таблица / Под ред. В. В. Щербины. М.: Недра, 1973.

3. *Вистелиус А. Б.* Основы математической геологии. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1980. 389 с.

4. *Бурбаки Н.* Общая топология, вып. 3, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва “Наука”, М., 1975. 408 с.

5. *Колониченко Е. В., Горобец Б. С.* Количественная характеристика изоморфных примесей при люминесценции минералов // Новые идеи и концепции в минералогии, материалы III конференции по теории минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 49—51.

НАНОМИНЕРАЛОГИЯ ФТОРА

Ф. Я. Корытов
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Фтор обладает рядом уникальных свойств и прежде всего самой высокой электроотрицательностью и самым высоким электронным потенциалом. Это позволяет ему быть самым сильным окислителем и обладать максимальной реакционной способностью. Поэтому только фтор образует простые и сложные соединения со всеми химическими элементами, включая благородные газы. Однако, пока открыто и изучено свыше 200 фторидов и фторсодержащих минералов. Но это лишь очень малая часть того, что существует в природе. Наиболее распространенными минералами из них являются флюорит и апатит. Они, как и NaF, KF, LiF, MgF_2, BaF_2, SrF_2, PbF_2, AlF_3, UF_3, AgF_2, PtF_6 и другие фториды, присутствуют во многих минералах в основном только в виде нанокристаллов. С их количеством, размерами, морфологией и составом связаны физические и химические свойства содержащих их минералов, включая уникальные оптические качества ряда самих фторидов.

Наноминералы фтора в рудах и горных породах обусловливают их основные свойства, например, температуры кристаллизации и плавления. С наноминералогией фтора и других элементов связаны наногеохимия и нанопетрология (нанопетрография). Все это требует пересмотра многих существующих представлений о рудо- и петрогенезе. Необходима и разработка новых методов изучения минералов и горных пород, а также новых технологий извлечения из них полезных компонентов и прежде всего благородных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

А. Ф. Кунц
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН 22—24 июня 2005 г. было проведено XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Научная программа совещания включала все важнейшие проблемы современной экспериментальной минералогии и охватывала следующие направления: магматические системы при высоких давлениях; гидротермальные и флюидные системы; минеральные равновесия, кинетика и динамика минералообразования; минералогенезис и синтез минералов; эксперимент в решении геологических и экологических задач.

В работе совещания в той или иной форме приняли участие более 250 ученых практически из всех научных центров России. К открытию совещания был опубликован том с материалами представленных 219 докладов [1].

В современной минералогии, петрологии и геохимии эксперимент стал одним из ведущих, весьма информативных и прогрессивных методов познания. Экспериментальная база позволяет проводить исследования в широком термодинамическом и фазовом диапазоне, с возможностью прямого инструментального наблюдения за развитием минералогенетических процессов.

Основным проблемным комплексом экспериментальной минералогии остается создание количественных физико-химических основ геологических, в т. ч. геодинамических, минерало-, породо-, рудообразующих процессов. Он включает топологические исследования физико-химических диаграмм состояния минералообразующих систем, исследование минеральных равновесий, получение различных констант, познание условий фазообразования, фазовых трансформаций, кинетики рудо- и минералообразования и т.п. Большое значение для выяснения механизмов и закономерностей формирования минеральных парагенезисов имеют эксперименты по сокристаллизации и сосуществованию различных минералов. Не менее важная область — создание системы надежных количественных индикаторов условий минералообразования, создающих основу генетикоинформационной минералогии. Технологии синтеза минералов, выращивание кристаллов, получение материалов на минеральной основе полностью создаются по данным экспериментальной минералогии. Экспериментальной минералогии естествознание обязано формированием представлений о состоянии вещества Земли и других планет; к настоящему времени экспериментально промоделирована наша планета, от поверхности вплоть до ее ядра. Комплексные минералогические модели созданы для всех типов минеральных месторождений и ведущих минералообразующих процессов. Модельные эксперименты охватывают все явления от планетарного масштаба до микро- и наноуровней (на последнем — в связи с созданием новой исследовательской техники минералогию ожидают впечатляющие открытия). Весьма широк спектр прикладных проблем, решаемых методами экспери-

ментальной минералогии: прогноз, поиски, оценка месторождений, разработка технологий переработки руд, минералосинтез, создание новых материалов. В последнее время весьма перспективными оказались экологические приложения минералогенетических и минералотехнологических экспериментов, особенно связанные с консервацией токсичных отходов.

Сыктывкарская научная школа экспериментальной минералогии сформировалась в конце 60-х годов прошлого столетия. К настоящему времени создана экспериментальная база, включая такие уникальные экспериментальные технологии как голографическая интерферометрия кристаллообразующей среды и поверхности растущего кристалла, автоклавы с оптическими окнами, микрокристаллизаторы с возможностью наблюдения кристаллических процессов на наноуровне с помощью атомно-силовой микроскопии и др. Сыктывкарской школой были разработаны новые концепции кристаллобразования и минералообразования, экспериментальные модели метасоматического рудообразования, фазовых трансформаций и конституционной эволюции дисперсного и ультрадисперсного состояния минерального вещества, разработаны новые поисково-оценочные методы, новые технологии получения синтеза минералов и материалов на минеральной основе. Ряд прикладных разработок выразился созданием новых промышленных производств, в частности, уникальных оптических материалов.

Все доклады вызвали живой интерес и послужили стимулом для обсуждения новых идей и перспективных направлений современной минералогии (Асхабов А. М., Гликин А. Э., Граменицкий Е. Н., Зидаров Н. Г., Кадик А. А., Колонин Г. Р., Копейкин В. А., Кузнецов С. К., Кусков О. Л., Рашкович Л. Н, Ходаковский И. Л., Цветков Е. Г. и др.).

В целом XV Российское совещание по экспериментальной минералогии стало этапным явлением и показало возможности экспериментальных исследований в решении многих минералогических, петрологических и геохимических задач. Обозначились новые прорывные направления в области изучения форм существования вещества в мантии и ядре Земли, построения новых комплексных моделей природных процессов минерало- и рудообразования.

Литература

1. XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания Сыктывкар, 22—24 июня 2005 г. / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2005. 532 с.

ФУЛЬГУРИТЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЛИКА ЛИТОСФЕРЫ

А. Ю. Лысюк
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Геологическим следствием ударов молний в горные породы являются фульгуриты — трубчатые, нередко разветвленные, или каплевидные образования, состоящие из стекла, реликтов вмещающих пород и минеральных новообразований (рис. 1). Они формируются в условиях локального сверхкороткого, в сотые и тысячные доли секунды, воздействия на минеральное вещество сверхвысоких температур (до 25000 К) и давлений (свыше 250 кбар), вызванных гигантскими атмосферными электрическими разрядами величиной до 80 Кл и силой тока до 200 КА, сопровождающихся световым, рентгеновским, гамма-, электромагнитным и другими видами излучений.

При ударе молнии в сухие горные породы-диэлектрики происходит локальное испарение и переплавление минерального вещества, а также технобарические фазовые трансформации минералов мишени, кристаллизация целого ряда необычных минеральных фаз. Эти образования детально охарактеризованы нами по результатам предыдущих исследований в ряде работ [1—4].

Ежедневно на земном шаре возникает около 4 млн. молний и хотя малая их доля приводит к образованию фульгуритов, масштаб этого атмогенного явления позволяет относить его к разряду существенных минералогических факторов.

Выделяются два типа фульгуритов, определяемых характером пород мишени: *кластофульгуриты* (алевро- или псаммито-), образующиеся по различным рыхлым породам, и *петрофульгуриты*, являющиеся следствием разряда молний на обнаженную скальную поверхность твердых горных пород. В последнее время нами совместно с Г. А. Юргеннсоном и Н. П. Юшкиным открыт новый тип фульгуритов — *фитофульгуриты*, образующиеся по растительности.

В результате удара молнии в копну сухого сена (с. Подволок, Читинская область, Россия; август 2002 г.) произошло возгорание травы и ее частичное коксование в нижней части без доступа воздуха. На поверхности земли среди золы осталось лепешковидное тело скатанно-волокнистой структуры размером 15 на 16 см, толщиной 1 см, весом около 90 г., представленное сложным углеводородным полимером состава $C_{411}H_{182}N_{26}S$, по всем признакам соответствующим природному среднему антраксолиту, подобным нефтяному коксу (рис. 2). В количествах около одно-

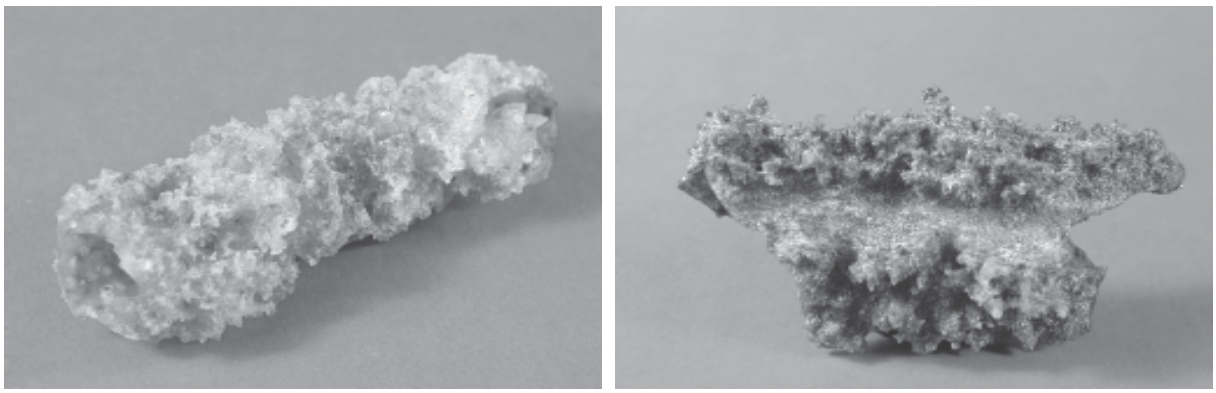


Рис. 1. Внешний вид мексиканских фульгуритов

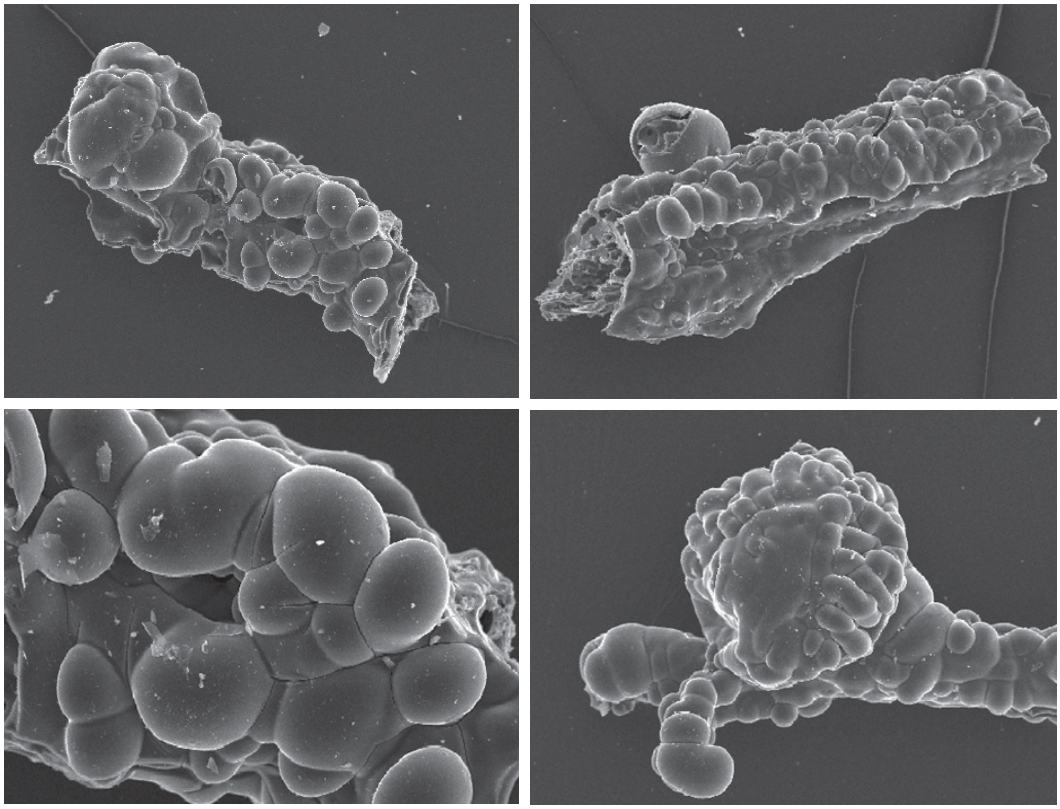


Рис. 2. Внешний вид фитофульгурита и некоторые слагающие его агрегаты

го процента и более присутствуют O, Si, Ca, Mg, Mn, менее процента Fe, Ti, Al, Sr, K, P, Cu, Zn, Pb, Co, входящие как в состав фульгурита, так и во включения, захваченные из почвы и новообразованных минеральных фаз. Изотопное соотношение $\delta^{13}C/^{12}C$ – 27.795 укладывается в интервал значений, соответствующих земной растительности. Найденный фитофульгурит отличается от прочих природных битумов необычно высоким содержанием аминокислот (2.36 мг/г) среди которых резко преобладают L-модификации. Реликтовые и новообразованные включения составляют 10—15 % объема. К реликтовым относятся фоссилизированные диатомеи, сложенные кремнеземом, к новообразованным — включения кремнезема, кварца, кальций-магниевых карбонатов, сульфатов, свинцовой латуни.

По результатам исследований фульгуритов из разных регионов мира мы можем сделать ряд выводов.

1. Импактные стекла различной природы характеризуются общими химическими, структурными и текстурными особенностями, главным из которых является унаследование состава пород мишени, а также гетерогенность и флюидальность, определяемая режимом затвердевания расплава и захватом воды и воздуха.

2. Установлено явление ликвации в фульгуритах с разделением расплава на существенно силикатную и алюмосиликатную фазы.

3. Установлено широкое разнообразие минеральных (кристаллических) фаз в импактных стеклах, которые подразделяются на реликтовые, сингенетические стеклам и образующиеся в результате раскристаллизации стекла. В числе сингенетических минералов присутствуют самородные металлы и высоковосстановленные соединения металлов, а также минералы редкоземельных элементов: циркона, урана и

др.

4. Ряд экзотических минералов из аллювиальных отложений и россыпей (самородные металлы, вюстит и др.), считающиеся техногенными, могут быть генетически связаны с природными импактитами.

5. Механизм атмогенного электроразрядного превращения растительности в битум представляет не только научный, но и технологический интерес, поскольку позволяет разработать принцип превращения растительности и растительных отходов в энергетические источники.

Литература

1. *Лысюк А. Ю.* Электронная микроскопия фульгуритов пустыни Сонора (Мексика) и Нигозера (Карелия, Россия) // Рентгенография и кристаллохимия минералов. Материалы XV международного совещания. Санкт-Петербург, 2003. С. 343—345.

2. Структура стекол фульгуритов пустыни Сонора (Мексика) и Нигозера (Карелия, Россия) // Юбилейная Федоровская сессия, 2003. Санкт-Петербург. РИЦ Санкт-Петербургского государственного горного института. С. 53—55.

3. *Лысюк А. Ю.* Преобразование кварцсодержащих пород в результате удара молнии // Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 132—133.

4. *Лысюк А. Ю. Лютоев В. П.* Спектроскопия, Рентгенография и кристаллохимия минералов // Изучение фульгуритов методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии, Казань 2005, с. 151—154.

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Е. П. Макагонов
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Структура определяется элементами структуры и связями элементов. Устойчивость структуры зависит от свойств (состояний) ее элементов, характера связей и среды. За основные структурные единицы принимаются атомы. При объединении атомов возникают атомно-координационные, молекулярные и комбинаторные группировки (атом-молекулярные, молекулярно-молекулярные, кластерные). Возможная симметрия группировок определяется принципами композиции элементов симметрии, т. е. принципами симметризации-дисимметризации Шубникова—Кюри для составных частей, подобных рассмотренным в учении о симметрии сростков минеральных индивидов [1]. Точечные и стержневые группы симметрии молекулярных частиц допускают некристаллографическую симметрию с образованием построек типа фуллеренов, квазикристаллов.

Трансляция в трех направлениях элементов структуры приводит к кристаллографической постройке. Минимальный объем кристалла как индивида должен быть равен 27 ячейкам, т. е. ячейке, окруженной со стороны всех граней, ребер и вершин другими экранирующими ячейками. Применительно к кубической ячейке кристаллит должен иметь размер не менее трех параметров a_0. С учетом деформации поверхности, необходимо прибавить еще 0.5 a_0 по разные стороны от поверхности кристаллита. В примитивной кубической ячейке радиус действия узла R (атомный радиус) составляет половину параметра a_0 и поэтому радиус вписанной сферы в кристаллит будет равен 4R. Сферическая область с радиусом 4R по Р. В. Галиулину достаточна для определения локальной правильности системы точек и она же определяет предельные границы кватарона А. М. Асхабова.

При этих условиях большинство минеральных кристаллитов имеют величину 1 — 10 нм. Эти же размеры определяют и нижние пределы выделения компонентов двойникования и мозаичности кристаллов. Если учесть требования аксиомы локального равенства окружения точки другими ее точками, граница правильности по М. И. Штогрину не превосходит 10R, т. е. кристаллитов размером 3—25 нм.

Основой строения кристаллических веществ выступает категория равенства частиц. Эта категория обуславливает принципы построения частиц по типу плотнейших упаковок Кгц, Гпу и политипной. В плотнейших упаковках на одну упаковку шаров S приходится одна октаэдрическая O и две тетраэдрических T_1, T_2 систем пустот. В каждой из позиций O, T_1, T_2 расположение пустот отвечает соответствующему типу плотнейших упаковок позиции S. Кроме того, имеется 4 плоскостные системы треугольных пустот t_1, t_2, t_3, t_4.

Фундаментальное значение относительного равенства всех позиций S, O, T_1, T_2, t_1, t_2, t_3, t_4 плотнейших упаковок определяется структурой пространства, состоящего из равных частиц, что наглядно видно на примере структуры алмаза (заполнение позиций S и T_1). Структуру графита можно представить, расположив атомы углерода в позиции t_1 упаковки Гпу. Трансформацию структуры алмаза в структуру графита в этом случает можно представить как смещение атомов из позиций S и T_1 в позиции t_1. При расположении одинаковых атомов в Кгц упаковке в позициях S, O, T_1, T_2, структура переходит в объемно-центрированную кубическую упаковку. Расположение одинаковых атомов в позициях S и O упаковки Кгц переводит ее в примитивную кубическую. В позициях плотнейших упаковок так же могут размещаться и группы атомов.

Принцип плотнейших упаковок дополняется принципами кратного заполнения позиций и гомологического сходства. Например, в структуре обычных амфиболов в катионных слоях октаэдров заполнение позиций 7/12, а в катионных тетраэдрических слоях запол-

нение позиций 4/12. Соответственно, на каждые 4 катиона позиций T приходится 7 катионов позиции O. Разное окружение катионов в таких структурах изменяет их координацию. В частности, катионы в позиции M(4), расположенные на краю октаэдрической ленты амфибола и вблизи краев двух других октаэдрических лент, вместо правильного октаэдра имеют координационное окружение в виде пятивершинника, тетрагонального скаленоэдра, деформированного октаэдра, томсоновского куба. Влияние свойств частиц на геометрическое окружение проявляется так же в неравномерном удлинении связей, взаимных разворотах.

Связь с плотнейшими упаковками теряется при значительной ажурности заполнения позиций упаковок, неэквивалентности атомных группировок, наличии крупных катионов (вторая глава кристаллохимии силикатов Н. В. Белова). Тем не менее, при соответствующем заполнении позиций плотнейших упаковок можно получить все типы ячеек Браве. Все ячейки Браве связываются взаимными переходами при гомологических преобразованиях. На примере планатомных сеток Шубникова—Лавеса показаны пути взаимных переходов с использованием гомологических преобразований и способов соединения узлов [2]. Разрабатываются схемы взаимных переходов между сортами Делоне-решеток и ячеек Федорова—Воронова [2]. Отсюда, с учетом кратного заполнения позиций, гомологического сходства и свойств частиц, возможно найти связи любой структуры с плотнейшими упаковками. Особое значение эти работы имеют для определения схем перестройки кристаллических структур при полиморфных переходах, деформации кристаллических решеток, изоморфном замещении, двойниковании.

В кристаллических структурах атомы могут быть в свободном состоянии и в связанном. У последних проявляются эмерджентные свойства, которые, в сущности, некорректно связывать с суммативными свойствами отдельных атомов, включая их электронную структуру. Обычно характер связи определяется через парные взаимодействия соприкасающихся частиц и, часто, координационного окружения (методы ВС, ЛКАО, кристаллического поля, МО и др.). Для всех типов кристаллохимической связи определяется единая электростатическая природа взаимодействия частиц.

Общность типов связей в кристаллах дополняется их асимметричностью. Помимо зарядовой природы (+, –) или смещения заряда (поляризации) асимметричность подчеркивается различной деформацией частиц. На это указывают картины распределения деформационной электронной плотности, а так же ангармоничность и эллипсоидальность тепловых колебаний, неравенство интенсивностей рефлексов на рентгенограммах при одинаковом угле отражения, химические сдвиги положения квантовых уровней при сравнении электронно-спектроскопических пиков для сложных и простых веществ и т. д.

С другой стороны, распределение кристаллохимических связей подчиняется группам симметрии кристаллов. Отсюда возникает необходимость разработки геометрической теории связей в кристаллах, учитывающей асимметричность частиц и симметричность распределения их в пространстве. Теория правильных систем асимметричных частиц была предложена В. В. Нардовым, определившим часть таких систем. Нами сделан вывод этих систем для низшей и средней категорий и большей части пространственных видов кубической сингонии.

Анализ этих систем показывает, что в пределах генерируемой точечной группы симметрии пространственные группы выводятся простым смещением асимметричных частиц, а переходы между генерируемыми видами симметрии осуществляются поворотами и инверсией. Сами электритетные частицы имеют сложную структуру распределения видов связи, среди которых различаются направления с инверсией относительно точек, линий и плоскостей. В итоге получаем структуру связанного электронного поля кристаллов со свободными полостями — каналами свободного перемещения электронов.

При переходе от кристалла-среды к кристаллу-индивиду проявляется новая структура, обусловленная взаимодействием кристалла со средой. На границе кристалл–среда проявляется действие двух категорий — хаоса и порядка. С одной стороны, электростатические волны любой природы, проходя по электронной структуре кристалла через точки на границе электритетов должны менять знак соответственно упомянутым выше типам инверсии и симметрии электронной структуры. На границе кристалла должно периодически появляться анизотропное знакопеременное поле, которое, возможно, действует на окружающую среду, обуславливая выбор из нее соответствующих частиц для достройки структуры.

С другой стороны, неравновесное геологическое пространство в результате суперпозиции сложных движений приводит к расслоению фаз, возникновению волн концентрации и разряжения, формированию узлов, свилей, спиралей, седел, перитектики, ячеек Бернара и других неоднородностей. Формируется зональность, секториальность, мозаичность, расщепление, отклонение от идеальной формы кристаллов, фрактальное распределение дислокаций и др.

Литература

1. *Макагонов Е. П.* Симметрия сростков минеральных индивидов. М.: Наука. 1991. 195 с.

2. *Макагонов Е. П.* Аффинная гомология кристаллов. Миасс: ИМин УрО РАН. 2002. 140 с.

ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛОГИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ ГОРНОМ ИНСТИТУТЕ

Ю. Б. Марин
Санкт-Петербургский горный институт, Санкт-Петербург

Анализ истории любой науки позволяет выявить общие закономерности ее становления, факторы, определяющие эволюцию науки и смену парадигм, стимулирует ее дальнейшее развитие. Минералогия является одной из самых древних наук, долгое время представлявшей собой науку о всем неорганическом мире. Ее истории посвящены многочисленные статьи, главы учебников и монографии В. М. Севергина, А. А. Теряева, Н. И. Кокшарова, Ф. Коббеля, В. И. Вернадского, П. Грота, А. Е. Ферсмана, А. К. Болдырева, С. С. Смирнова, Х. Терча, Д. П. Григорьева, И. И. Шафрановского, Х. Штрунца, А. С. Поваренных, Е. К. Лазаренко, И. Н. Костова, Н. П. Юшкина и др.

Анализ истории становления и развития минералогической школы Горного института — первого высшего технического учебного заведения России — в полной мере демонстрирует основные этапы развития минералогии как науки и учебной дисциплины, возникновение в ее недрах новых наук и научных направлений, междисциплинарные связи в системе геологических наук и взаимодействие с другими областями естествознания, появление новых методик исследования минерального вещества и использование минералогических знаний для потребностей практики. В немалой степени этому способствовало размещение с 1869 г. в стенах Горного института Российского минералогического общества, бывшего школой, воспитывавшей уважение к взглядам других и заставлявшей критически относиться к своим достижениям, школой, учившей находить взаимопонимание представителям академической, вузовской, отраслевой науки и производственникам при выявлении оптимальных вариантов развития науки и подготовки специалистов.

В основанном в 1773 г. Горном институте минералогия была единственной геологической дисциплиной, из которой в дальнейшем последовательно выделились геология и палеонтология, петрография и учение о месторождениях полезных ископаемых, кристаллография и геохимия. Интересно, что, если первые 5 из этих наук после своего оформления сразу же вводились и как учебные курсы, то последняя заняла свое законное место в учебных планах Горного института (как и в других горно-геологических вузах) лишь в 80-е годы прошлого столетия. У колыбели минералогической школы Горного института стояли выдающиеся минералоги того времени члены-корреспонденты и действительные члены Академии наук А. М. Карамышев, И. М. Ренованц, Ф. П. Моисеенко, В. М. Севергин, Д. И. Соколов и др. Историю минералогии в Горном в какой-то мере условно можно разделить на 4 периода: описательно-химический, физико-морфологический, кристаллохимический, комплексный или структурно-генетический. Первые минералоги Горного института не только внедрили в практическую и педагогическую деятельность систематику и методику описания минералов А. Г. Вернера (Фрейбергской школы), но и стремились познать процессы возникновения и уничтожения минералов. В учебниках В. М. Севергина и Д. И. Соколова нашло серьезное развитие химического направления в минералогии. Родоначальником точной описательной минералогии, открывшим физико-морфологический период, стал акад. Н. И. Кокшаров, благодаря которому, как подчеркнул В. И. Вернадский, "…мы имеем точное познание геометрической формы главных групп минералов и только после его работ явились возможными правильные обобщения и сравнения тех явлений, для познания которых форма является главной". Продолжая гониометрические исследования Кокшарова, его ученик акад. П. В. Еремеев не только расширил круг изученных минералов, обращая особое внимание на кристаллы искаженного облика, сростки, псевдоморфозы, но и на особенности их внутреннего строения. В это же время минералогами Горного были заложены основы топоминералогии, а "Материалы для минералогии России" Н. И. Кокшарова получили мировое признание. Все достижения морфологического и химического направлений минералогии были суммированы в "Учебнике минералогии" проф. Г. Г. Лебедева, читавшего курс минералогии в Горном институте после П. В. Еремеева.

Новый, поистине революционный этап в развитии кристаллографии и минералогии и не только в Горном институте связан с именем Е. С. Федорова, заложившего основу современного кристаллохимического направления, создавшего универсальный метод исследования оптических свойств минералов и трудами которого, по существу, положено начало теоретической минералогии, использующей положения физико-математических и химических наук. Его ученики и последователи во главе с организовавшим при Горном Федоровский институт проф. А. К. Болдыреве успешно продолжали и развивали все научные направления своего учителя, много сделали для развития методов исследования минералов (гониометрический и рентгенометрический определители минералов, усовершенствование термического анализа, минераграфический анализ рудных минералов и др.), издали серию учебников по минералогии. Особое значение имел выход в 1936 г. под редакцией А. К. Болдырева фундаментального "Курса минералогии", среди авторов которого — А. Г. Бетехтин, М. Н. Год-

левский, Д. П. Григорьев, О. Д. Левицкий, С. С. Смирнов, В. С. Соболев, И. И. Шафрановский… В “Курсе” нашли отражение диагностическое, кристаллохимическое, экспериментальное и генетическое направления развития минералогии.

В послевоенные годы активно продолжали развиваться все эти направления (особенно генетическое — парагенетический анализ, онтогения минералов), но уже с 70-х годов стал формироваться новый подход, давший начало новому этапу развития минералогии и суть которого сформулировал Д. П. Григорьев “Познание минерала как организма и его естественной истории, обусловливающей все его качества, условия и места нахождения минералов…” и в котором синтезируются традиционные и вновь возникающие представления минералогии. В эти же годы было обращено внимание на необходимость введения в учебные планы горно-геологических вузов курсов геохимии, кристаллохимии, поисковой минералогии, технологической минералогии, экологической минералогии и геохимии. И первым вузом, преподаватели которого не только подготовили учебные программы этих курсов и начали их чтение, но и впервые создали серию учебных пособий по этим дисциплинам, стал Горный институт. В ЛГИ и МГРИ была открыта новая специальность — прикладная геохимия, минералогия, петрология. Жизнь показала востребованность специальности, ее выпускники успешно работают в научно-исследовательских институтах, вузах и на производстве, а подготовка по этой специальности открыта уже в десятке российских вузов, в Украине, Казахстане и Узбекистане.

Н. П. Юшкин в своей интересной работе, посвященной истории минералогии, наметил 5 периодов ее развития, 4 из которых в полной мере нашли отражение, что совершенно естественно, и в истории становления минералогии в Горном институте. Интересно, что подобную периодизацию можно увидеть и анализируя творчество наиболее ярких представителей минералогической науки, в котором отражается история развития влиявшей на их становление научной школы*: “онтогенез есть краткое повторение филогенеза”*. И сам Н. П . пример этого.

КАДАСТРЫ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ: ОПЫТ СОСТАВЛЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

С. Н. Никандров, Ю. С. Кобяшев
Ильменский государственный заповедник УрО РАН, Миасс

Одной из важнейших характеристик различных геологических объектов является их минеральный состав, а наиболее общая и концентрированная информация может быть представлена в виде минеральных кадастров. Известны кадастры для: отдельных геологических тел и месторождений [3], геолого-минералогических провинций или их частей [4, 5], административных территорий и географических регионов [6, 7, 11—13]. Имеются также кадастры отдельных классов минералов или даже групп для определенных объектов и территорий [1, 2, 10]. Соответствующим образом составленный кадастр позволяет напрямую решать ряд задач или оптимизировать их для успешного решения.

Минеральные кадастры имеют различную структуру и информационную нагрузку, в зависимости от целей их составления. Но в любом случае встает вопрос об их оптимизации, поскольку избыток или дефицит информации в них затрудняет работу с ними. Ранее мы отмечали [8], что наиболее удобная форма представления кадастра — табличная, а основная минимально необходимая информация кадастра уровня “провинция” должна содержать: название минерала (желательно в русской и английской транскрипциях); формулу; сингонию; принадлежность к какой-либо группе или изоморфному ряду. Остальную информацию мы отнесли к дополнительной, то есть как бы к необязательной (место первой находки, авторская ссылка и др.). Тем не менее, как показывает практика, эта информация для кадастров уровня “административная территория” и “географический регион” крайне важна. Например, кадастр минералов [11] охватывает различные провинции: Пайхойско-Новоземельную складчатую область; Полярный, Приполярный и Северный Урал; Печерскую плиту и Канино-Тиманский кряж. Вместе с тем, принадлежность минералов к той или иной провинции не указана, хотя в самом кадастре (таблице) для этого вполне можно было бы “выкроить” место. Действительно, как можно с привлечением данных этого кадастра дополнить, к примеру, кадастр минералов Урала, если нет данных о том, имеется ли какой-то минерал на Урале, или известен только на Каниом Камне. То есть данный кадастр, в общем-то неплохой и вполне самодостаточный, оказывается информационно дефицитным (можно было хотя бы авторскую ссылку привести на каждый минерал — это тоже не сильно бы уплотнило кадастр).

Отметим также один важный аспект работы по составлению минеральных кадастров — строгий номенклатурный анализ каждого минерала, то есть соотнесение его с международным реестром минералов или классификационной схемой какой-либо группы минералов (в соответствии с правилами, рекомендуемыми ММА). В некоторых случаях выясняется, что ка-

кой-то минерал не соответствует ни одному из минералов международного реестра или не "встраивается" в классификационную схему конкретной группы. Тогда мы имеем дело либо с новым минералом, который необходимо аттестовать, либо с несовершенством какой-то номенклатуры или классификационной схемы. Именно подобная ситуация привела нас в свое время к разработке принципиально новой классификации минералов группы амфиболов — матричной модели [9].

Исследования поддержаны РФФИ по конкурсу "р2004урал_а", № проекта 04-05-96069.

Литература

1. *Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К.* Сульфаты Урала. Миасс: ИМин УрО РАН , 2005. 128 с.

2. *Вализер П. М., Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н.* Амфиболы Урала. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2004. 139 с.

3. *Ерохин Ю. В.* Кадастр минеральных видов Баженовского месторождения // Уральская летняя минералогическая школа — 97 (материалы). Екатеринбург: УГГГА, 1997. С. 178—180.

4. *Кобяшев Ю. С., Макагонов Е. П., Никандров С. Н.* Минералы Вишневых и Потаниных гор. Миасс: Ильменский гос. заповедник УрО РАН, 1998. 77 с.

5. *Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н., Вализер П. М.* Минералы Ильменских гор, 2000 г. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2000. 119 с.

6. *Литошко Д. Н.* Минералогическая изученность Полярного Урала. Сыктывкар: Геопринт, 1996. 39 с.

7. *Мусихин Г. Д.* Минералы Оренбургской области. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 96 с.

8. *Никандров С. Н., Кобяшев Ю. С.* Минеральный кадастр геологической провинции (структура, информационная нагрузка) // Минералогические музеи (материалы международного симпозиума). Санкт-Петербург: СПбГУ, 1998. С. 84—85.

9. *Никандров С. Н., Кобяшев Ю. С., Вализер П. М.* Матричная модель представления амфиболов // Записки ВМО, 2000. № 4. С. 105—112.

10. *Никандров С. Н., Кобяшев Ю. С., Вализер П. М.* Амфиболы Ильменогорского комплекса. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2000. 120 с.

11. *Силаев В. И., Юхтанов П. П., Плоскова С. И. и др.* Кадастр минералов европейского Северо-Востока России как отражение минеральной организации геологических комплексов. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 76 с.

12. *Федотова М. Г.* Перечень минералов Кольского полуострова. Апатиты: Геол. Ин-т Кольского филиала АН СССР, 1987. 42 с.

13. *Юшкин Н. П., Иванов О. К., Попов В. А.* Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, 1986. 294 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КОЛЛЕКЦИИ КАК ФЕНОМЕН КУЛЬТУРЫ

Г. Б. Наумов, Е. Л. Минина
Государственный геологический музей РАН, Москва

Минералогические коллекции являются уникальным вещественным памятником. В них раскрываются не только развитие минералогической мысли, но и ее место в общей культуре общества. В них объективно отражено что собиралось, кем, как систематизировалось, хранилось и использовалось.

В Петровское время в России возникают первые музеи и частные собрания. На протяжении XVIII—XIX вв. развиваются музеи при учебных заведениях, в это же время зарождается мода на домашние "минеральные кабинеты". В свое время были широко известны минералогические коллекции членов императорской фамилии, княгини Е. Дашковой, графа Румянцева, графа Строганова, князя Кочубея, графа Перовского, и многих других. Не отставали от них и представители других сословий. Среди них династия Демидовых, положивших начало собрания музея Императорского Московского Университета и затем неоднократно пополнявшие его богатства.

В своей совокупности все эти собрания наглядно иллюстрируют значение коллекционных материалов в развитии общественной культуры. Первое собрание Демидовых было размещено в библиотеке "аптекарского дома" ***для обозрения***. В 1763 г. оно было передано в ведение первого профессора химии и минералогии, И. Х. Керштенса. Подбор коллекционного материала в значительной степени начинает подчиняться этой задаче. В коллекции подбираются не только уникальные, но и типические предметы, а их упорядочение строится по систематическому принципу. Со второй половины XIX века, на фоне развития естественных наук меняется понимание функций коллекционных материалов. Музеи становятся не только учебным, но ***и научным*** центрами мирового значения.

Музейное собрание Императорского университета отражало как уровень геологической науки, так и степень промышленного освоения недр Российской империи. Коллекции входят в число крупнейших собраний мира — в них присутствуют более 1000 минеральных видов, причем предметы, собранные до 1917 г., охватывают практически все известные на то время местонахождения минералов в мире.

В Советское время "промышленная революция" наложила свой отпечаток на пополнение минералогической части музейного собрания. В нем представлены многочисленные месторождения полезных ископаемых, открытые в СССР за это время.

Особый интерес представляют частные коллекции любителей камня. В собрании ГГМ им. В. И. Вернадского РАН частные минеральные кабинеты XVIII—XIX вв. составляют значительную часть собрания и являются его визитной карточкой.

Граф Н. П. Румянцев, собиратель уникальной коллекции рукописей, предметов быта этнографических коллекций, включал в свое собрание не только изделия народных промыслов, но и уникальные минералогические материалы.

Минералогическая коллекция графа А. К. Разумовского — попечителя Московского университета располагалась в отдельном павильоне в усадьбе Горенки близ Москвы. После смерти Разумовского коллекцию выкупил купец Павел Молошников и передал ее в дар Московскому университету. Опись коллекции вошла в первый печатный каталог коллекций Московского императорского университета, изданный в 1858 г.

Минералогическая коллекция князей Гагариных до революции размещалась в родовом имении Карачарово в Тверской губернии. К минералогической коллекции имели отношение несколько поколений князей Гагариных, в том числе и вице-президент академии художеств — Г. Г. Гагарин. К 1918 г. коллекция насчитывала около 500 минеральных видов и разновидностей. Для начала XX века это была довольно представительная систематическая коллекция, в которой присутствовали довольно редкие минеральные виды, в том числе минералы с места первой находки гуанахуатит из Гуанахуата, болеит из Болео, Мексика и многие другие.

Коллекция графа Александра Келлера к 1917 году насчитывала 1609 образцов минералов из разных концов света. Профессиональный военный, кавалергард А. Келлер создал в своем имении Сенницы близ Зарайска, Рязанской губернии уникальный домашний естественнонаучный музей, который включал гербарий, энтомологическую, палеонтологическую и минералогическую коллекции. Бразильские алмазы, саксонское самородное серебро, уральское золото и драгоценные камни, редкие и распространенные минералы. Среди экспонатов коллекции немало редкостей, таких как теллуриды золота и серебра, метеориты, образцы от директора Стокгольмского музея А. Норденшельда.

Минералогическая коллекция купчихи Лидии Петровны Прохоровой (1882—?) представляла собой достаточно полное систематическое собрание около 3 тысяч образцов из многочисленных российских и зарубежных местонахождений. Коллекция поступила в музей в 1918 г. после национализации имущества Прохоровых. Л. П. Прохорова происходила из семьи известного промышленника П. К. Ушкова — основателя первых химических заводов в Прикамье и владельца рудников на Урале. Большая часть образцов была куплена Лидией Петровной в минералогических конторах, в том числе в Японии и Китае.

Многие частные коллекции вошли в собрания современных геологических и минералогических музеев. В них отражены как вкусы их собирателей, так и история развития горного дела и минералогии, что делает их ценнейшими памятниками не только природы, но и культуры различных эпох и народов.

О РОЛИ СУЛЬФИДОВ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, Ю. В. Баталёва, А. Г. Сокол
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

Основную информацию о составе среды кристаллизации природных алмазов дают исследования минеральных и флюидных включений [1]. На основе этих данных реконструированная среда кристаллизации алмаза включает силикаты, оксиды, сульфиды, карбонаты и C-O-H флюид. При этом установлено, что до 70 % всех алмазов с включениями содержат сульфиды. Однако возможная роль сульфидов в процессе генезиса алмаза по-прежнему остается дискуссионной. Существует “сульфидная модель” [2], предполагающая кристаллизацию алмаза из сульфидного расплава, пересыщенного углеродом, основанием для которой послужили относительно невысокие температуры плавления сульфидов при высоком давлении и вхождение в их состав Fe и Ni, использующихся в промышленном синтезе алмаза. Принципиальная возможность синтеза алмаза в сульфид-углеродных системах показана в работе [3]. Другая модель алмазообразования, предполагающая участие сульфидов была предложена Марксом [4] и суть ее определена следующей реакцией: $2FeS+CO_2 = 2FeO+S_2+C$. Для построения детальных моделей генезиса алмаза и определения возможной роли сульфидов, прежде всего, необходима экспериментальная проверка существующих представлений, направленная на понимание механизмов и закономерностей кристаллизации алмаза, а также определение граничных условий конкретных моделей.

Экспериментальное исследование процессов взаимодействия графита с сульфидными расплавами пирротинового и пентландитового составов проведено в интервале давлений 6.3—7.5 ГПа при температуре от 1450—2200 °С. Значительная длительность экспериментов (от 2 до 65 часов) была необходима для достижения условий устойчивой кристаллизации фаз углерода. Установлено, что взаимодействие графита с расплавами FeS и $(Fe, Ni)_9S_8$ одинаковы. При давлении ниже 7.5 ГПа в интервале температур 1450—1800 °С, а также при 7.5 ГПа ниже 1600 °С из раствора углерода в сульфидном расплаве кристаллизуется метастабильный графит. При указанных Р-

Т параметрах нуклеация алмаза не реализуется. Лишь при давлении 7.5 ГПа и температуре 1600 °С и выше сульфидные расплавы способны обеспечить спонтанную нуклеацию алмаза. Таким образом, основываясь на полученных экспериментальных данных, применимость сульфидной модели при условиях образования большинства природных алмазов (5—6 ГПа, 900—1400 °С) представляется маловероятной. Более того, пирротиновый и пентландитовый расплавы, моделирующие состав сульфидных включений в природных алмазах, наименее эффективны в качестве возможной среды алмазообразования по сравнению с карбонатными, карбонат-силикат-флюидными и флюидными (H_2O-CO_2) системами.

Для выявления возможной роли сульфидов в процессах мантийного алмазообразования проведена серия экспериментов, моделирующая процессы карбонат-оксид-сульфидного взаимодействия. Основываясь на результатах наших предшествующих исследований реакций декарбонатизации [5] эксперименты проведены в системе $MgCO_3$-SiO_2-Al_2O_3-FeS при P = 6.5 ГПа в интервале температур 1600—1800 °С. Реакционный объем ампул был разделен на две зоны: внутреннюю, состоящую из пирротина, и внешнюю, представляющую собой смесь $MgCO_3$, SiO_2 и Al_2O_3. После экспериментов во внутренней зоне установлены пирит и пирротин, а внешняя состоит в основном из граната пироп-альмандинового состава, а также ортопироксена и пирита. Фазы углерода — метастабильный графит и спонтанные кристаллы алмаза расположены преимущественно на контакте сульфид-силикат. В образцах после экспериментов наблюдаются многочисленные пустоты, свидетельствующие о значительном количестве флюида в реакционном объеме. На основе анализа продуктов экспериментов можно полагать, что в реакционном объеме параллельно реализовались реакции декарбонатизации (приведены без участия сульфидов):

$$Al_2O_3 + 3MgCO_3 + 3SiO_2 = Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3CO_2 \text{ и}$$
$$2MgCO_3 + 2SiO_2 = Mg_2Si_2O_6 + 2CO_2$$

а также реакция образования элементарного углерода за счет восстановления CO_2

$$CO_2 + 4FeS \rightarrow 2\ FeS_2 + 2FeO \text{ (в силикатах)} + C^0$$

Таким образом, карбонат-оксид-сульфидное взаимодействие при мантийных P-T параметрах приводит к образованию ассоциации магний-железистых силикатов, сульфидов и элементарного углерода (алмаза или графита), образованного за счет исходного карбоната. Полученные экспериментальные данные доказывают, что в процессах мантийного алмазообразования сульфиды могли играть роль восстанавливающих агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 04-05-64251.

Литература

1. *Соболев Н. В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.

2. *Буланова Г. П., Специус З. В., Лескова Н. В.* Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. Новосибирск: Наука, 1990. 120 с.

3. *Литвин Ю. А., Бутвина В. Г., Бобров А. В., Жариков В. А.* Первые синтезы алмаза в сульфидно-карбонатных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Докл. РАН, 2002, т. 382, N 1, с. 106—109.

4. *Marx P. C.* Pyrrhotine and the origin of terrestrial diamonds // Mineral. Mag., 1972, v. 38, p. 636—638.

5. *Pal'yanov Y. N., Sokol A. G., Tomilenko A. A., Sobolev N. V.* Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // Eur. J. Mineral., 2005, v. 17, p. 207—214.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ В РАМКАХ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ

В. А. Петровский[1], А. Е. Сухарев[1], С. А. Трошев[2]
[1] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2] Коми государственный пединститут, Сыктывкар

В опубликованных работах [1—4 и др.] обращалось внимание на пористое строение и природных микрополикристаллических агрегатов, и синтетических. Каналы пор в одних случаях могут быть заполнены различными фазами (как показывает наш опыт исследований, в природе преимущественно эпигенетическими), в других — они пустые. Однако генезис пор в поликристаллических агрегатах во взаимосвязи с явлениями массового образования зародышей кристаллитов и их взаимного прорастания, насколько нам известно, не обсуждался. Процесс порообразования можно объяснить в рамках модели теории протекания [5].

В модельных расчетах теории протекания рассматриваются ограниченные решетки L×L, каждая ячейка которой "засевается" с вероятностью W "проводящими" квадратами [6]. Если две любые или ограниченное число проводящих ячеек имеют общую сторону, то они образуют ограниченный кластер (кластер, соединяющий все точки решетки). С помощью алгоритма Кошена-Копельмана находятся все кластеры данной решетки. На графических изображениях первый соединяющий кластер (протекающий по всей решетке) для наглядности окрашивается в черный цвет. Критическое

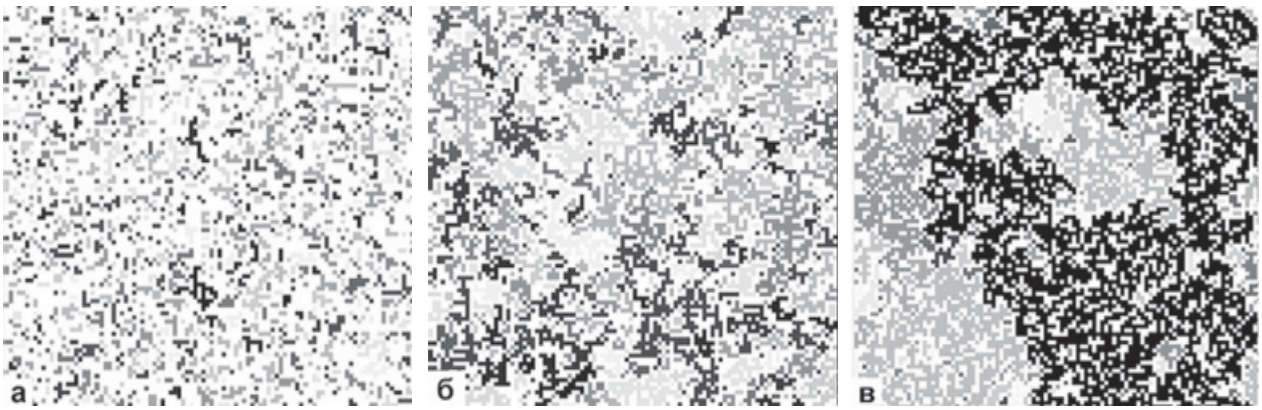


Рис. 1. Решетка L×L (L = 100) с засеванием квадратов с вероятностью W (S — средний размер конечного кластера).
а — W = 0.3, S = 4.67; б — W = 0.5, S = 44.45; в — W = W_c = 0.5927, S = 215.03.

значение вероятности бесконечного кластера (в случае неограниченной решетки) W_c = 0.5927 (рис. 1).

Очевидно, что при W << 1 все кластеры невелики и изолированы (рис. 1, а). С возрастанием W отдельные кластеры сливаются и их средний размер увеличивается. В точке W = W_c возникает “бесконечный” кластер. Он образует случайную сетку и пронизывает все пространство (рис. 1, в). В “порах” бесконечного кластера размещаются конечные изолированные кластеры. Бесконечный кластер с возрастанием W выше критического значения постепенно присоединяет конечные кластеры и из очень редкого становится все более плотным. Образование кластеров является случайным процессом, поэтому размер кластеров является случайной величиной. На рис. 2 приведены зависимости среднего числа конечных кластеров из s узлов, вероятность появления соединяющего кластера и вероятность занятому узлу принадлежать соединяющему кластеру.

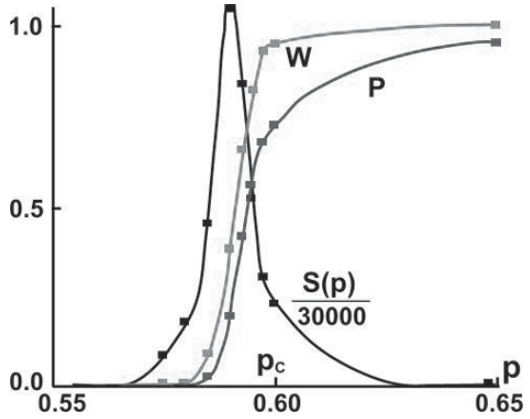


Рис. 2. Зависимости W, P, S(p) построенные для решетки L = 640 при 100 усреднениях.

W(p) — вероятность появления соединяющего кластера при протекании по узлам квадратной решетки; P(p) — плотность соединяющего кластера или вероятность того, что некоторый занятый узел, принадлежит соединяющему кластеру: P(p) = x_c = (число узлов в соединяющем кластере)/(полное число занятых узлов); S(p) — среднее число узлов конечного кластера

В случае трехмерных решеток рассматривается ограниченная простая кубическая решетка L^3. Критическое значение вероятности бесконечного кластера для кубической решетки W_c = 0.312. При W < W_c в решетке возникают конечные кластеры, а при W ≥ W_c образуется соединяющий кластер (рис. 3).

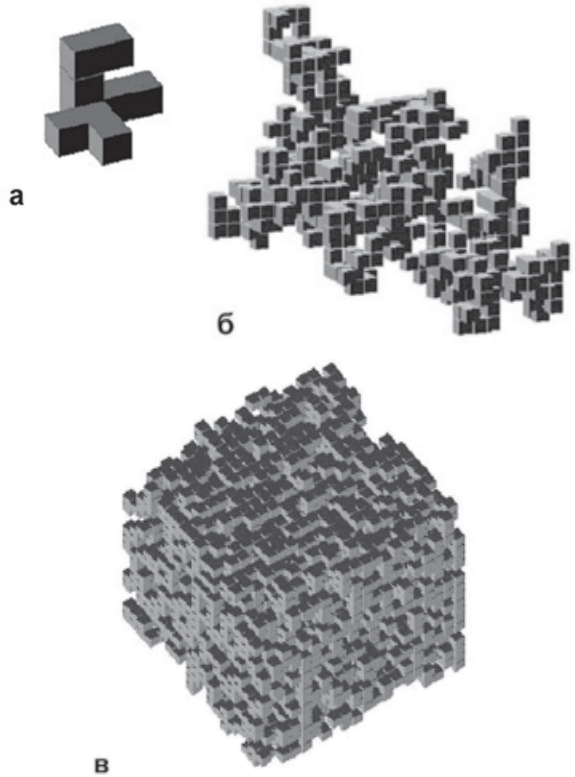


Рис. 3. Размер трехмерных кластеров, приходящихся на один узел решетки L^3 при разных значениях W:
а — W = 0.1; б — W = W_c = 0.312; в — W = 0.5

Спонтанное образование критических зародышей в системах металл (Me)-графит и углеводород–графит подчиняется закономерности теории протекания. В расплавной системе Me-углерод каждая ячейка пространственной решетки ($r \geq r_{кр}$) соответствует образованию критического зародыша с определенной вероятностью. Таким образом, образование комплексов зародышей сводится в теории протекания к образованию конечных кластеров с учетом анизотропии кристаллов алмаза. Образование соединяющего кластера при протекании по узлам является случайным процессом. С возрастанием вероятности образования зародыша W изменяются размер соединяющего кластеры и размер конечных кластеров. В последующем

образовавшиеся кластера растут, образуя кристаллиты со структурой типа баллас и карбонадо.

Центром образования балласа является зарождение конечного кластера (рис. 1, а; 3, а), сформировавшегося из нескольких зародышей, состоящих из ~ 10^4 атомов углерода и ориентированных случайным образом гранями {100}, {110}, {111} (рис. 4) к периферии, преимущественно гранью {110}. Дальнейший рост этой разновидности алмаза продолжается по радиусам сферы от центра к периферии. В балласах хорошо видно их радиально-лучистое строение, что свидетельствует о том, что они образуются в условиях быстрого роста в направлении ориентированных граней (плоскость {110}) при P = 6.0—6.5 ГПа, "переохлаждении" ΔT = 207—343 K [7]. Следует отметить, что в результате частичного растворения природных балласов на внешней поверхности образуются скульптуры, отсутствующие у синтезированных "балласов". Это определяется, прежде всего, относительной длительностью спада термодинамических

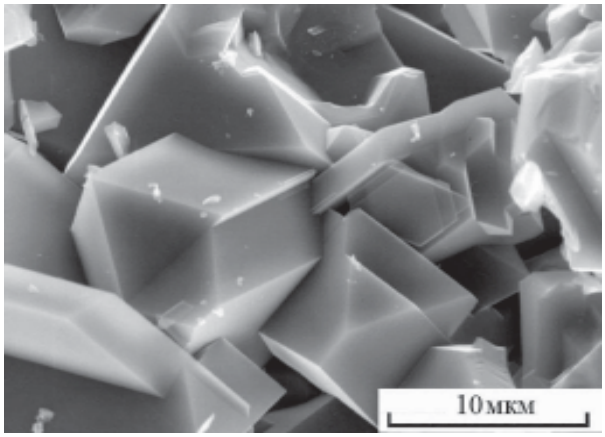


Рис. 4. Алмазный агрегат, синтезированный из смеси графита с нафталином

параметров (T и P) в посткристаллизационный период. В остальном они идентичны.

С повышением давления и соответственно "переохлаждения" (DT) карбонадоподобный агрегат формируется из более мелких алмазных кристаллитов. Образование критического зародыша при давлениях 8—12 ГПа и соответствующих температурах плавления МК становится неизбежным (W > 0.1). В результате в расплавной системе МК-углерод происходит массовое зарождение критических зародышей ($r \approx 10^{-8}$—10^{-9} м). Согласно теории протекания, при соответствующих вероятностях образования критического зародыша возникает массовое зарождение кластеров конечного размера, состоящих из множества зародышей, концентрация которых может достигать 10^{15}—10^{18} $м^{-3}$. Образовавшиеся кластеры, как в природе, так и в эксперименте при их последующем росте могут объединяться в поликристаллические агрегаты размерами 10—100 мкм и более (т.е. карбонадо приобретает мозаично-блочное строение — рис. 5, А, Б). При повышении давления размеры кластеров (рис. 1) увеличиваются, причем они могут меняться от мелкого до крупного с меньшей

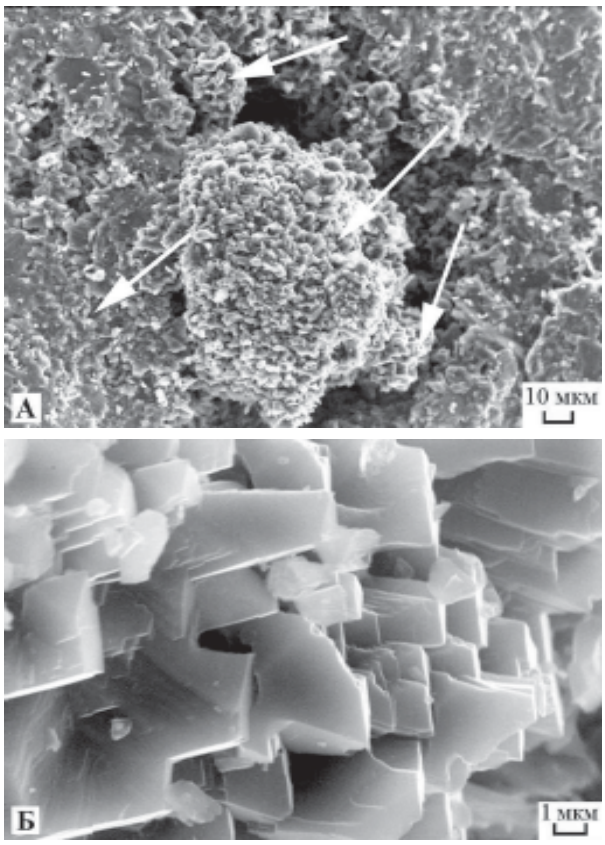


Рис. 5. Природный карбонадо MtGrC1. А — блочное строение алмазного поликристалла (стрелками показаны различные блоки, отличающиеся размерами и степенью текстурированности); Б — текстурированность одного из блоков (фрагмент)

вероятностью (рис. 1, б, в; 3, б, в).

Таким образом, при образовании кластеров большого объема в результате их роста среди мелких взаимопроросших кристаллитов карбонадо могут встречаться более крупные, в порах которых размещается расплав МК-углерод. В дальнейшем часть расплава МК-углерод, который локализуется в замкнутых порах, кристаллизуется в виде хорошо ограненных алмазных индивидов. При окислении расплав замещается на оксидные фазы с пустотами, так как $\rho_а > \rho_{распл}$. В природном алмазообразовании возможно дискретное изменение термодинамических параметров и скачкообразное изменение пересыщения, что сказывается на вероятности зарождения зародышей, размерах кластеров и в конечном итоге на текстурно-структурных особенностях карбонадо. В условиях высоких пересыщений велика вероятность возникновения флуктуаций фазового состава. Рассматриваемые события нередко "записаны" в морфолого-анатомическом строении алмазных кристаллитов, например появление лонсдейлитовой фазы. В отдельных интерстициях между кристаллитами обнаруживаются нитевидные кристаллы (алмазные усы толщиной около 0.3 мкм) — своеобразные реперы локальных градиентов, "пронизывающие" индивиды рутила. Иногда фиксируются алмазные кристаллики миллиметровых размеров среди микронных алмазных

кристаллитов карбонадо. Лауэграмма по методу обратной съемки показывает, что данные кристаллы пористы, имеют мозаичную структуру и состоят из множества субпараллельно ориентированных кристалликов наноразмерного уровня, т.е. являются микроблочными кристаллами в "теле" карбонадо (например, обр. MtGrC1).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 05-05-64615) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-5191.2006.5.

Литература

1. *Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П. и др.* Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия) // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2003. № 33. С. 41—69. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115).

2. *Trueb L. T., Butterman W. C.* Carbonado microstructural study // Am. Min. 1969. V. 54. P. 412—425.

3. *Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Варфоломеева Т. Д. и др.* Синтез алмазов типа "карбонадо" // ДАН СССР. 1969. Т. 185. № 3. С. 555—556.

4. *Сухарев А. Е.* Минералогия природных карбонадо и экспериментальные модели их образования: автореф. Дис. к.г.-м.н. Сыктывкар, 2006. 17 с.

5. *Broadbent S. R., Hammersley J. H.* // Proc. Cambr. Phil. Soc., 1957. V. 53. P. 6292.

6. http://www.people.nnov.ru/fractal/perc/perc_r.htm Е. Демидов Критические явления (фазовые переходы), 2001.

7. Сравнительное исследование природных и синтезированных балласов / И. В. Никольская, Л. Ф. Верещагин, Ю. Л. Орлов и др. // ДАН СССР, 1968. Т. 182. № 1. С. 77—79.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ

В. А. Петровский[1], С. А. Трошев[2], А. Е. Сухарев[1]
[1] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2] Коми государственный пединститут, Сыктывкар

Процесс образования алмаза из графита в системе углерод — металл рассматривался неоднократно. Однако механизм фазового превращения графита в алмаз в присутствии различных катализаторов до сих пор не вполне ясен. Рассмотрим законы роста зародышей, используя симметрийный подход процесса кристаллогенеза на основе теории поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [1].

По результатам исследований механизмов роста кристаллов установлено, что между кристаллом и средой существует адсорбционный пограничный слой (АПС) с толщиной (δ) около 10^{-10}—10^{-6} см, что соответствует нескольким молекулярным слоям. Таким образом, на некотором расстоянии от кристаллической поверхности свойства расплава (раствора) меняются скачком, соответствующим фазовому переходу второго рода. Образование АПС, его свойства и параметры, определяются механизмом взаимодействия между кристаллом и расплавом, существенную роль в котором играют фононы кристалла [2]. Механизм и скорость процесса роста алмаза определяются взаимодействиями в системе, состоящей из атомов металла-катализатора, углерода и кристалла алмаза в области АПС. При этом потенциальная энергия взаимодействий, определяющая нормальные колебания, представляет собой многомерную гиперповерхность.

Процесс роста кристалла определяется взаимодействием комплекса углерод × МК с кристаллом в области АПС. Данный комплекс в асимптотических областях имеет свой набор нормальных колебаний, отличных от нормальных колебаний решетки. В седловых точках координаты кристаллогенетического процесса (область АПС) при взаимодействии этого комплекса с фононами, излучаемыми кристаллом, происходит перестройка его конфигурации и изменение спектра нормальных колебаний комплекса, что приводит к разрыву связей с металлом-катализатором и к последующему встраиванию частиц углерода в грань кристалла.

Определенные выше изменения спектра нормальных колебаний требуют преодоления некоторого энергетического барьера — энергии активации (рис. 1). На преодоление энергетического барьера выходят не отдельные ионы растворенного вещества, а единая система взаимодействующих атомов кристалла, МК × углерод. А потом уже на покоренной вершине энергетического барьера происходит окончательное перераспределение связей (кристалл + + углерод × МК) ⇒ (кристалл + МК).

Условия, определяющие сохранение симметрии системы вдоль координаты кристаллогенетического процесса отвечают теореме, доказанной Р. Пирсоном и утверждающей, что путь вдоль координаты между двумя состояниями (кристалл + углерод × МК и кристалл + МК) является строго полносимметричным, т. е. точечная группа симметрии молекулярной конфигурации сохраняется на всей длине координаты кристаллогенетического процесса:

$$G_q = G_c \cap G_{KK} = G_d \cap G_{KK} \subseteq G_c \cap G_d , \qquad (1)$$

где G_q, G_c, G_{KK}, G_d — соответственно точечные группы симметрии координаты кристаллогенетического процесса углерода, карбидного комплекса и алмаза. Соотношение (1) свидетельствует о том, что элементы симметрии, сохраняющиеся вдоль координаты кристаллогенетического процесса, должны быть эле-

ментами симметрии углерода, алмаза и метастабильных карбидных комплексов. Отсюда, правила сохранения симметрии вдоль координаты кристаллогенетического процесса формулируются в следующем виде:

1) вдоль координаты кристаллогенетического процесса сохраняется точечная группа симметрии структуры КК;

2) изменение точечной группы симметрии КК может происходить только в седловой точке (координата АК, рис. 1);

3) точечная группа симметрии, сохраняющаяся вдоль координаты кристаллогенетического процесса, должна быть одновременно подгруппой точечных групп симметрии углерода, КК и алмаза.

Таким образом, в точках максимума или минимума координаты процесса (в седловых точках), в которых движения ядер могут быть несимметричными, в восходящих или нисходящих ветвях (рис. 1) станут симметричными. Это может произойти лишь потому, что меняется точечная группа и происходит уменьшение симметрии. Это свойство несимметричного ко-

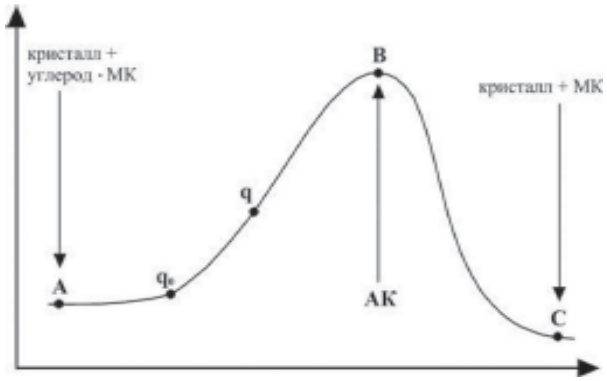


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты кристаллогенетического процесса

лебания. Оно всегда понижает симметрию и меняет точечную группу.

Особая роль в процессе алмазообразования принадлежит структуре и степени упорядочения расплава [3, 4]. Установлено влияние металла-катализатора на деформацию (гофрирование [5]) решетки графита, при которой графит становится таким же сопряженным с ГЦК-решеткой катализатора, как и алмаз [6]. При определенных термобарических условиях в результате взаимодействия атомов углерода в графите и с атомами металлов (Me) — переходных металлов VIII группы периодической системы элементов — образуются различные карбидные комплексы (КК): Me-C, Me-MeC, MeC-C.

Образование комплексов возможно только в случае, если металл-карбидные карбидные комплексы и алмаз имеют схожие элементы симметрии. Потенциальная энергия КК связана с хаотически расположенными атомами Me, графита и КК в расплаве и является случайной функцией координат. Если энергия КК не велика, то он может совершать движения лишь в ограниченной области пространства. При достаточно большей энергии КК получает возможность двигаться в пределах “металлической пленки” к кристаллу алмаза.

Пусть U случайная функция, представляющая собой потенциальную энергию КК. Только те КК, энергия которых больше, чем критическая энергия вдоль пути кристаллогенетического процесса, являются свободными и принимают участие в диффузии. Потенциальные барьеры в силу соответствия элементов симметрии КК графита и металла понижаются. Соответственно увеличивается скорость переноса КК сквозь металлическую пленку, что объясняет противоречие между скоростью роста кристалла и диффузионными процессами (расчетная величина скорости роста кристалла, определяемая только диффузией углерода, значительно ниже реальной).

Согласно модели ППЭ на границе алмаз – металлическая пленка (АПС) за счет фононного взаимодействия между кристаллом и расплавом происходит изменение топологии ППЭ в соответствии с симметрией алмаза. При отсутствии Me встраивание углерода в матрицу кристалла связано с преодолением высокого барьера энергии активации (рис. 2, а). В присутствии Me энергия активации КК вдоль координаты кристаллогенетического процесса в области АПС уменьшается и соответственно уменьшается растворимость алмаза (рис. 2, б). Изменение симметрии нормальных колебаний КК происходит в седловой точке (АК) пути кристаллогенетического процесса, в которой в результате перестройки происходит разделение атомов Me и углерода. Атом углерода в результате взаимодействия с фононным скин-слоем кристалла встраивается в матрицу алмаза, а Me остается в области металлической пленки. С течением времени толщина металлической пленки вокруг растущего кристалла алмаза увеличивается [4]. Состав металлической пленки гетерогенен. Так, по данным экспериментального наблюдения [3], в ней имеются области, состоящие из Mn, Ni, Ca, Si, а также с переменным содержанием Mn, Ni. Пленка со стороны графитовой фазы более размыта. На границе фаз металлическая пленка–графит отсутствует симметрийное фононное взаимодействие, поэтому энергия активации ППЭ на этой границе больше энергии активации в АПС. При определенных параметрах p, T растворимость алмаза на границе кристалл–металлическая

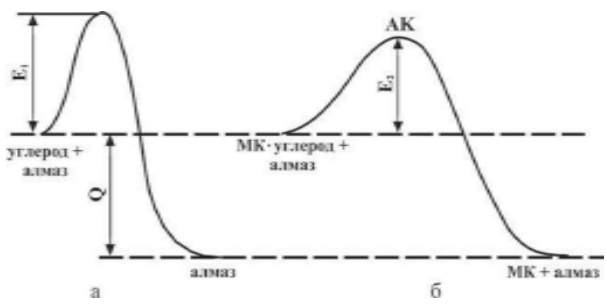


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты кристаллогенетического процесса алмазообразования.

а — без МК; б — с МК; E_1 — энергия активации при прямом встраивании углерода в матрицу алмаза, E_2 — энергия активации, разделяющие исходное (МК × графит + алмаз) и конечное состояние системы (МК + алмаз), Q — тепловой эффект

пленка меньше, чем графита, тем самым создается пересыщение расплава к алмазу.

Таким образом, повышение температуры открывает новые колебательные моды в системе и увеличивает вероятность перехода карбидного комплекса через энергетический барьер координаты кристаллогенетического процесса. Это объясняет зависимость скорости роста алмаза от термобарических параметров. Каждая грань кристалла имеет свою топологию ППЭ, что приводит к различию скоростей их роста. Примеси, находящиеся в расплаве, изменяют топологию ППЭ, симметрию нормальных колебаний в системе и, следовательно, также влияют на скорость роста и дефектность кристалла. В некоторых случаях примеси могут модифицировать ППЭ с образованием нескольких седловин координаты процесса, изменяя тем самым не только скорость процесса роста, но и форму кристалла. Карбидные комплексы ($Fe(Fe_3C_2)$, $Mn(Mn_3C_2)$, $Cr(Cr_3C_2)$ и др.), имеющие гранецентрированную кубическую решетку (их группа симметрии соответствует симметрии кристалла алмаза), могут встраиваться в матрицу кристалла в виде включений. Алмазообразующие процессы в системах в присутствии других катализаторов (например, водорода) можно также объяснить в рамках рассматриваемой модели. Водород в данном случае образует водородно-углеродные комплексы по аналогии с карбидными комплексами металлов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 05-05-64615) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ–5191.2006.5.

Литература

1. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 592с.

2. *Петровский В. А., Трошев С. А., Сухарев А. Е.* Механизм алмазообразования в присутствии металлов-катализаторов // Доклады РАН. 2004. Т. 397. № 1. С. 93—96.

3. *Петровский В. А., Самойлович М. И., Филиппов В. Н., Шилов Ю. А.* Пограничный слой в системе алмаз–графит и его роль в процессе алмазообразования // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 50—65. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра Уро РАН. Вып. 107).

4. Синтез минералов. Т. 3. Александров: ВНИИСИМС, 2000. 416 с.

5. *Lonsdale K., Milldge H. I.* Naave E. X-ray studies of synthetic diamonds // Miner. Mag., 1959. № 1. P. 185—201.

6. *Кузин Н. Н.* Фазовый состав и распределение включений металла-катализатора в поликристаллических алмазах типа “карбонадо” диаметром до 17 мм // Неорганические материалы, 1996. Т. 32, № 2. С. 173—177.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Б. И. Пирогов
Московский государственный геолого-разведочный университет, Москва

XXI век в развитии минералогии (в том числе и прикладной) будет связан с дальнейшим познанием состава, структуры и эволюции минерального мира, синтезом минералогического знания, геологизацией науки, синтезом живого и минерального миров. Это согласуется с новой парадигмой минералогии — изучением и оценкой минерального вещества, кроме макро-, микро- и на наноуровне, с учетом его структурной организации, дискретности, эволюции (онтогенез, сингенез, филогенез) во взаимосвязи с живым веществом (Юшкин, 2002). Д. П. Григорьев (1998) особо подчеркивал “практицизм нашей науки…, предназначенной служить для удовлетворения потребностей человечества в минеральном сырье современном и будущем”. Тенденции развития ПМ в прошлом и их прогноз на будущее следует рассматривать в историческом плане. Это позволяет наметить ряд важных направлений в развитии ее научных основ и методологии, таких как:

• исследование эволюционных закономерностей развития минерального мира во взаимосвязи с живым веществом, учитывая, что минералы и их ассоциации (в целом вещественный состав, текстурно-структурные признаки и свойства ПИ, в том числе технологические) формируются на макро-, микро- и наноуровне в единой геолого-техногенной системе. Они отражают круговорот минерального вещества в природе на различных уровнях его организации: *индивид — агрегат — рудное тело — минералогическая аномалия — минералогическое поле…;*

• учет в природных и технологических системах иерархической систематики дискретного состояния вещества (Конеев и др., 1999) в ряду образований*: минерал — микроминерал — квазикристаллы — фуллерены — аморфное вещество — коллоиды — наночастицы — кластеры*. При минералого-технологической оценке это позволит по-новому подойти к комплексности, экологичности ПИ и отходов, разработке нестандартных методик их изучения, технологий добычи и обогащения; обеспечить разработку экономо-экологических технологий получения новых нетрадиционных видов МС (цеолиты, сапонит, дистен, куммингтонит и др.) и расширением областей их использования;

• выявление, оценка, использование в практике как поисково-оценочных и технологических характеристик новых тонких особенностей конституции с учетом изменчивости свойств минералов, полученных на основе методов электронной, туннельной, атомно-силовой микроскопии, РВТМ, ИКС, РКФА, ЯГРС,

ЯМР, ЭПР, ИТЛ, ТЭДС, КФА термохимического и радиографического, микрозондового (в т. ч., протонного), рентгеноспектрального, термобарогеохимического анализов и др. При этом все более значимыми в оценке индикаторных типоморфных признаков минералов (в т. ч. и на микроуровне) становятся, с одной стороны, гетерогенность, с другой — изменчивость, а порой и преобразование их при тонком измельчении (частицы <20—10 мкм, вплоть до наноуровня), как в объеме, так и на поверхности частиц. Экспериментально доказана возможность и разработаны принципы изменения ТС минералов за счет методов акустического, механического (особые режимы и приемы дробления) воздействия, тонкого грохочения и др. В поисковой и технологической минералогии все чаще используются при оценке вещества комплексирование физико-химических и онтогенических методов, экспресс-методы (оптико-геометрический на основе автоматизированных компьютерных систем анализа изображений, МВРТ анализ и др.);

• дальнейшая разработка и использование минералогических критериев поисков МПИ в системе минералого-геохимического анализа и комплекса методов локального прогноза оруденения, связанных с принципами построения прогнозных (количественных) минералогических моделей через индикаторные характеристики минералов (Гавриленко, Панова, 2001), которые выражают наиболее общие закономерности фило- и онтогенического развития систем рудообразования; принципов вещественного наследования, временной и фациальной эволюции рудообразования, интенсивности процесса в пределах крупномасштабных объектов. Здесь важна разработка систем типоморфных признаков по парагенным минералам или различным особенностям одного минерала, подчеркивающих комплексы взаимосвязанных особенностей генезиса, реализуемых в моделях месторождения. Перспективно направление разработки поисково-оценочных критериев рудоносности ПИ по экспериментальным исследованиям (в частности, применение модельно-тестового метода для баритовУральско-Пайхойской провинции, Юшкин и др., 2002 и др.);

• развитие системы геолого-технологического моделирования МПИ на основе совершенствования методов геолого (минералого)-технологического картирования и прогноза обогатимости ПИ; минералого-технологической оценки на ранних стадиях их изучения с использованием банков данных (минералогических, геохимических, технологических, экологических) и априорных методов;

• совершенствование генетических основ минералогических методов поисков и разведки МПИ с учетом развития учения о минеральных ореолах околорудных изменений на основе историко-эволюционного подхода (выявление ореолов дорудного, предрудного, синрудного и пострудного типов), т. к. на их формирование оказывают влияние практически на все процессы, имеющие место в разных стадиях становления и развития рудных тел — стадии кристаллизации, метаморфизма и разрушения индивидов (Руденко, 1981).). Увязка оруденения определенного генетического типа с минералами-индикаторами конкретных зон их влияния позволит предсказывать его на значительных расстояниях;

• функционирование между минералом и средой структурных и информационных взаимосвязей, наряду с вещественными и энергетическими (по законам минералогического резонанса, инерции и др.), позволяет рассматривать минералообразование (природное и технологическое) с позиций кибернетики (Юшкин, 1977); создавать компьютерные программы для сравнения выборок в многомерном пространстве всей совокупности минералогических поисково-оценочных и технологических признаков на основе как параметрических, так и ранговых статистических критериев;

• интеграция минералогических методов с обогащением ПИ на основе синтеза минералогических знаний и развития различных экспериментальных направлений в технологии — повышения в целом эффективности системы их рудоподготовки и обогащения (сохранение и преобразование минералого-генетической информации в процессе природно-техногенной эволюции минерального вещества с учетом двойственной природы ТС минералов);

• переход в основном от “сырьевого” использования минералов (Юшкин, 2002), от утилизации и эксплуатации минерального мира к взаимодействию и гармоничному “срастанию” человека с минералами (создание минеральных биокомплементарных систем, имплантантов и т. п.).

ФРУСТУМАЦИЯ (ФРАГМЕНТАЦИЯ, КУСКОВАТОСТЬ, ОБРАЗОВАНИЕ "ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ") – ВПЕРВЫЕ ВЫЯВЛЕННОЕ СВОЙСТВО ГОРНЫХ ПОРОД

М. Ю. Поваренных
Библиотека по естественным наукам РАН, Москва

В последние 15—20 лет после впечатляющих успехов физико-химического подхода к рассмотрению горных пород в духе классической термодинамики Гиббса и Коржинского в петрографии намечается возрождение интереса к их структурно-текстурным характеристикам, являющимся по своей сути отражением нелинейности и неравновесности процессов их генезиса, для познания законов которых применимы идеи И. Р. Пригожина и его школы. А с появлением в руках у исследователей автоматических анализаторов изображения, автогониометров, рентгеновских микротомографов и нейтронографических спектрометров анализа текстур резко выросли возможности исследования стереологии горных пород, а также их теоретического рассмотрения с использованием современного синергетического подхода и математического аппарата теорий графов и фрактальных кластеров. Однако, многочисленные попытки некритично взятого из минералогии формально-симметрийного подхода к изучению строения горных пород, а также рассмотрение минерального зерна в качестве единственного подлинного элемента системы "горная порода" не привели к сколько-нибудь значащим теоретическим петрографически-классификационным резуль-татам (Бродская, 1989, 1990; Бродская, Марин, 1979, 2001, 2003; Делицин, 1985, 1990; Войтеховский, 1994, 1996, 2003, 2005).

Сущностное значение макрофизиографии (надструктуры) наряду со структурой, минеральным и химическим составом горной породы до сих пор недостаточно осознаётся в современной петрографии (не в пример учёным старой школы, таким как Левинсон-Лессинг, Евграф Фёдоров, Науманн, Гиршвальд и др., а также натурфилософам древности) за достаточно редкими исключениями.

Как было показано нами (Поваренных, 1989, 1996), первичным элементом объект-системы "горная порода суть природный минеральный парагенезис" следует считать не минеральное зерно (даже для мономинеральной породы!), а некий минимальный по размерам агрегат зёрен — её так называемая "элементарная ячейка" (или *"фрустум"* — кусок, по латыни, а явление предлагается назвать *фрустумацией*).

В докладе описаны первые шаги по выявлению и визуализации фрустумов, которые были предприняты в ходе макрофизиографического петрографического анализа горных пород на основе Общей Теории Систем Урманцева ОТСУ (1988, 2001 и др.). Теоретическая плодотворность подобного рассмотрения была установлена нами ранее для минералогии (Поваренных,1988, 2002_a,2002_b и др.).

Фрустумация горных пород была нами впервые выявлена при воздействии коротковолнового ультрафиолетового излучения (длина волны $\lambda = 254$ нм) в нескольких образцах Каррарского статуарного мрамора и ещё в десятке образцов горных пород различного генезиса (см. рис. 1).

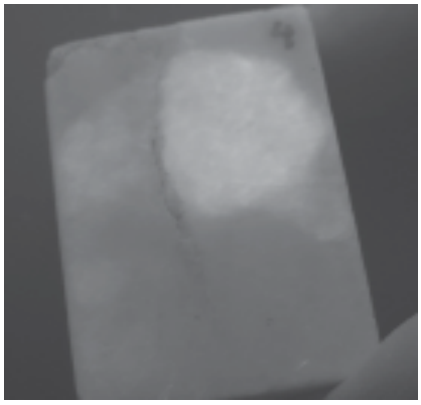


Рис. 1

Таким образом, фрустумы были визуализированы в: 1) первично хемогенном, метаморфизованном мелко-среднезернистом равномернозернистом, просвечивающем, нетрещиноватом статуарном кальцитовом мраморе (Каррарское месторождение, Италия); 2) магматогенном среднезернистом неравномернозернистом слабопросвечивающем, слаботрещиноватом кальцитовом безрудном карбонатите (Большетагнинское ниобиевое месторождение, Саян, Россия); 3) первично магматогенном автометасоматически изменённом мелко-среднезернистом, равномернозернистом, нетрещиноватом амазонит-альбитовом редкометалльном граните, а также в крупнозернистом до пегматоидного облика, равномернозернистом, нетрещиноватом альбит-амазонитовом редкометалльном граните (Этыкинское танталовое месторождение, Забайкалье, Россия); 4) метасоматическом крупнозернистом, просвечивающем, трещиноватом датолитовом скарне Дальнегорского месторождения (Приморье, Россия); 5) первично магматогенном гидротермально изменённом крупнозернистом, полупрозрачном, сильнотрещиноватом силицитовом ядре пегматита (Калба, Казахстан); 6) первично магматогенном автометасоматически изменённом средне-мелкозернистом, равномернозернистом, нетрещиноватом щелочном редкометалльном граните Зашихинского танталониобиевого месторождения (Восточная Сибирь, Россия).

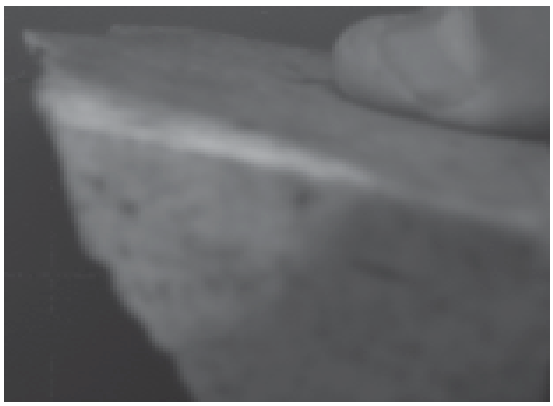


Рис. 2

Люминесцентные исследования были проведены с использованием ртутно-кварцевой лампы высокого давления СВД-120 (λ = 365 нм) как источника возбуждения. Фрустумы в мраморе, карбонатите и амазонит-альбитовом граните (см. рис. 2) были визуализированы по ярко-голубому свечению люминесценции с полосой в районе 490 нм, которое может быть приписано (Gotze e.a., 1999) излучению кислородных комплексов. Интенсивность люминесценции в соседних фрустумах (тёмно-фиолетового цвета) в этих образцах горных пород была в 2—3 раза меньше, чем у фрустумов, визуализированных по ярко-голубому свечению (см. рис. 3, А и Б). Фрустум в крупнозернистом датолитовом скарне визуализирован по светло-жёлтому свечению люминесценции двухвалентного европия с полосой в районе 445 нм и трёхвалентного церия с двумя полосами в районе 350 и 370 нм.

Характерные размеры и форма фрустумов в исследованных горных породах существенно различаются. Наименьшие по числу их составляющих минеральных зёрен фрустумы из мономинеральных горных пород — датолитового скарна, силицитового кварцевого ядра пегматита и статуарного мрамора: около 25—50 зёрен в сечении (1—2 см^2) и около 125—300 зёрен в объёме. Фрустумы в кальцитовом карбонатите содержат 50—70 зёрен кальцита в срезе (2—3 см^2) и около 300—450 зёрен в объёме. Около 300—500 минеральных зёрен содержат фрустумы из щелочного гранита (в срезе 3—4 см^2 или около 1000—1500 зёрен в объёме). Самые крупные фрустумы также зафиксированы в полиминеральных горных породах — амазонит-альбитовом и пегматоидном альбит-амазонитовом гранитах, и содержат более 1500 минеральных зёрен в срезе (6—10 см^2) и более 5000—6000 зёрен в объёме. Отмечено, что наложенные процессы (амазонитизация, альбитизация и окварцевание в гранитах, развитие рудной минерализации — пирохлора и торита — в щелочном граните) наследуют границы фрустумов в качестве ослабленных зон в горных породах и в какой-то степени подчёркивают их своим преимущественным распространением.

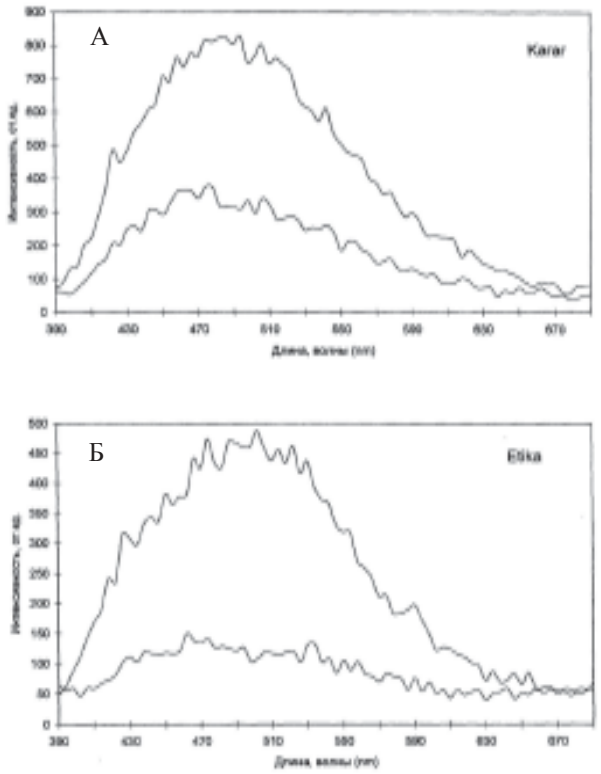


Рис. 3

Объединение усилий петрографов, вооружённых мощными современными техническими и аналитическими возможностями, и использование теоретико-системной концепции “элементарных ячеек” (фрустумов) непременно даст результат в создании теории и Естественной классификации горных пород, применимой как в горнопромышленной практике, так и при реставрационно-консервационных работах с современными и древними памятниками архитектуры и зодчества.

ОБ ИНЕРТНОСТИ ТЕКСТУРЫ ГОРНОЙ ПОРОДЫ ПО СРАВНЕНИЮ С ЕЁ СТРУКТУРНЫМ РИСУНКОМ

Р. В. Лобзова[1], М. Ю. Поваренных[2]
[1]Российский университет дружбы народов, Москва
[2]Библиотека по естественным наукам РАН, Москва

Проблема выявления первичной слоистости в метаморфических породах весьма актуальна. Полосчатость в этих породах, особенно высоких ступеней метаморфизма, часто принимается за первичную слоистость. В слабо метаморфизованных породах первичная слоистость четко прослеживается и может сохраняться, если чередуются слои, отличающиеся минеральным составом. Слои, имеющие различную прочность на изгиб реагируют по разному на повышение давления. Одностороннее давление приводит к смятию, дроблению, рассланцеванию пород, способствуя дальнейшему перестраиванию вещества и созданию новых структур. Реликтовые структуры хорошо видны в слабометаморфизованных породах, при глубинном же метаморфизме они затушевываются, а при метасоматическом изменении возникает наибольшее разнообразие текстурно-структурных особенностей (Жабин, 1979).

В филлитах при стрессовом воздействии (одностороннем сжатии) возникают плойчатые структуры. В поперечно-слоистых структурах ориентировка удлиненных пластинок слюд, чешуек хлорита, иголочек амфибола и др. становится секущей по отношению к слоистости (под углом к слоистости). Дальнейшая перекристаллизация (перегруппировка) минеральных масс в таких поперечных “слоях” приводит к формированию полосчатости, которая и может ошибочно приниматься за первичную слоистость.

В сильно метаморфизованных породах устанавливаются более существенные изменения реликтовых структурно-текстурных особенностей до полного их исчезновения, нередко с образованием новых типов. В интенсивно метаморфизованных породах, в том числе и мигматитах с перегородчатой текстурой первичная надструктура обычно не видна, но в ряде случаев может быть выявлена с помощью различных методов наблюдения фрустумации (первичной кусковатости, агрегативности, образования “элементарной ячейки”) горных пород (Поваренных, 1989, 1996, 2006; Поваренных, Бескин, 2006; Поваренных и др., 2006).

В мелкозернистых гранитах и субвулканитах (Зашихинское м-ние, Вост. Саян; жильные фазы Этыкинского м-ния, Забайкалье; липариты Тырнауза, Сев. Кавказ), претерпевших разнообразные метасоматические изменения первичная фрустумация выявлена в УФ-излучении и представляет собой 3-5 сантиметровые в диаметре субизометричные (в плане) агрегаты минеральных зёрен, в объёме нередко интерпретируемые как раскручивающаяся спираль высотой до 10 см и ориентированная по градиенту диссипации (Пригожин, 2002).

В метасоматических образованиях сказывается влияние большего числа разнообразных факторов, что приводит к большему разнообразию текстур и структур как пород, так и руд. По А. А. Бетехтину (1958), в рудных месторождениях устанавливается некоторое сходство текстур руд и горных пород для магматических месторождении и вмещающих их материнских изверженных пород (стр. 50), хотя в процессе рудообразования осуществляется более сложный механизм образования текстур, чем в процессе петрогенеза.

Особенный интерес представляют карбонатные массивные породы. В некоторых мелкозернистых однородных “статуарных” мраморах первичные надструктуры макро —и микроскопически не видны, но хорошо различимы в ультрафиолетовом свете (в так называемом “жёстком ультрафиолете” с длиной волны 254 нм). Аналогичная картина первичной фрустумации (от латинского “фрустум” — кусок) наблюдалась и в мячковских шламовых известняках, отличающихся своей кажущейся однородностью. Особенно любопытна картина выявленной обратной полосчатости в мраморах из греческих месторождений.

Литература

1. *Бетехтин А. Г.* Текстуры и структуры руд. 1958.

2. *Жабин А. Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. М.:Наука. 1979.

3. *Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* Петрография. Л.-М.: ГИГЛ. 1940. Изд. 5-е.

4. *Поваренных М. Ю.* О пространственной регулярности (“элементарной ячейке”) горных пород // Биохим. карбонаты антропоген. озер и источников. Пермь, 1989. С. 138—151.

5. *Поваренных М. Ю.* К созданию естественной классификации горных пород на основе теоретико-системной концепции “элементарных ячеек” / Сб. “Система Планета Земля”. М.: МГУ. 2000 . С. 73—83.

6. *Поваренных М. Ю.* Фрустумация (фрагментация, кусковатость, образование “элементар-ной ячейки”) — впервые выявленное всеобщее свойство горных пород // Бюлл. МОИП. 2006 (в печати).

7. *Поваренных М. Ю., Бескин С. М.* К созданию естественной классификации горных пород на основе теоретико-системной концепции “элементарных ячеек” / Сб. мат. I Межд. конф. по нерудным полезным ископаемым. М.: ИГЕМ РАН. 2006 (в печати).

8. *Поваренных М. Ю., Расулов В. С., Лобзова Р. В.* Фрустумация (фрагментация, кусковатость, образование “элементарной ячейки”) — впервые выявленное всеобщее свойство горных пород // Тез. док. 4-й сем. по теории минералогии. Сыктывкар. 2006 (в печати).

9. *Пригожин И. Р.* От существующего к возникающему. М.: Едиториал УРСС. 2002. 288 с.

ЭКСПОЗИЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МУЗЕЯ ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦИИ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

И. С. Астахова, С. И. Плоскова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Знакомство человека с окружающей средой происходит разными путями. Яркие впечатления можно получить от посещения зоопарка, ботанического сада, естественнонаучных музеев, где посетителю предоставляется возможность увидеть все многообразие и красоту живого и неживого мира Земли.

Каменный материал, отражающий неживую природу, позволяет проводить большую образовательную работу среди широких слоев населения, а также служит наглядным дополнительным материалом для будущих специалистов. Основная часть посетителей геологического музея им. А. А. Чернова, приходя на экскурсию, затрудняется ответить на вопросы "Что вы понимаете под словом "минерал", "Как в вашем представлении он соотносится с понятием "горные породы" и т. п. Чтобы помочь гостям в восприятии каменного материала и понимание его природы в 2004 году в зале минералогии была скомплектована выставка, характеризующая основные свойства минералов. Она позволяет обратить внимание на внешние признаки, которые видны невооруженным глазом или определяются с помощью простейших подручных средств, на основе которых любой человек может самостоятельно определить минерал. Кажущаяся простота экспозиции позволяет преодолеть психологический барьер экскурсантов и способствует уже более легкому восприятию систематической коллекции минералов северо-востока Европейской части России, занимающей основную часть музейного зала. В ней каменный материал расположен в соответствии с классификацией А. А. Годовикова по типам от простых веществ, сульфидов, окислов, гидроокислов до солей кислородных кислот и галогенидов.

Выставка "Физические свойства минералов" показывает ряд оптических и механических свойств, имеющих наибольшее диагностическое значение. Открывается экспозиция с материала, отражающего цвет минералов. Во время экскурсии обращается внимание на то, что в минеральном мире можно увидеть все разнообразие цветовой гаммы. Однако орган зрения человека грубо воспринимает различные оттенки цветов, поэтому применяется сравнительная оценка цвета, в основе которой лежат минералы с постоянной "эталонной" окраской. Ориентируясь на эталоны предложенные А. Г. Бетехтиным, в экспозиции музея представлены образцы киновари (красный), ауропигмента (оранжевый), серы (желтый), волконскоита (зеленый), лазулита (голубой), азурита (синий), аметиста (фиолетовый). Для более подготовленного посетителя рассказ может быть дополнен и проиллюстрирован материалом о природе окрасок (идиохроматической, аллохроматической и псевдохроматической).

Продолжает выставку материал о цвете черты минералов. Для наглядности демонстрируются как образцы минералов, так и бисквитные пластинки с нанесенной чертой. Представлены различные варианты, и когда цвет черты совпадает с собственной окраской минералов, и когда явно можно проследить отличия цветов. Например, по вишнево-красному цвету черты блестящего серого гематита удается объяснить, откуда берется его второе название — кровавик.

Основываясь на общепринятую градацию интенсивности блеска, в экспозиции демонстрируются минералы из четырех групп. Стеклянный блеск показан на образцах кварца и галита, алмазный — сфалерита, полуметаллический — гематита и металлический — пирита и галенита. На музейных образцах можно показать и отлив минерала. Например, шелковистый отлив селенита и асбеста, перламутровый отлив пластинчатого гипса, талька и др.

Постоянно привлекает внимание экскурсантов материал по твердости минералов, определяемых путем царапания одного вещества о другой. В витрине шкала Мооса представлена не только десятью эталонными минералами, но и дополнена, имеющими сопоставимую твердость подручными предметами, такими как карандаш, ноготь, гвоздь, стекло, нож.

Следующее демонстрируемое свойство минералов — спайность. На выставке спайность отражена на основе пятиступенчатой шкалы. Весьма совершенная показана образцами мусковита, совершенная — кальцита, средняя — адуляра, несовершенная — серы, весьма несовершенная — кварца. Экскурсоводы во время рассказа объясняют почему это свойство раскалываться или расщепляться по определенным плоскостям является диагностическим признаком.

Особенности облика кристаллов, также имеющего диагностическое значение, помогает объяснить посетителям выставка "Морфология минералов". Коллекция демонстрирует семь групп сингоний, каждая из которых представлена несколькими минералами, которые наиболее часто встречаются с хорошо выраженными габитусными формами. Для более четкого представления и наглядности с помощью программы Crystal были построены иллюстрации некоторых реальных кристаллов, выставленных на витринах (например, сфена, кварца, магнетита). Для тех образцов, у которых не удавалось идентифицировать грани кристаллов изображения кристаллической решетки брались из литературных источников.

Вводная часть рассказа завершается обычно

объяснением того, что единичные кристаллы встречаются в природе довольно редко, чаще образуются кристаллы-двойники и агрегаты. Выставленные крестообразные двойники ставролита, "ласточкины хвосты" гипса, сросшиеся кристаллы торита, сфалерита, флюорита, и кальцита дополнены иллюстрациями, отражающими особенности их срастания.

Выставленного в витринах зала демонстрационного материала достаточно и для рассказа о неуказанных выше свойствах минералов (например, можно отразить прозрачность, удельный вес, магнитность, запах, вкус и т. п.), и для показа особенностей их парагенетических ассоциаций (например, фуксит-золото, хромит-уваровит и т.п.).

Проиллюстрированы также в экспозиции и главные типы минеральных агрегатов (радиально-лучистые, розетковидные, оолиты, дендриты, налеты, секреции и т.п.).

Экспозицию зала минералогии можно считать и дополнительным материалом для будущих специалистов-геологов в курсе минералогии и кристаллографии.

О ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОЛИТИКЕ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ: КОМПЛЕКСНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ

В. А. Попов, В. И. Попова
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

"*Минералогия во всём пространстве сего слова"*
(Постановление Минералогического общества, § 1; 1817 г.)

1. Общеизвестно, что доступное для отработки минеральное сырьё на Земле уменьшается, из недр извлекаются технологически всё более сложные и нередко более бедные руды, поэтому проблема рационального использования минерального сырья актуальна как для России, так и для многих стран мира [2, 5; и др.].

2. В России геологическая съёмка разного масштаба проведена на всей территории. Она сопровождалась геохимическими, геофизическими и шлиховыми минералогическими работами, в результате чего выявлены перспективные территории и многочисленные месторождения рудных и нерудных полезных ископаемых.

3. Технология минерального сырья (опробование, шихтование руд, их обогащение и переработка, складирование отвалов руд и хвостохранилищ), экономика и экология, а также генетические интерпретации должны базироваться на количественных минералогических данных (т. е. *что, где, сколько и как расположено*). На ряде объектов топоминералогическое и минералого-технологическое картирование показало высокую эффективность как при поисково-прогнозно-оценочных работах, так и при разведке и эксплуатации месторождений [1, 2, 4, 7; и др.].

4. Накопившийся опыт картирования, наряду с положительными результатами, выявил и некоторые недостатки. Прежде всего, методики технологического картирования путём изучения и обогащения малообъёмных проб не являются дешёвыми. Для получения сопоставимых результатов на всём объекте должна применяться одна методика обогащения, что не всегда рационально в случае различия типов руд. Кроме того, отбор технологических проб ведётся в основном по данным химического опробования, что не гарантирует представительности отбора проб, т. к. один компонент может быть в разных минералах или в "неизвлекаемой" форме.

5. В настоящее время в России существенно свёрнута деятельность геологических организаций, почти всюду ликвидированы минералогические лаборатории, многие месторождения отрабатываются негосударственными компаниями и фирмами; заметно упал уровень подготовки минералогов в университетах. В результате снизились возможности получения необходимой минералогической информации.

6. Минералогическое картирование непременно должно предшествовать технологическому опробованию, и на стадии разведки месторождений картирование предпочтительней комплексное. Суть его в том, что в процессе геолого-минералогического документирования фиксируются все минералы, определяется последовательность их кристаллизации, основные свойства, содержания и распределение в пространстве. Получаемые результаты позволяют определять запасы руд в минеральной форме, выделять минеральные типы руд в объёме месторождения, в существенно меньшем объёме проводить технологическое опробование, предсказывать технологии обогащения руд по имеющемуся опыту или указывать на необходимость разработки новых технологий, а также создавать генетические модели минералообразования [2; 6; и др.]. Результаты комплексного минералогического картирования объектов позволят решать все главные задачи, возникающие с минеральным сырьём, — технологические, генетические, структурные и экологические.

7. Существует мнение, что комплексное минералогическое картирование — это очень дорогой метод (7; и др.). По нашему опыту картирования W-Sn-месторождения Тигриное на Сихотэ-Алине, затраты на комплексное минералогическое картирование составили

около 2 % стоимости технологического картирования. При этом были получены новые данные о структуре месторождения и вещественном составе руд, последовательности процессов минералообразования, содержаниях и распределении минералов. Оконтурена зона окисления месторождения. Выделены 8 минеральных типов руд; сопоставление с данными по обогатимости показало соответствие их трём сортам руд и дало возможность прогнозировать обогатимость руд нижних горизонтов (где технологическое опробование ещё не было проведено). Определены запасы минералов в недрах (в тыс. т): касситерита — 200, вольфрамита — 180, станнина — 90, сфалерита — 270, топаза — 1000, флюорита — 250, арсенопирита и лёллингита — 160, и т. д. [6]. При пересчете на металлы эти данные сопоставимы с результатами химического опробования месторождения, но получены экспрессно и с весьма малыми финансовыми затратами. На Урале при минералогическом картировании Березовского золоторудного месторождения предложена методика экспрессного определения содержаний золота по содержанию в жилах золотоносных минералов, показавшая сходимость расчетных данных в блоках с результатами пробирного анализа [3].

8. Для внедрения в практику комплексного минералогического картирования необходимо Государственной комиссии по запасам рассмотреть вопрос о переходе на подсчёт запасов руд месторождений дополнительно и в минеральной форме, что должно привести к созданию Минералогической службы России и повышению качества подготовки специалистов-минералогов. Все породы и руды состоят из минералов, и минералогия действительно фундаментальна среди геолого-минералогических наук. Минералогическая служба должна быть государственной, поскольку недра принадлежат государству. Реликтовые геологические организации бывших Мингео СССР и МПР РФ, могут стать ячейками для создания Минералогической службы России, но должны быть обеспечены кадрами, аппаратурой, финансами, и т. д. Повышение качества минералогических исследований природных и техногенных объектов будет способствовать расширению сырьевой базы страны и созданию новых технологий минерального сырья.

Литература

1. *Генкин Ю. Б., Тян В. Д., Дробышевский А. М. и др.* Геолого-технологическое картирование руд месторождений цветных металлов. М.: Недра, 1986. 119 с.

2. *Иванов О. П.* Топоминералогический анализ рудных месторождений. Л.: Наука, 1991. 209 с.

3. *Кизилов Г. И., Попова В. И., Чесноков Б. В.* Экспрессное определение содержаний золота в жилах Березовского месторождения по содержанию в них золотоносных минералов // Минералогия и петрография Урала. Свердловск: Изд. СГИ. 1972. Вып. 86. С. 67—72.

4. *Коц Г. А., Чернопятов С. Ф., Шманенков И. В.* Технологическое опробование и картирование месторождений. М.: Недра, 1980. 256 с.

5. *Мирлин Г. А.* Минеральные ресурсы на рубеже XX и XXI столетий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 9. С. 3—24.

6. *Попов В. А., Попова В. И.* Методика и результаты минералогического картирования вольфрам-оловянного месторождения Тигриное (Приморье). Екатеринбург: Наука, 1992. 92 с.

7. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 288 с.

СПЕЛЕОМИНЕРАЛОГИЯ (НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЫ)

С. С. Потапов[1], Н. В. Паршина[1], Д. С. Потапов[1], О. И. Кадебская[2], П. Н. Сивинских[2]
[1]Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *spot@ilmeny.ac.ru*
[2]Лаборатория-стационар Горного института УрО РАН, Кунгур

Спелеоминералогия — раздел минералогической науки, посвященный изучению минеральных образований в пещерах. Начиная с 2004 г. нашим коллективом сначала в режиме обычных ознакомительных экскурсий с турфирмой, а затем планомерных и долгих работ совместно с сотрудниками стационара проводился отбор главным образом современных минеральных образований в Кунгурской ледяной пещере. Особое внимание уделялось техногенным минеральным образованиям, формирующимся на подпорных стенах и колоннах, на элементах анкерной крепи, железобетонных и стальных конструкциях (рис. 1). Последнее самое детальное опробование пещеры было проведено в марте 2006 г. Ниже в соответствие с общепринятой систематикой по классам химических соединений с учетом литературных данных и собственных, в том числе и частично проанализированных свежих сборов и исследований авторов [1—5] приводится общий список и краткое описание обнаруженных в пещере минералов.

Оксиды и гидроксиды. Лед — H_2O представляет собой натечные образования — сталактиты, сталагмиты и сталагнаты. В холодных гротах лед накапливается в виде толстых покровов. В некоторых местах пещеры, где влажность достигает 100 %, лед кристаллизуется на стенах на границе холодных и теплых воздушных потоков. Этот лед имеет вид шестиугольных ребристых пластинчатых скелетных кристаллов.

Кварц — SiO_2 встречается в виде окатанных зерен совместно с плагиоклазом, доломитом, кальци-

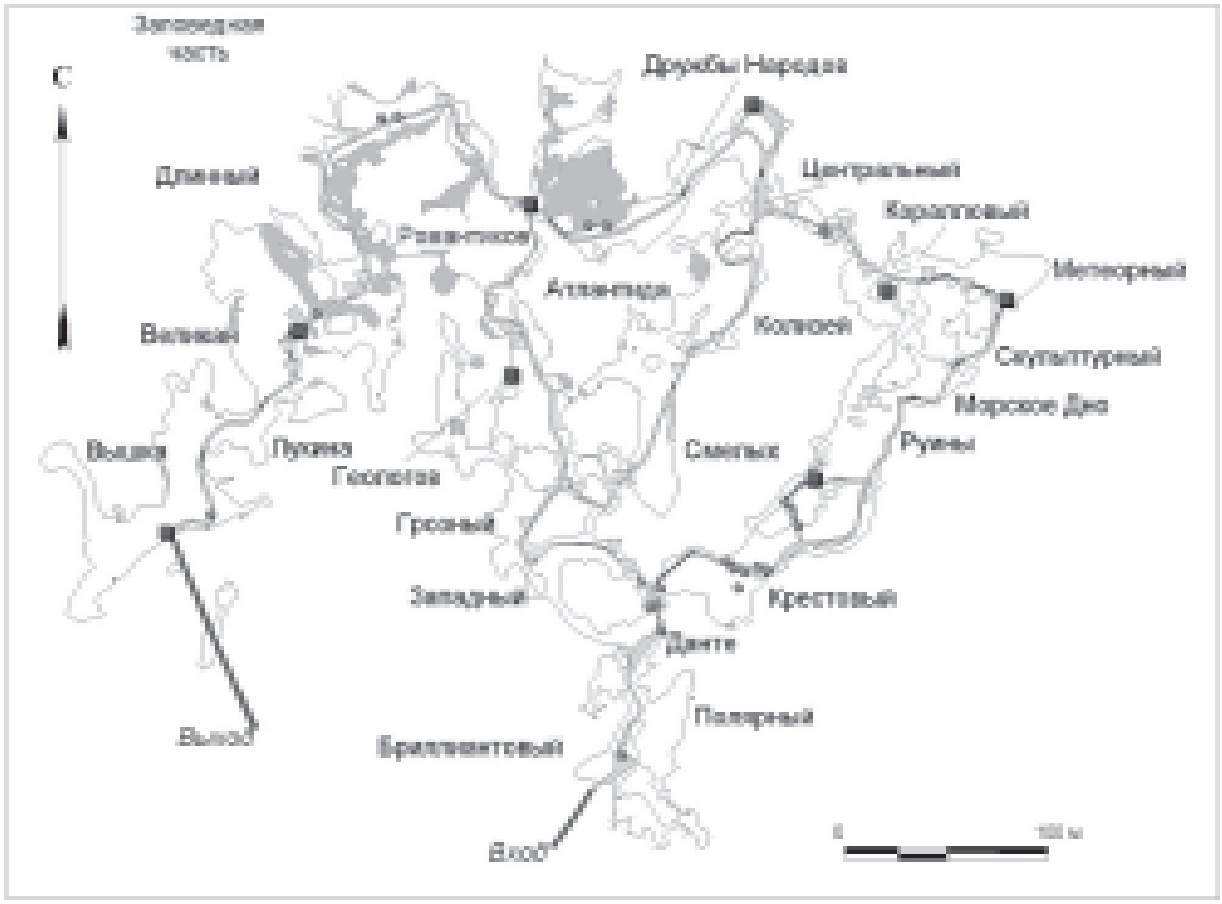


Рис. 1. Схема Кунгурской ледяной пещеры.

Кружочки — искусственные подпорные колонны, треугольники — искусственные подпорные стенки, квадратики — подсобные помещения

том, иллитом в составе песчаника, обнаруженного в толще осадочных пород. Также кварц обнаружен на участках сгущения тектонических трещин, куда он совместно с глинистыми минералами, ангидритом и доломитом привносится из перекрывающих отложений инфильтрационными водами.

Пиролюзит — MnO_2 упоминается в списке минералов Кунгурской пещеры, но конкретного местонахождения, условий и форм образования его не указано [2].

Гетит — α-FeO(OH) упоминается в списке минералов Кунгурской пещеры, но конкретного местонахождения, условий и форм образования его не указано [2].

Карбонаты. Кальцит — $CaCO_3$ для Кунгурской пещеры характерен в виде пленок, образующихся на поверхности почти всех озер. Также кальцит образуется в виде корочек при испарении пленочных растворов на поверхности пористых ангидритов и гипсов. Встречаются и техногенные кальцитовые натеки в виде сталактитов-трубочек, образующихся из цементного раствора подпорных искусственных стенок (рис. 2). Впервые они были обнаружены после ремонта каменной кладки в октябре 1975 г. в гротах Атлантида, Длинный, Романтиков, Хлебниковых. Там, где по искусственным сооружениям стекала вода, уже в ноябре на выступах цемента появились белые трубчатые тонкостенные сталактиты-соломки длиной до 10 см. В ап-

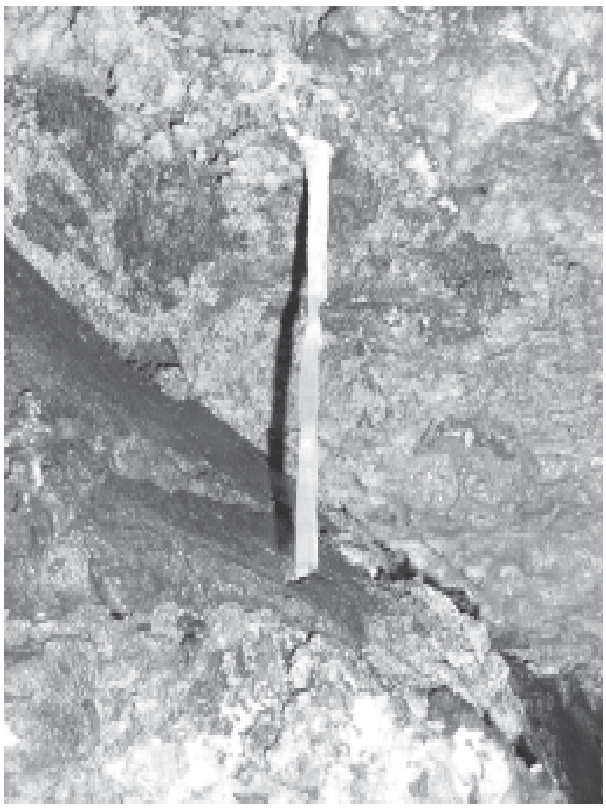


Рис. 2. Техногенный кальцитовый сталактит-трубочка, образующийся из цементного раствора, использующегося при кладке подпорной стенки в переходе из грота Длинный в грот Великан. Фото О. И. Кадебской

реле 1981 г. в проходе Длинный — Великан на стене ограждения обнаружены кальцитовые трубочки длиной 7—10 см и толщиной до 4 мм. Кальцитом же представлены инфлювиальные обломки известняков вышележащих толщ, попавшие в пещеру при обрушении [1]. В ноябре 2005 г. П. Н. Сивинских на дне обмелевшего (высохшего) озера в гроте Длинный обнаружены необычные трубчатые минеральные образования, ранее для пещеры не наблюдавшиеся и не описанные (рис. 3). Эти образования формируют минеральный куст и растут вверх, видимо, за счет питания поровыми растворами, на поверхности разрушенного, частично дезинтегрированного обломка гипсовой породы, покрытого тонким слоем красно-коричневой глины. Отдельные трубочки достигают в высоту 4 см. На кафедре минералогии ПГУ Н. Е. Молоштановой эти образования диагностированы как арагонит. Отобранные нами 5 марта 2006 г. эти же образцы дали типичную для кальцита рентгенограмму с основными отражениями: 3.028 (3.036); 2.488 (2.497); 2.277 (2.287); 2.089 (2.095); 1.924 (1.913); 1.874 (1.877) Е (в скобках приведены данные для эталонного кальцита).

Доломит — $CaMg(CO_3)_2$ является основным минералом подстилающей толщи филипповского горизонта. Также он встречается в составе пленок на поверхности озер вместе с кальцитом и в виде ромбоэдров в карбонатных пелитоморфных осадках с примесью глины.

Сульфаты. Ангидрит — $CaSO_4$ один из минералов исходной толщи горных пород, в которых заложена Кунгурская ледяная пещера. Также встречаются россыпи мощностью до 1 см из отпрепарированных при растворении кристаллов ангидрита, иногда испытавших вторичную перекристаллизацию.

Гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ как и ангидрит является минералом исходной толщи горных пород. Также встречается в виде вторичных образований, к которым относятся такие разновидности гипса как селенит, марьино стекло, игольчатые кристаллы, гипсовые розы и пр.

Рис. 3. Современные трубчатые образования кальцита со дна высохшего озера в гроте Длинный. Фото П. Н. Сивинских

Барит — $BaSO_4$ упоминается в Кунгурской пещере, но конкретного местонахождения, условий образования и форм выделения его не указано [2].

Целестин — $SrSO_4$ обнаружен в кальцитовых секрециях, которые образовались в полостях выщелоченных кавернозных обломков карбонатных пород в результате испарения сульфатных вод, обогащенных стронцием [4].

Тенардит — Na_2SO_4 реально зафиксированная минеральная фаза сезонных минерализаций в виде волокнистых агрегатов игольчатых кристаллов.

Мирабилит — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ предполагаемая фаза, формирующая ежегодно в марте-апреле кристаллические волокнистые образования на стенах грота Полярный. Эти образования при анализе диагностируются как тенардит и считается, что последний образовался при дегидратации мирабилита [3]. 4 марта 2006 г. нами при переходе из грота Колизей в грот Смелых возле туристической тропы на почве с левой стороны обнаружены обломки гипсовой породы с обильными пушистыми новообразованиями с длиной волокон пуха до 15 мм. Эти образцы были герметично упакованы, а в лабораторных условиях подготовлен их препарат с вазелином (во избежании дегидратации) и получена рентгенограмма (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение), соответствующая мирабилиту. Основные линии рентгенограммы: 5.47 (5.49); 3.25 (3.26); 3.183 (3.21); 2.739 (2.743); 2.073 (2.071) Е (в скобках приведены данные для эталонного мирабилита по ASTM, карта 11-647).

Помимо вышеуказанных и описанных минералов различными исследователями в Кунгурской ледяной пещере были установлены следующие фазы: флюорит, плагиоклаз, микроклин, ближе не определенный минерал группы хлорита, а также монтмориллонит, каолинит, палыгорскит, иллит, глауконит, сапонит. В рыхлых осадках грота Заозёрный после промывки установлены следующие минералы: эпидот, гематит, магнетит, ильменит. Таким образом, состав тяжелой фракции рыхлых отложений Кунгурской пещеры соответствует аллювию р. Сылва [2].

В заключении следует отметить, что Кунгурская пещера, вопреки расхожему мнению о простоте её минерального мира, являет собой своеобразную подземную кладовую, углубленные исследования которой принесут еще много новых открытий не только первичных, но и вторичных минералов.

Авторы благодарны Н. В. Лавровой (Лаборатория-стационар Горного института УрО РАН, г. Кунгур) за информационное обеспечение и совместную работу в Кунгурской ледяной пещере, а также П. В. Хворову (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) за оперативное выполнение рентенофазового анализа.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 06-05-64726 и 06-05-6468.

Литература

1. *Горбунова К. А., Максимович Н. Г., Шлыков В. Г.* Минералы инфлювия Кунгурской пещеры // Современные

проблемы геологии Западного Урала: Тез. докл. научн. конф. Пермь, 1995. 139 с.

2. Кунгурская пещера: опыт режимных наблюдений / Под ред. В. Н. Дублянского. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 376 с.

3. *Максимович Н. Г., Молоштанова Н. Е., Назарова У. В., Шлыков В. Г.* Новообразования мирабилита-тенардита в Кунгурской ледяной пещере // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П. Н. Чирвинского: Материалы науч. конф. Пермь: Пермский университет, 1999. С. 47—48.

4. *Молоштанова Н. Е., Шлыков В. Г., Максимович Н. Г.* Новообразование целестина в Ледяной пещере // Кунгурская ледяная пещера. Вып. 1. Пермь: Пермский ун-т., 1995. С. 59—63.

5. *Потапов Д. С., Потапов С. С.* Типы минерализаций Кунгурской ледяной пещеры // Минералогия техногенеза — 2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 48—52.

ДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДВОЙНИКОВ ПЛАГИОКЛАЗА ИЗ ВУЛКАНИТОВ КАМЧАТКИ

Ю. О. Пунин, Т. Г. Сметанникова, К. С. Амелин
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Проблема ростового двойникования до сих пор окончательно не решена. Особенно это касается комплексных двойников [1], уникальными представителями которых являются сростки плагиоклаза типа “манчжурский орех” из современных вулканитов Камчатки [2]. Такие сростки-кристаллолапили обнаруживаются в тефре вулканов Ключевской группы, и встречаются как вкрапленники в мегаплагиофировых лавах [2]. По составу это лабрадоры с содержанием анортитового минала 50—65 %. Субиндивиды сростков имеют огранку {010}, {001}, {201} и уплощены по {010}.

Рост этих образований характеризовался чрезвычайно сложной динамикой. В кристаллах присутствует до четырех зон оплавления с регенерацией более кальциевым материалом (скачок состава на 10 % An!), связанных с периодическими сбросами давления. На грубую зональность наложена очень тонкая осцилляционная автоколебательная зональность [3] с изменением состава соседних зон на 1—2 % An. Плагиоклазы содержат до 3.5 % ортоклазового минала и до 1.2 мас. % Fe_2O_3. Рентгеновские данные показывают, что железо входит в структуру плагиоклаза, поскольку на диаграммах $2\Theta_{204}$ — $2\Theta_{060}$ и d_{001} — d_{010} точки образцов ложатся за пределы полей Ab — An и смещены к полям калиевых полевых шпатов и $KFeSi_3O_8$. Определение суммарного содержания Or + K $FeSi_3O_8$ по смещению пика (201) на порошковых рентгенограммах дает значения, согласующиеся с данными микрозондового анализа. Наблюдаются зональные колебания содержания K и Fe по до ±20—30 % от средних значений. Плагиоклазы относятся к неупорядоченной серии, значение ΔAl, определенные по $\Delta 2\Theta_{131\text{-}131}$ варьирует от 0.00 до 0.10, что соответствует высоким температурам кристаллизации (~1200° по [2]). Именно с высокими температурами обычно связывается повышенное содержание структурного железа [4], хотя дело здесь скорее в большой скорости кристаллизации в условиях высоких пересыщений. Показателем пересыщения по [5] может служить степень уплощения кристаллов плагиоклаза. Для двойниковых сростков лабрадора из трех локализаций (Толбачик, тефра (1); кратеры Апокончич, лава (2) и Воротник, тефра (3) Ключевской сопки) степень уплощения в ряду 1–2–3 меняется как 12–8–4. Это говорит о падении пересыщения в рассматриваемом ряду, что подтверждается и ослаблением осцилляционной зональности. При этом во всех случаях анизометричность, а значит и уровень пересыщения весьма высоки.

Сложная динамика кристаллизации плагиоклаза на фоне высоких пересыщений приводит к возникновению комплексных двойников минимум по шести разным законам. Феноменологически процесс их образования рассмотрен в [6]. Показано, что последовательное размножение субиндивидов всего по трем законам (альбитовый, карлсбадский, бавенский) приводит к неограниченному нарастанию числа непараллельных субиндивидов в сростке (т. н. “лавинное двойникование”). В результате должны возникать образования, внешне похожие на сферолиты. Однако схема “лавинного” двойникования нуждается в обосновании с точки зрения причины и механизма ее реализации. Изучение морфологии и анатомии сростков на разных стадиях их развития (от простейшей альбит-карлсбадской триады до сложных шарообразных образований, дополнительно сдвойникованных по бавенскому, двум призматическим и периклиновому законам) показало наличие двойниковых субиндивидов двух генетических типов — деформационных и ростовых. Деформационные двойники по альбитовому и периклиновому законам являются постгенетическими, что доказывается их взаимоотношениями с ростовой зональностью. Увеличение их концентрации к периферическим участкам сростков предполагает образование вследствие термического удара при выбросе кристаллолапиллей. Это подтверждается отсутствием подобных двойников в мегакристаллах лав. Расчет термических напряжений дает значения порядка 10^8—10^9 н/м. Этого более чем достаточно для механического двойникования .

Ростовые двойники, формирующие основную

структуру сростков, образуются по всем перечисленным выше законам, исключая периклиновый. При этом бавенские и призматические субиндивиды имеют более низкую частоту встречаемости, чем субиндивиды альбит-карлсбадских триад. Лапилли и мегакристаллы полисинтетически сдвойникованной триады распространены представляют собой первую стадию процесса. Границы субиндивидов частично когерентные, частично индукционные, декорированные включениями стекла. Отсюда следует, что субиндивиды возникали как деформационные ламели, а затем происходила их ростовая автономизация. Процесс образования новых субиндивидов по тем же законам продолжался на протяжении всего времени роста триады и развития на ее основе комплексного сростка. Деформационное зарождение субиндивидов инициировалось межзональными напряжениями гетерометрии, достигавшими по расчетам (из вариаций состава и п. э. я.) 200—600 Мн/м^2.

На второй стадии развития сростка в приповерхностных участках зарождаются двойниковые субиндивиды по бавенскому и призматическому законам. Их деформационное происхождение доказывают как отсутствие на кристаллах граней, соответствующих плоскостям срастания двойников (021), (110), (130), так и участки когерентных границ по таким плоскостям. Высокая анизотропия скоростей роста кристаллов и благоприятная разориентировка субиндивидов приводят к их очень быстрой ростовой автономизации. В процессе разрастания происходит деформационно-ростовое двойникование этих субиндивидов по законам альбит-карлебадской триады, и далее — зарождение на них бавенских и призматических субиндивидов следующего порядка. Процесс, таким образом, следует динамике разветвленной цепной реакции. Автодеформационное зарождение субиндивидов управляется напряжениями гетерометрии, т.е. степенью неоднородности состава, а их ростовая автономизация — анизотропией скоростей роста. Поскольку обе характеристики увеличиваются с пересыщением, то сложность двойниковых сростков возрастает в ряду локализаций 3–2–1 симбатно с величиной пересыщения. С усложнением сростка резко увеличивается поток вещества на его поверхность, что приводит к возрастанию производства энтропии. Таким образом, морфологический переход “монокристалл — комплексный двойник” при возрастании степени отклонения от равновесия есть результат динамического отбора устойчивых структур на основе принципа максимума производства энтропии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 05-05-64289.

Литература

1. *Варданянц Л. А.* Триадная теория двойниковых образований минералов. Ереван: Изд. АН Армянской ССР, 1950. 108 с.

2. *Волынец О. Н., Колосков А. В.* Плагиоклазы четвертичных эффузивов и малоглубинных интрузивов Камчатки. Новосибирск: “Наука”, 1976. 136 с.

3. *Ortoleva P. J.* Geochemical Self-Organization. NY, 1994. 412 с.

4. *Smith J. V.* Some chemical properties of feldspars // Feldspar mineralogy. Rev. Miner. V. 2. Chelsea, 1983. p. 281—296.

5. *Muncill G. E., Lasaga A. C.* Crystal — growth kinetics of plagioclase in igneous systems // Amer. Miner. 1987. V. 73. p. 982—992.

6. *Макагонов Е. П.* Симметрия сростков минеральных индивидов. М.: Наука, 1991. 196 с.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ В УРОЛИТАХ

В. И. Ракин, В. И. Каткова, Б. А. Макеев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Оксалаты кальция относятся к наиболее распространенным биоминералам и образуются, в частности, при патологиях разных органов человека. Из восьми известных по литературе кристаллических разновидностей оксалатов кальция биоминералами являются два: моногидрат (уэввеллит) и дигидрат (уэдделлит). Среди уролитов на их долю приходится от 60 до 70% всех камней [1]. В работе [1] было выделено три основных типа уролитов оксалатного состава: сферолитовые, кристаллические и смешанные. Камни сферолито-зонального строения, согласно рентгенодифракционным данным состоят из моногидрата оксалата кальция. Рефлексы на дифрактограммах кристаллических агрегатов часто указывают на присутствие, как дигидрата, так и моногидрата, и редко только дигидрата оксалата кальция. Хотя кристаллы уэввеллита и уэдделлита в шлифах и по внешним признакам различаются, результаты морфологического анализа образцов уролитов не всегда совпадают с рентгенодифракционными. Несоответствия, по нашему мнению, связаны с процессами трансформации дигидрата и моногидрата оксалатов кальция и образованием пседоморфоз.

Недавно нами было установлено [2], что в неравновесных условиях при скоростях реакций порядка 10^{-4} моль/(л·с) в широком диапазоне pH раствора (от 2 до 8) без примеси органики, кристаллизуется в первую очередь дигидрат оксалата кальция. Однако, он, находясь в том же растворе, в течение нескольких часов (в кислых средах) трансформируется в моногидрат. В нейтральных и слабощелочных растворах преобразования в моногидрат происходят в основной массе осадка за месяц. Быстрая трансформация приводит к малым размерам кристаллов — 1—2 мкм в

длину. При скоростях реакций осаждения оксалата порядка 10^{-6} моль/(л·с) в кислых и нейтральных неорганических средах кристаллизуется только моногидрат в виде монокристаллов и расщепленных сростков с размерами индивидов от 50 мкм до нескольких миллиметров, в зависимости от длительности синтеза и который остается стабильным.

Аналогичные процессы, вероятно, происходят и в живом организме, однако ситуация усложняется многокомпонентным и высокомолекулярным составом биологической жидкости. Явные признаки трансформационных процессов дигидрата в моногидрат обнаруживаются в уролитах кристаллического строения. Часто в теле дипирамидальных кристаллов, по внешним гониометрическим признакам — дигидрата оксалата кальция, обнаруживаются ограненные зерна моногидрата. Важно, что этот процесс начинается в центральной части кристалла дигидрата оксалата кальция. Нами был проведен морфологический анализ хорошо ограненных зерен кристаллов моногидрата размерами от 50 до 150 мкм, извлеченных из футляровидных дипирамидальных кристаллов дигидрата оксалата кальция. Кроме обычных равновесных простых форм моногидрата оксалата кальция: {100}, {021}, {010}, $\{12\bar{1}\}$, на кристаллах установлено наличие граней $\{21\bar{4}\}$, {130}, $\{10\bar{1}\}$, $\{16\bar{3}\}$ и макроступеней с участками плоских поверхностей $\{11\bar{1}\}$, которые при искусственном синтезе в неорганических системах ранее не наблюдались. Кроме того, на кристаллических зернах встречаются участки расщепления с образованием в трещинах граней $\{13\bar{4}\}$. Ребра между смежными гранями (021) и $(0\bar{2}1)$, а также $(\bar{1}21)$ и $(\bar{1}\bar{2}1)$ на зернах бывают сглажены, и на них формируется занозистый рельеф, и наблюдаются макроступени. Идиоморфному развитию индивидов моногидрата внутри кристалла дигидрата отсутствию индукционных поверхностей между зернами способствует выигрыш в объеме в процессе трансформации, поскольку плотности их различаются существенно (2.23 и 1.94 г/см^3). Указанные признаки свидетельствуют от активном росте кристаллов моногидрата оксалата кальция, размещающихся в теле первичного кристалла дигидрата оксалата кальция. Вероятно, формирование необычных кристаллографических граней, а также занозистого рельефа на поверхностях кристалла, субпараллельных плоским сеткам {001} и $\{10\bar{1}\}$, связано с адсорбцией органических компонентов на поверхностях кристалла моногидрата оксалата кальция и их ингибирующем воздействии на кинетику роста указанных неравновесных граней. Важно отметить, что рост первичных дипирамидальных кристаллов дигидрата оксалата кальция также происходит под влиянием органических примесей, о чем свидетельствуют два разных габитуса кристаллов дигидрата: комбинации пирамиды {101} с призмой {100} и пирамид {111} или {112} с призмой {110}.

Мы допускаем, что при некоторых условиях возможны процессы обратной трансформации моногидрата в дигидрат оксалата кальция, однако пока такие явления нами не наблюдались.

Исследования выполнялись в рамках программ фундаментальных исследований Президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы" и "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", также поддержаны грантом Президента Российской Федерации НШ.2250.2003.5.

Литература

1. *Каткова В. И.* Мочевые камни. Сыктывкар, изд. Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.

2. *Ракин В. И., Каткова В. И., Макеев Б. А.* Неравновесная кристаллизация оксалата кальция в водном растворе // Вестник Ин-та геологии, 2005. № 11. С. 5—9.

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ РАСТУЩИМ КРИСТАЛЛОМ КАК МЕРА НЕРАВНОВЕСНОСТИ В КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСЕ

В. И. Ракин
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Известно, что рост кристаллов представляет собой неравновесный процесс. Отклонение от термодинамического равновесия, выраженное в форме разности химических потенциалов называют обычно движущей силой роста кристалла. Однако только на основе равновесных термодинамических представлений нельзя связать функционально разность химических потенциалов и например, массовую скорость роста кристалла. Эта задача решается в рамках кинетических теорий роста кристаллов. Получается, что понятие "степени отклонения от равновесия", выраженное вполне точно и строго в рамках термодинамики к росту кристаллов как к кинетическому процессу, результатом которого является масса закристаллизовавшегося вещества, может быть применимо только условно. На практике специально подбираются условия, обеспечивающие технологически значимую скорость роста кристалла при определенной степени отклонения от равновесия, для обозначения которой принято пользоваться теми же термодинамическими величинами — пересыщением Δn или переохлаждением ΔT. В практике роста кристаллов часто бывают ситуации, когда, находясь в неравновесных условиях, грани кристалла практически не растут. Таким образом, создается определенный парадокс: химический потенциал — вполне измеряемая, количественная величина, а "степень отклонения от равновесия" в сознании многих экспериментаторов носит устойчивый качественный оттенок.

Противоречие можно снять, если воспользоваться для определения "степени неравновесности" заведомо неравновесного процесса, обладающего кинетическими характеристиками, величиной удельного производства энтропии. Эта величина, рассчитанная на единицу объема системы, измеряемая в Дж·К$^{-1}$·с$^{-1}$·л$^{-1}$, является вполне определяемой в кристаллогенезисе и для других физико-химических систем. Значения производства энтропии можно сравнивать для разных систем и делать заключения об их неравновесности, включая в рассмотрение не только термодинамическую степень отклонения от равновесия ("термодинамическую силу") но и кинетику неравновесного процесса ("термодинамический поток").

В качестве примера такого расчета рассмотрим открытую систему, включающую поверхность кристалла, площадью S_0 с бесконечно тонким слоем кристаллического вещества и раствор в пограничном слое толщиной δ. Обычно, для измерения кинетики роста кристаллов добиваются выхода на стационарный режим, когда скорость роста стабилизируется. При росте кристалла с постоянной скоростью будем перемещать границы выделенной системы вместе с поверхностью растущего кристалла и постоянным количеством растворителя со скоростью роста вглубь раствора. Будем считать градиент концентрации в пределах выделенного пограничного слоя постоянным. Таким образом, с одной стороны в открытую систему поступает поток растворенного вещества J_D, а с другой выходит равный ему поток кристаллического вещества J_C. Пусть описываемая система находится в изотермических условиях, и термический эффект от кристаллизации незначителен.

Стационарное состояние открытой системы предполагает сохранение ее энтропии. Производство энтропии внутри системы должно компенсироваться отрицательным потоком энтропии. Производство энтропии в такой системе обусловлено диффузией вещества к растущей поверхности кристалла и процессом роста как химической реакцией

$$\frac{d_i S}{dt} = P_D + P_G = -\int_V \frac{J_D}{T}\mu'_s dV + \int_{S_0} \frac{A}{T}\upsilon dS',$$

где, первое слагаемое определяет вклад диффузии в производство энтропии в объеме системы, второе — вклад процесса роста кристалла, $\upsilon = \frac{1}{S_0}\frac{d\xi}{dt}$ — скорость "поверхностной реакции", $A = (\mu_{sc} - \mu_c)$ — химическое сродство "поверхностной реакции", μ'_s — градиент химического потенциала в растворе.

Расчет показывает, что при небольших изменениях активностей растворенного вещества в пределах пограничного слоя, и при уменьшении концентрации раствора до состояния равновесия с кристаллом, производство энтропии поверхностью кристалла контактирующей с пограничным слоем единичного объема будет определяться простым выражением

$$P' = \frac{1}{S_0\delta}\frac{d_i S}{dt} = \frac{DR}{\delta^2}\left[\frac{\Delta n_\delta^2}{n_{sc}} + \frac{\Delta n \Delta n_\delta}{n_{s0}}\right],$$

где Δn_δ — перепад молярных концентраций в пограничном слое, Δn — абсолютное пересыщение, выраженное в единицах молярной концентрации, n_{sc} — концентрация на поверхности растущего кристалла, n_{s0} — концентрация насыщения раствора при данной температуре, D — коэффициент диффузии вещества в растворе, R — газовая постоянная. Полученное выражение описывает стационарный, так называемый смешанный диффузионно-кинетический режим роста.

Учитывая то, что в рассматриваемую систему включен не весь пограничный слой, а только его линейный участок, результаты расчета производства энтропии будут незначительно занижены. Тем не ме-

нее, численные значения удельного производства энтропии поверхностью растущего кристалла в стационарном состоянии контактирующего с 1 литром пограничного слоя в единицах Дж·К$^{-1}$·с$^{-1}$·л$^{-1}$ можно сравнивать с таковыми из разных экспериментов.

Например, на основе экспериментальных данных по росту граней октаэдра кристалла квасцов в стационарном режиме [1], рассчитано производство энтропии с ростом пересыщения. В частности при температуре 20 °С и абсолютном пересыщении $2\cdot10^{-5}$ моль/л, удельное производство энтропии составляет $2\cdot10^{-8}$ Дж/(К·с·л). Для сравнения в режиме стационарной диффузии вещества в растворе при градиенте концентрации 1 моль/(л·см) производство энтропии достигает значения $1.2\cdot10^{-4}$ Дж/(К·с·л).

Согласно теореме Пригожина [2] в стационарном состоянии в линейном режиме открытая система достигает минимума в производстве энтропии. Поэтому значение производства энтропии в стационарном состоянии можно считать степенью неравновесности открытой системы. Даже если реализуется так называемый термодинамический нелинейный режим и в открытой системе формируется диссипативная структура, тем не менее, производство энтропии в стационарных состояниях принимает вполне определенные значения, коррелирующее, например, с пространственным периодом сформировавшейся структуры. Нами для структуры Тьюринга в распределенной четырехкомпонентной химической системе получена зависимость удельного производства энтропии в стационарном состоянии от числа стоячих волн, образующихся в объеме реактора.

Таким образом, удельное производство энтропии открытой системой можно принять в качестве меры неравновесности и пользуясь такой “абсолютной” шкалой можно сравнивать между собой физико-химические процессы разной природы.

Исследования выполнялись в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, также поддержаны грантом Президента Российской Федерации НШ.2250.2003.5.

Литература

1. *Ракин В. И.* Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе. Екатеринбург, УрО РАН, 2003. 370 с.

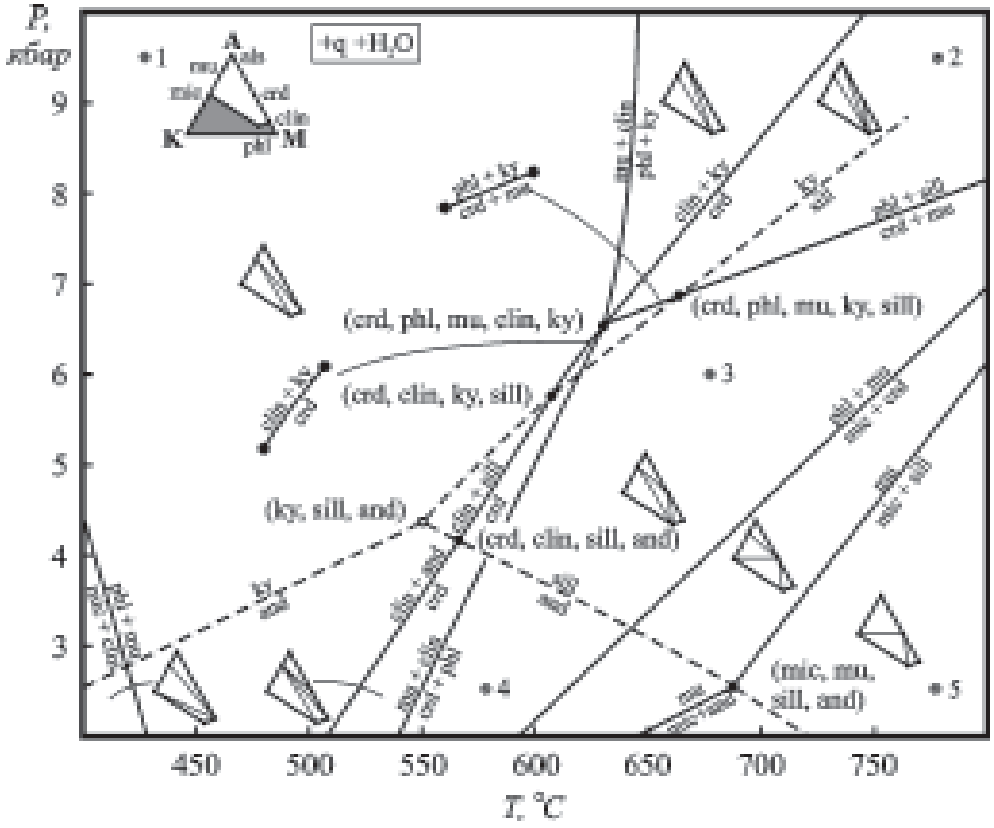
2. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / М.: Мир, 2002. 461 с.

ДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЦИОНАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ НА РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ОРГАНИЗАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Е. В. Рахов
Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Современные методы термодинамического моделирования позволяют детально отслеживать реакцию минерального вещества на изменение внешних условий, прежде всего — Т и Р. Из расчетов равновесий метаморфических систем следует очевидный вывод о существовании трех уровней организации вещества, на которых проявляется эта реакция. Первый уровень — уровень метаморфических фаций. В роли механизма “уравновешивания” вещества с внешними условиями здесь выступает смена минеральных парагенезисов. Второй уровень — уровень минеральных ассоциаций, в пределах которого вещество подстраивается под энергетические требования системы посредством изменения количественных соотношений фаз. Наконец, третий уровень — молекулярный, где соответствие достигается путем изменения составов фаз, т.е. через твердые растворы.

Посредником, обеспечивающим существование взаимосвязи “вещество-энергия” в рассматриваемых системах, выступает химическая связь. В качестве звена, обеспечивающего связь термодинамических зависимостей и констант с численными параметрами химической связи, мы использовали величину удельной массовой энергии атомизации E_m (кДж/г) [1]. Для выяснения природы факторов, обусловливающих действие механизмов первого уровня, с помощью программы Thermocalc v3.25 [3] произведен расчет PT-проекции модельной системы KMASH (метапелиты), не содержащей твердые растворы, с последующими вычислениями количественных соотношений фаз равновесных ассоциаций дивариантных полей (ПК “Селектор” [2]) и замерами E_m в соответствующих точках (рисунок). Расчеты показали, что для любых PT-условий энергонасыщенность минерального вещества остается практически неизменной и составляет около 30 кДж/г (таблица). Это значение практически не меняется с изменением давления и температуры, т. е. E_m не зависит от них. Как выяснилось в ходе подобных вычислений применительно к минеральным парагенезисам метабазитов, ультрамафитов и других пород, этот параметр оказывается независимым и от состава субстрата. Порода произвольного состава и генезиса, оказываясь в условиях какой любой фации метаморфизма, демонстрирует уро-



PT-проекция общей фазовой диаграммы системы KMASH

Средние значения E_m (кДж/г) в ассоциациях системы KMASH

№ точки	T, °C	P, бар	Содержание минералов в ассоциации, мас. %	E_m
1	427	9500	clin – 15.61; ky – 10.64; mu – 23.71; q – 50.04	30.49
2	777	9500	phl – 20.07; ky – 23.50; mu – 5.16; q – 51.36	29.94
3	677	6000	phl – 4.98; crd – 31.53; mu – 19.47; q – 44.02	30.02
4	577	2500	phl – 4.98; crd – 31.47; mu – 19.44; q – 44.11	30.04
5	777	2500	crd – 42.46; mic – 17.10; q – 38.31; sill – 2.13	29.87

Примечание. Clin — клинохлор, ky — кианит, mu — мусковит, q — кварц, phl — флогопит, crd — кордиерит, mic — микроклин, sill — силлиманит.

вень суммарной энергии химических связей, отвечающий примерно 30 кДж/г.

Стремление метаморфических систем к соответствию указанной величине прослеживается и при анализе механизмов второго и третьего уровней. В пределах одного парагенезиса с изменением внешних условий количественные соотношения фаз и составы сосуществующих минералов меняются так, что энергонасыщенность ассоциации остается неизменной и соответствует указанному значению. Все сказанное говорит о том, что первопричиной закономерных преобразований минеральных ассоциаций под действием внешних факторов является необходимость оптимального распределения фиксированного количества энергии, приходящегося на единицу массы вещества.

Литература

1. *Зуев В. В.* Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли. СПб: Наука, 1995. 128 с.

2. *Карпов И. К., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Кулик Д. А.* Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика, 1995, № 36. С. 3—21.

3. *Powell, R., Holland, T. and Worley, B.* Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // Journal of Metamorphic Geology, 1998, 16. P. 577—588.

СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ, ТОПОМИНЕРАЛОГИЯ, ИЗОМОРФИЗМ И ЭПИТАКСИЯ (НА ПРИМЕРЕ УРАНОВЫХ СЛЮДОК)

Г. А. Сидоренко
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Структурные типоморфные особенности того или иного минерала отражают условия его образования. Изменение условий дальнейшего существования ведет к структурным преобразованиям или разрушению минерала. Структурный типоморфизм в "чистом виде" иллюстрирует касситерит SnO_2, соотношение метрик тетрагональной элементарной ячейки, с/а которого является функцией pH среды и температуры образования. Проявлением структурного типоморфизма является формирование рядов твердых растворов замещений, влияющих на симметрию и метрики структуры минералов, образование минеральных фаз — с нарушенной стехиометрией, четко проявленных в группах пирротина FeS_x и сложных окислов кристаллохимической гр. пирохлора $A_{2-x}B_2O_6(OH, F)$, формирование полиморфов (рутил, анатаз, брукит) и политипов.

Изменение структурных характеристик как симметрийных, так и метрических, характеристик структурного типа могут быть связаны с типом одного из видообразующих катионов. Последнее положение хорошо иллюстрирует кристаллохимическая группа урановых слюдок с общей формулой $A(UO_2)_2(BO_4)_2{\cdot}nH_2O$, где A — одно и двувалентные катионы Na, Ca, Ba, Sr, Mn, Fe^{2+}, Cu, Zn, Mg, Al, BO^-_4 (PO_4, AsO_4), n=6—40H_2O.

Принятая для слюдок идеализированная модель структуры урановой слюдки предложена в 1938 г. Байнтема: прочные уранил-анионные слои (щиты) $[UO_2(BO_4)]^{1-}$ связываются в 3-х мерный каркас межслоевым катионом A и молекулами воды. Как уранил-анионный слой, так и элементарная ячейка слюдки по Байнтема тетрагональны. Количество молекул воды "n" вполне дискретно: либо 10—12 H_2O на формульную единицу полной гидратной формы слюдки, либо 6—8 H_2O — для метаформы (в случае, когда роль A играет Al гидратация может достигать 20 H_2O).

Изменение содержания воды ведет к политипному превращению, выражающемуся не просто в сближении, но и сдвигу друг относительно друга слоев как "главных строительных единиц" в урановых слюдках. По мере расширения числа членов этой группы минералов выясняется структурная роль межслоевого катиона, тип которого является индикатором условий образования слюдки: так одновалентный натрий занимает в "межслое" положение одной из молекул воды. И это изменяет даже свойства слюдки: Na-метаотенит более устойчив к нагреванию и механическим воздействиям, чем его Ca-аналог — наиболее распространенная урановая слюдка — метаотенит. Более мелкий Mg^{2+} не в состоянии удержать порядок в упаковке слоев, как в фосфатной, так и арсенатной слюдке (салеит-новачекит) — сохраняется "порядок" в уранил-анионном слоев, нарушен 3-х мерный порядок в упаковке этих слоев. Трехвалентный Al способен не только сохранить порядок в 3-х мерной кладке слоев, но и исказить сам слой, снизив симметрию структуры минерала до моноклинной сингонии, оставляя за ней общий слюдковый тип, изменяя лишь топологию структуры. Приведенные структурные изменения ярко проявляют себя на порошковых дифракционных картинах, которые в совокупности с метриками элементарной ячейки позволяют оценить и степень гидратированности и, что существенно важнее, тип межслоевого катиона, а это уже является типоморфным признаком, определяя и условия минералообразования и геохимию провинции. Вместе с этим обнаруживаются процессы изменения среды, что ведет к метасоматическому преобразованию слюдки, при котором идет замещение межслоевых катионов. Необходимо отметить, что эти замещения не ведут к формированию твердых растворов смешанного катионного состава, а образуют эпитаксиальные срастания двух разных по катионному составу слюдок. Изоморфизм в урановых слюдках проявляется лишь в анионной части, проявляясь в непрерывных рядах от фосфата до арсената.

Урановые слюдки в ряде случаев являются индикаторами характера метасоматических процессов, которые не были геологами обнаружены за отсутствием явных проявлений, но которые свидетельствуют, например, недавно установленная новая аммонийная урановая слюдка, описанная и утвержденная под названием урамарсит. Этот далеко не единичный пример позволяет говорить о значимости кристаллохимических исследований и для практической геологии.

Литература

Beintema J. On the composition and the crystallography et autunite and metaautunite // J. Rec. Trav. Chim. Pase-Bas of Belguque. 1938, v. 57, p. 155—175.

УПОРЯДОЧЕННАЯ КОМБИНАТОРИКА В ПРИРОДЕ

Н. Л. Смирнова
Московский государственный университет

Наука системология (основоположник А. А. Богданов) изучает всеобщие законы самоорганизации всех систем. Упорядоченная комбинаторика — один из таких законов.

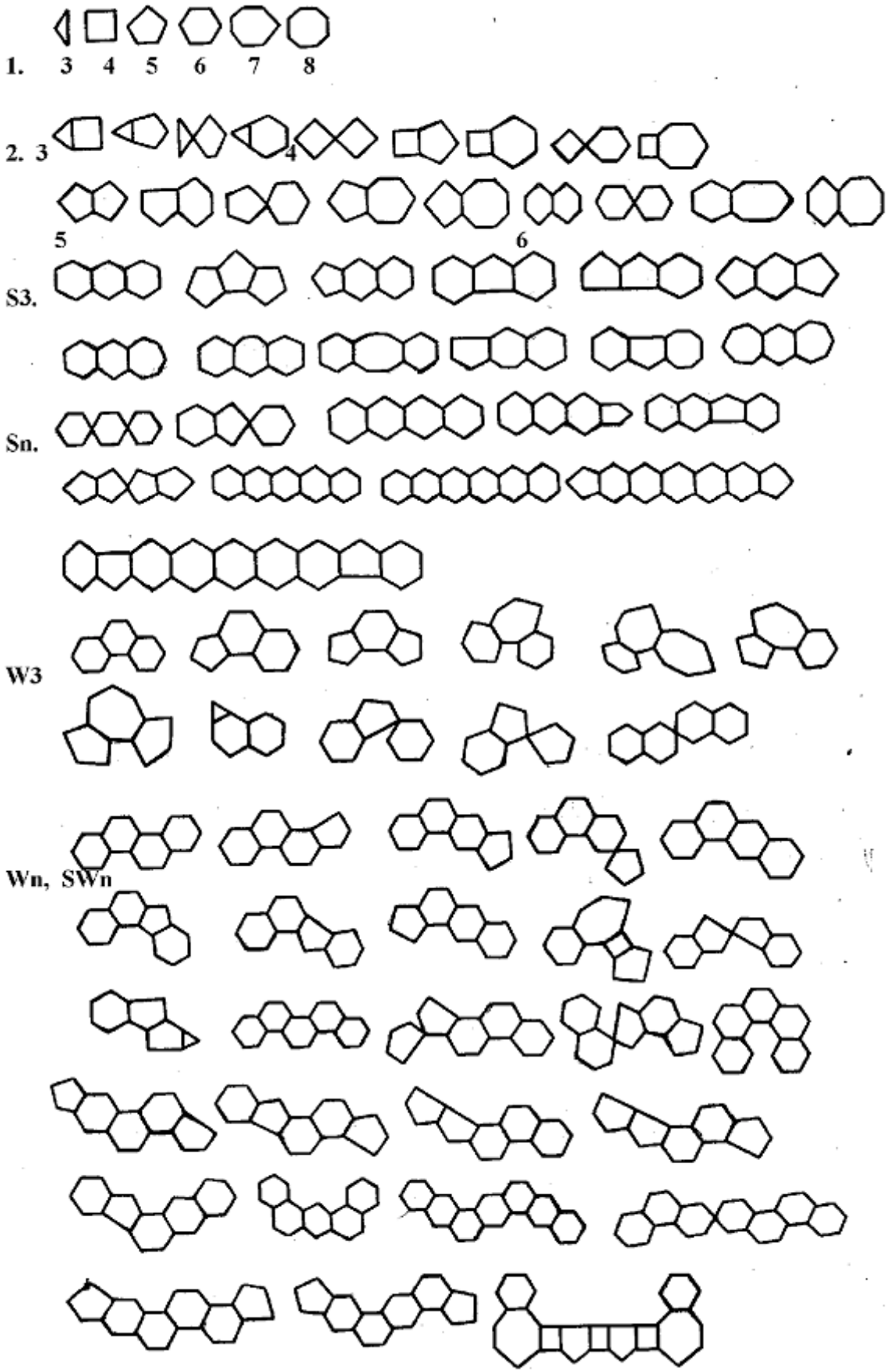
Рассмотрим систему остовов плоских и гофрированных полициклов (ПЦ), выделенных в структурах органических молекул и неорганических соединений. ПЦ состоят из многоугольников (n-гоны, петли, циклы, окна). Модели ПЦ без учета деталей (длин и формы ребер) называют топологическими. Нами выделено 140 ПЦ. Из них 84 — линейные и 56 — центральные. Набор n разных n-гонов ПЦ (к-формула) называем качественным составом. Под количественным составом понимаем отношение чисел одинаковых многоугольников. Количественные формулы помещаем в уголковые скобки. Качественно-количественной формуле (кк-формула), например |56| <12> соответствует ПЦ состоящий из 5-гонов и 6-гонов, причем из одного 5-гона и двух 6-гонов. Если кк-формулы различны, то и ПЦ различны. Если кк-формулы одинаковы, то ПЦ — полиморфы, отличающиеся топологией. Приводим список 23 к-формул, 69 кк-формул 140 ПЦ. На первом месте для каждой к-формулы указываем число кк-формул/число ПЦ. В круглых скобках — числа ПЦ-полиморфов линейных, центральных (c), линейных и центральных (lc). Дополнительно приведены гранные формулы объемных полостей — топологических полиэдров (пустот, пор-клеток, пор-полостей, пор-каналов из [1]). Эти формулы обозначаем звездочкой, и приводим название минерала. Обозначение 2/2 говорит о принадлежности n-гонов двум объемным ПЦ. Вводим формулу объемного ПЦ адамантана, существующего латентно в алмазе.

|**3**| <1 (1)>, |**4**| <1 (1), 2 (1)>, |**5**| <1 (1), 2 (1), 3 (1), 4 (1)>, |**6**| <1 (1), 2 (2), 3 (lc 4), 4 (lc 8, 4 адамантан), 5 (lc 9), 6 (lc 3), 7 (lc 4), 8 (c 2), 9 (c 1)>, |**7**| <1 (1)>, |8| <1 (1), 6* родезит>, |**34**| <11 (1), 42* голландит, 86* тетраэдрит>, |**35**| <11 (2)>, |**36**| <11 (1), 12(1)>, |**38**|* <.16.2/2* пора голландита>, |**45**| <11 (1)>, |**46**| <11 (2), 22 (c 1), 2.10 (c 1), 68* содалит>, |**47**| <11 (1)>, |**56**| <11(2), 12 (lc 7), 21 (lc 4), 13 (lc 13), 31 (c 1), 14 (lc 5), 15 (c 2), 16 (c 1), 22 (lc 2), 23 (lc 9), 32 (lc 2), 24 (lc 3), 25(1), 26 (c 2), 27 (1), 28 (c 1), 34 (c 1), 35 (c 1), 44 (c 1), 48 (c 1), 54 (c 1)>, |**57**| <11 (1), 21 (1)>, |**58**| <11 (1), 41 (c 1)>, |**67**| <11 (1). 21 (3), 12 (2), 31 (c 1)>, |**68**| <11 (1), 21 (1), 43* ловозерит>, |**69**| <31 (c 1)>, |**356**| <121 (1)>, |**567**| <111 (2), 121 (c 1), 131 (c 1)>, |**568**| <111 (1), 241 (c 1)>, |**456**| <221 (c 1), 228 (c 1)>, |**46.12**|* <.18.4.4* фожазит>, |**4567**| <1111 (1), 3222 (1)>, |**3468**|* <4262/2* лабунцовит>.

Рассмотрим уникальность (Ук) 23 к-формул как отношение числа их кк-формул к числу соответствующих им ПЦ. К-формулам соотвествуют одинаковые отношения, например, отношение 1/1 имеют 8 к-формул. Однако большинство таких отношений единственны. Приводим 8 полученных отношений. На первом месте ставим число к-формул, на последнем приводим эти к-формулы, в середине указываем отношения и Ук. **8** — 1/1=1 — |3, 7, 8, 34, 45, 47, 69, 356|; **8** — 2/2=1 — |4, 36, 57, 58, 68, 456, 568, 4567|; **1** — 4/4=1 — |5|; **2** — 3/4=0.75 — |46, 567|; **1** — 1/2=0.5 — |35|; **1** — 4/7=0.57 — |67|; **1** — 9/33=0.272 — |6|; **1** — 21/62=0.338 — |56|. Средняя уникальность для Ук менее 0,5 равна 30/95 = 0.316, а для Ук равного 0.5 и более — 15/20 = 0.75, тогда как для всех Ук она равна 69/140 = 0.493.

Рассмотрим полиморфизм ПЦ. Из 140 ПЦ не имеют полиморфов 46, причем им соответствует 22 кк-формулы из 69. Остальные ПЦ имеют от 2 до 13 полиморфов. Приводим их формулы. Числа полиморфов 1-5, 7, 8, 9, 13 указываем на первом месте. Они приходятся на 39 к-формул, 69 кк-формул и 140 ПЦ. Отношение трех последних чисел (в общем случае 39/69/140) для каждого числа полиморфов стоит на втором месте. Значения отношений (в общем случае 39/140 = 0.279 и 69/140 = 0.493) находится на третьем и четвертом месте. Эти значения называем уникальностью (У) к-формул и кк=формул (Ук и Укк) полиморфов. **1 — 22/46/46** — 0.478, 1 — |3| <1>, |4| <1, 2>, |5| <1, 2, 3, 4>, |6| <1, 9>, |7| <1>, |8| <1>, |34| <11>, |36| <11, 12>, |45| <11>, |46| <22, 2.10>, |47| <11>, |56| <31, 16, 25, 27, 28, 34, 35, 44, 48, 54>, |57| <11, 21>, |58| <11, 41>, |67| <11, 31>, |68| <11, 21>, |69| <31>, |356| <121>, |567| <121, 131>, |568| <111, 241>, |456| <221, 228>, |4567| <1111, 3222>; **2 — 6/11/22 —** 0.273, 0,5 — |6| <2, 8>, |35| <11>, |46| <11>, |56| <11, 15, 22, 32, 26>, |67| <12>, |567| <111>; **3 — 3/3/9 —** 0.333, 0.333 — |6| <6>, |56| <24>, |67| <21>; **4 — 2/3/12 —** 0,167, 0,25 — |6| <3, 7>, |56| <21>; **5 — 1/1/5 —** 0.2, 0.2 — |56| <14>; **7 — 1/1/7 —** 0.142, 0.142 — |56| <12>; **8 — 1/1/8 —** 0.125, 0.125 — |6| <4>; **9 — 2/2/18 —** 0.111, 0.111 — |6| <5>, |56| <23>; **13 — 1/1/13** — 0.078, 0.078 — |56| <13>. Значения Ук и Укк практически равны при 3 и более полиморфах, а при 1 и 2 — значения Ук и Укк различаются почти в 2 раза.

Линейные ПЦ (рисунок) — прямые (П, S), волнистые (В, W), смешанные (ПВ, SW) обозначаем формулами: **a** <1 |3, 4, 5, 6, 7, 8|, 2 |4, 5, 6|, 3 |5 П=В, 6 П, В|, 4 |5 П, 6 П, В, ПВ|, 5 |6 П, В, ПВ|, 6 |6 П|, 7 |6 В, ПВ|>; **ab** <11 |34, 35, 36, 45, 46, 47, 56, 57, 58, 67, 68|, 12 |36 В, 56 П, В, 65 П, В, 67 В|, 13 |56 П, В, ПВ|, 23 |56 В, ПВ|>; **aba** <111 |565 П, В, 656 П, В, 575 В, 676 П, В, 767 П, 686 П|, 121 |656 В|, 112 |656 П, ПВ|, 131 |565 ПВ|, 113 |656 ПВ|, 141 |565 ПВ|, 151 |565 П|, 122 |565 ПВ|>; **abab** <1112 |5656 ПВ|, 1121 |6565 ПВ|>; **ababa** <11511 |65656 П|>; **abc** <111 |576 П, В, 658 П|, 121 |356 В|>; **abcd** <1111 |6745 ПВ|>; **abcdcdcba** <111111111 |674545476 ПВ|>.



Формулы ПЦ в виде чисел и букв позволяют представить общую картину. Не трудно предвидеть возможные новые варианты. Новые формулы закономерно впишутся в систему ПЦ. Такие закономерности установлены нами и в других системах.

Литература

1. *McCusker L. B.* / IUPAC Nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases // Rev. Miner. and Geochem. 2005. 57. 1—16.

ДЕФЕКТНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K(Cl, Br), ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ "ЗАМЕЧАТЕЛЬНОЙ" ТОЧКИ

Н. В. Таратин, Л. Ю. Крючкова, Ю. В. Плоткина, А. Э. Гликин
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Особенности внешней и внутренней морфологии смешанных кристаллов в окрестности алиотропной (alyotropic) точки фазового равновесия системы K(Br, Cl)–H_2O (рис. 1) отличаются от таковых у кристаллов KBr и KCl. В этой точке (одной из "замечательных" точек системы) составы кристаллической фазы и растворенной солевой массы одинаковы. Алиотропное соотношение согласно данным [1] составляет ≈62:38 (мас. %). Можно предположить с высокой долей вероятности, что в кристалле мольные соотношения компонентов составят простые целые числа — в данном случае 1:1. Тогда для кристаллической фазы уточненное значение KBr/KCl=1.5964 (61.485:38.515), а раствор, насыщенный при 20 °C, содержит 33.69 г KBr и 21.11 г KCl в 100 г H_2O. Между алиотропной точкой и точками крайних составов KBr и KCl лежат области непрерывного изоморфизма кристаллов K(Br, Cl).

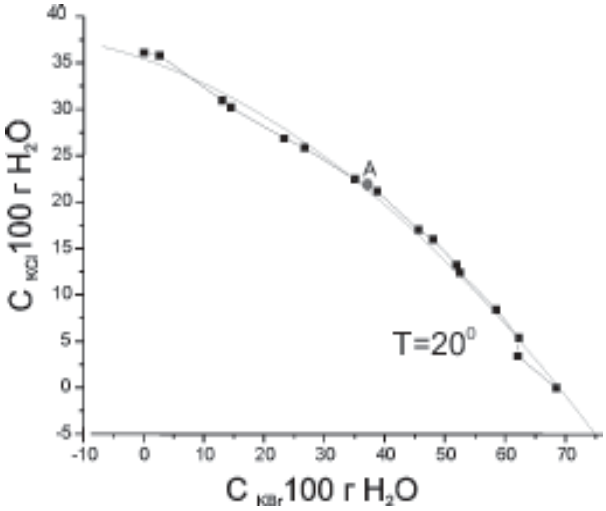


Рис. 1. Диаграмма растворимости K(Cl,Br).
A — замечательная точка (алиотропный состав)

Мы выращивали кристаллы при 20 °C из пяти разных растворов. Один был близок к алиотропному (A), два других отличались от него меньшим и большим (на 3 мас. %) содержанием KBr (рис. 1), а остальные два содержали индивидуальные соединения KBr и KCl. Зарождение осуществлялось спонтанно при переохлаждениях 5—7 °C, и затем кристаллы росли в течение суток. Кристаллы изучались под микроскопом, а некоторые из них были сняты на рентгеновском микротомографе.

Все кристаллы ограничены кубом. Кристаллы KCl — сильно расщепленные (практически это агрегаты) и насыщенные включениями, придающими им белый цвет. Размеры колеблются в пределах 5 мм. Кристаллы KBr — блочные, белые из-за включений (иногда полупрозрачные), размером от первых миллиметров до сантиметра (рис. 2).

Большинство кристаллов смешанного состава несколько уплощено перпендикулярно направлению гравитации и имеет зонально-секториальное строение с четким белым ядром и обычно полупрозрачной

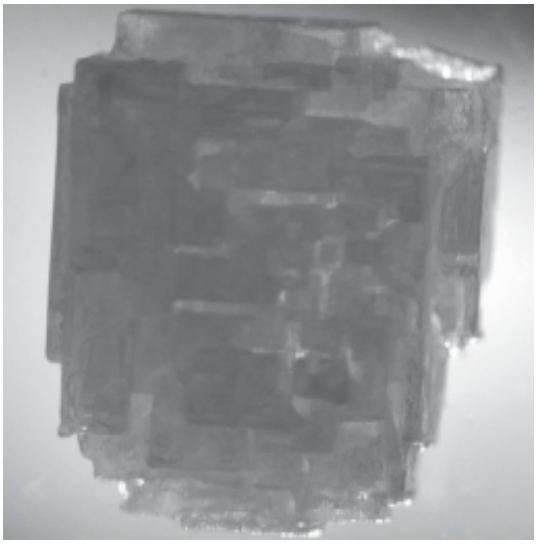


Рис. 2. Кристалл KBr блочного строения. Размер 4 мм

внешней зоной.

Кристаллы, образовавшиеся в алиотропном растворе (рис. 3), имеют размеры от 4 до 8 мм. Белое ядро повторяет контуры кристалла, а полупрозрачная внешняя область имеет зональное строение, обусловленное многократным чередованием белых и полупрозрачных участков.

Смешанные кристаллы, образовавшихся в растворе, обогащенном KCl, имеют размеры 2—5 мм.

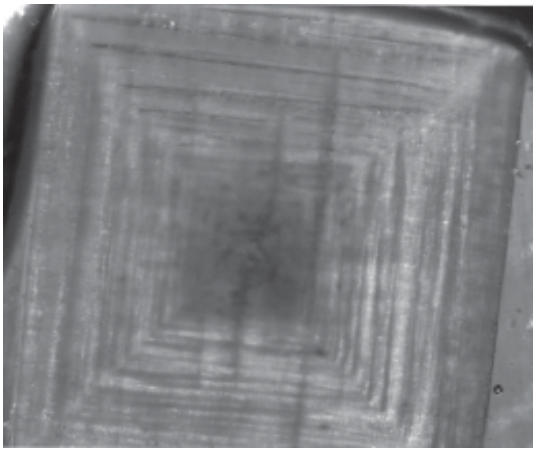


Рис. 3. Зональность и секториальность смешанного кристалла, соответствующего "замечательной" точке. Размер 6 мм

Белое ядро имеет округлые неправильные контуры и рассечено на 4 сектора (рис. 4). Характерно блочное строение — кристалл разделен на 4 или 8 примерно равных частей с границами, параллельными

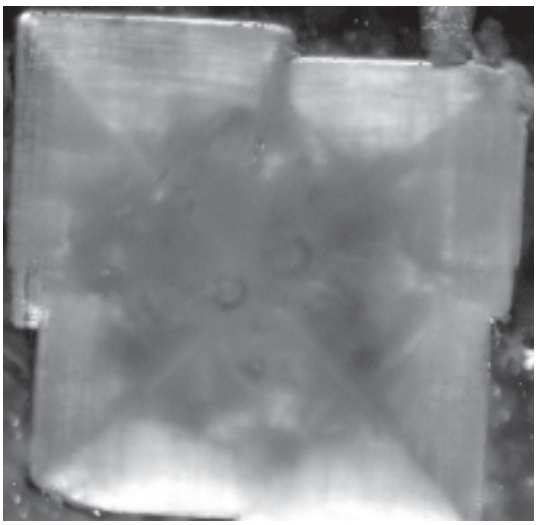


Рис. 4. Смешанный кристалл, обогащенный KCl, относительно алиотропного состава. Размер 5 мм

граням кристалла.

Смешанные кристаллы, образовавшихся в растворе, обогащенном KBr, отличаются малыми размерами (1-4 мм) и изометричной формой. Ядро в целом повторяет контуры кристалла, но имеет сложное, порой дендритовидное строение (рис. 5). Внешняя область в большинстве случаев однородна и полупрозрачна.

Микротомография (рис. 6) смешанных кристаллов показывает их губчатое строение, отсутствие резких границ между ядром и внешней областью. Кроме того выявляется обогащение внешних полупрозрачных областей KBr-составляющей независимо от типа раствора, что, возможно, обусловлено нестационарностью режима кристаллизации. Представляет интерес образование относительно совершенных областей вокруг скелетного ядра при том, что кристаллы крайних составов растут крайне дефектными. Привлекает внимание разбиение кристаллов на макроблоки, по характеру сходное с двойникованием квазикубических кристаллов (например, KJO_3). Объяснение этих явлений возможно на основе данных об изоморфном составе кристаллов и его соотношении с алиотропным составом.

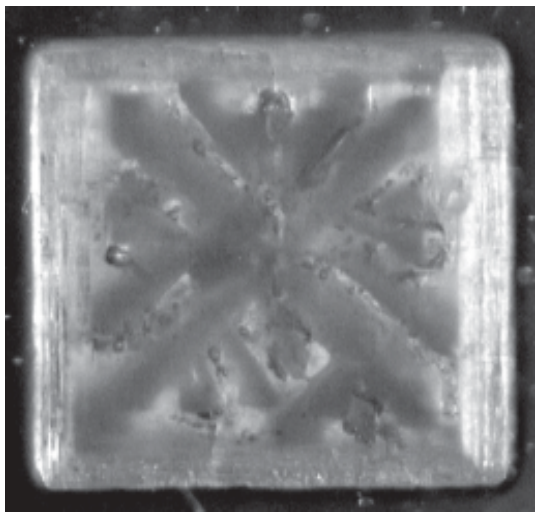


Рис. 5. Скелетная форма ядра смешанного кристалла, обогащенного KBr, относительно лиотропного состава. Размер 3 мм

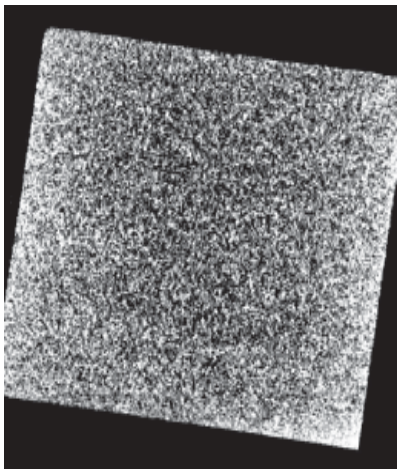


Рис. 6. Микротомограма смешанного кристалла, обогащенного KBr, относительно алиотропного состава

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64416.

Литература

1. *Durham G. S., Rock E. Y., Frayn S. F.* Solid solution of the alkali halides. I. The systems KBr-KCl-H_2O, RbBr-RbCl-H_2O, RbBr-KCl-H_2O at 25 °C // J. Amer. Chem. Soc. 1953. 75. 5793—5794.

К ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУХИЛАЛ (ТАДЖИКИСТАН)

А. Р. Файзиев
Институт геологии АН РТ, Душанбе, Таджикистан

Месторождение благородной шпинели Кухилал известно с давних времен и являлось надежным источником этого драгоценного камня на мировом рынке. Из этого месторождения, таинственных "рубиновых" копей вывозились и расходились по многим странам большие количества лала. Этому камню Фирдоуси посвящал замечательные строфы в поэме "Шахнаме": "И венец на челе лалами ал". Археологические исследования [1] показали, что добыча лалов на Кухилале началась в IX в. За более чем десятивековой период на месторождении были выработаны сотни тысяч тонн породы. О масштабах проведенных здесь работ свидетельствуют 453 горных выработок. При этом разработки велись здесь многоярусно. Например, крупнейшая древняя горная выработка, известная с 856 года нашей эры под названием Наунулун, имеет пять этажей и протяженность в несколько км [1]. В каких количествах благородная шпинель из месторождения Кухилал разошлась по базарам и дворцам никто не знает. Только в один не очень удачный для рудника 1894 год, за сезон длиною в три месяца было добыто 222 мискаля 20 нухудов, т. е. около 1025 г крупных лалов и 399 мискалей 9 нухудов (1837.1 г) мелких и желтых [2]. Случались и уникальные находки кристаллов благородной шпинели. М. Е. Массон [3] ссылаясь на некоего Шерефитдина, пишет о подарке Тимуру лала весом в 120 мискалей (535.68 г). Последняя уникальная находка была сделана в 1985 г. Из форстеритовых пород геологами рудника был извлечен хорошо ограненный кристалл шпинели весом в 5 кг 800 г, размер которого 15×18×20 см. До наших дней не дошло ни схем древних горных выработок, ни описаний "секрета" работ древних рудокопов. Они, несомненно, были. Установлено [1], что еще тысячу лет назад рудокопы пользовались набором поисковых признаков, что обусловило высокую культуру работ на месторождении. Но тысячелетний опыт оказался утраченным. И поэтому работы более поздних времен вплоть до конца XIX столетия имели в основном поисковый характер. Большая часть сохранившихся письменных сведений о месторождении Кухилал имеет общий или коммерческий характер, за исключением описания, принадлежащего ученому-энциклопедисту XI в. Ал-Бируни. В своей "Минералогии" [4] он приводит довольно точные сведения о местоположении месторождения, о труде горняков и способах добычи шпинели. Он писал, что лал на руднике добывался двумя способами: в копях и осыпях. Особенно ценны для нас данные о физических свойствах (например, удельный вес шпинели, определенный им (3.85) хорошо согласуется с современными данными (3.5—4.1) и поисковых признаках шпинели. Он отмечает: "И этот лал находится в оболочке из белого камня, похожего на белый снег; название оболочки вместе с тем, что находится в ней — магал. Он бывает различных размеров: находят куски величиной от ореха до дыни. Когда сдерут с него оболочку, то показывается драгоценный камень или в виде одного куска, а это бывает редко, или же в виде несколько правильно расположенных кусков, подобно тому как расположены зерна граната в его кожуре…". Действительно, если переписать некоторые выражения Ал-Бируни с его книги согласно терминологии современной науки, то "белый камень со слабым синим оттенком" — это вероятно, магнезиальный кальцифир, "магал" — манассеитовые агрегаты, "ширista" — серпентинизированный форстеритовый скарн, а "правильно расположенные куски, подобно тому, как расположены зерна граната в его кожуре" — осколки шпинелевых кристаллов, замещенных по трещинкам на белый манассеит [5].

В Европе о бадахшанских лалах, по всей видимости, узнали лишь после возвращения из путешествия в Бадахшан в семидесятых годах XIII в. венецианского купца Марко Поло. Им этот камень был назван "балашом" по имени той страны, где был найден впервые — Бадахшан. Об этих "балашах" писал Шота Руставели в своей знаменитой поэме "Витязь в тигровой шкуре". Письменные источники свидетельствуют о том, что добыча шпинели в бадахшанских рудниках была особенно интенсивной в XV—XVI веках. Это время считается расцветом рудника. Интенсивная эксплуатация рудника, по-видимому, продолжалась и позже, вплоть до XVIII в. Повышенный спрос в Европе на драгоценные камни, особенно красных самоцветов, в эпоху Возрождения, думается, не способствовали упадку рудника благородной шпинели. Особенно был увлечен красным камнем русский двор. Как пишет академик А. Е. Ферсман [6] "шпинель под именем лал также была в большом употреблении у наших предков, которые этот камень вовсе не смешивали с яхонтом". В XIX веке эксплуатация рудника продолжалась, но не с такой интенсивностью как прежде. Работы в это время носили эпизодический характер, что отчасти было связано с политической обстановкой в регионе. Особенно работы на руднике шли плохо и примитивными методами во время владычества афганцев (в 70-е годы XIX века). В конце XIX и начале XX вв. рудник был истощен, и добычные работы на месторождении практически прекратились.

Начало геологического изучения месторождения шпинели Кухилал было положено геологом Д. А. Ива-

новым [7] и инженером А. П. Михайловым [8]. Первое описание горных выработок месторождения принадлежит русскому офицеру Д. С. Топорнину [9], посетившему Кухилал в 1913 году. Начало изучения месторождения Кухилал в наше время падает на конец двадцатых годов XX века. Во время работы Памирской высокогорной советско-германской экспедиции 1928 года, месторождение было изучено минералогом Л. Н. Лабунцовым. Детальное изучение месторождения началось в пятидесятых годах XX века. В результате многолетних поисково-разведочных работ установлено, что Кухилал — это комплексное месторождение. Наряду с благородной шпинелью и ювелирным клиногумитом здесь в промышленных масштабах выявлены залежи талька, энстатита, форстерита и магнезита. В настоящее время на месторождении Кухилал ведутся разведочно-эксплуатационные работы.

Литература

1. *Бубнова М. А.* Рудник Кух-и-лал (к истории Бадахшанских лалов). В кн.: Материальная культура Таджикистана. Вып. 2. Душанбе: Дониш, 1971, с. 120—142.

2. *Бубнова М. А.* Добыча полезных ископаемых в Средней Азии в XVI—XIX вв. М.: Наука, 1975, 112 с.

3. *Массон М. Е.* Из истории горной промышленности Таджикистана. (Бывшая разработка полезных ископаемых). Материалы ТПЭ 1933, вып. 20. Л., 1934, с. 16-34.

4. *Ал-Бируни.* Собрание сведений для познания драгоценностей (минералогия). Л; Изд-во АН СССР, 1963. 380 с.

5. *Колесникова Т. А.* Благородная шпинель, клиногумит и манассеит месторождения Кухилал (Памир). В сб.: Драгоценные и цветные камни. М.: Наука, 1980, с. 181—199.

6. *Ферсман А. Е.* Рассказы о самоцветах. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 262.

7. *Иванов Б. Л.* Краткий отчет о геологических исследованиях на Памире. Зап. С.-Петербургского минералогического об-ва, сер. 2, ч. 22, 1886, с. 262—267.

8. *Михайлов А. П.* Отчет русского географического общества за 1897 г. СПб., 1898, с. 14—17.

9. *Топорнин Д. С.* Кугилялские рубиновые копи в Шугнане. Тр. Туркестанского научного об-ва, т. 1. Ташкент, 1923, с. 295—298.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ НАИМЕНОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И ПРОБЛЕМА РАЦИОНАЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ

А. П. Хомяков

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва

Что такое лабунцовит-Fe, леммлейнит-Ba, цепинит-Sr? Совсем недавно этих названий не было ни в одном из минералогических справочников. Они появились после того, как за последний 15-летний период в Кольском регионе были открыты и получили названия 113 новых минералов [1]. Еще около 100 ранее неизвестных минералов получили здесь свои названия за период с 1970 по 1990 гг. Всего же на территории кольской провинции к настоящему времени установлено 240 новых минералов, представленных всеми ведущими классами химических соединений. По разнообразию новых минералов она существенно превосходит такие уникальные минералогические провинции мира, как уральская и гардарская, и вполне может рассматриваться как модель общей системы минеральных видов.

Какова же доля названий новых минералов Кольского региона, образованных по разным принципам? В соответствии с результатами выполненных нами подсчетов [2] (учтено 236 из 240 минералов) по персональному принципу названы 105 видов (44.5 %), по географическому 54 вида (22.9 %), по особенностям химического состава 42 вида (17.8 %), по морфологии и физическим свойствам 12 видов (5.1 %), по особенностям кристаллической структуры 4 вида (1.7 %). Оставшуюся часть (19 видов — 8.0 %) составили минералы с “нестандартными” названиями, образованными по названиям учреждений (икранит, имгрэит, колфанит), народностей (лопарит-(Ce)), по памятным событиям в истории науки и культуры (раит, олимпит) и т. п.

Примечательно, что в 105 персональных названиях фигурируют имена только 86 лиц. Разница объясняется тем, что в 19 названиях, являющихся производными от других родственных названий, повторяются имена многих лиц, в том числе по два раза имена Н. В. Белова, Д. С. Белянкина, А. П. Виноградова, О. А. Воробьевой, Е. Ф. Канкрина, М. В. Келдыша, А. А. Кухаренко, Г. Г. Леммлейна, М. В. Ломоносова, Н. И. Органовой, по три раза — имена М. В. Кузьменко, А. Н. Лабунцова и шесть раз имя А. И. Цепина. Примерами таких названий могут служить виноградовит и паравиноградовит, беловит-(Ce) и беловит-(La). Особую совокупность образует группа лабунцовита, для наименования членов которой разработана специальная международная номенклатура [4]. Примерами могут служить цепинит-Na, цепинит-K, цепинит-Ca, цепинит-Sr, парацепинит-Ba и парацепинит-Na, названия которых образованы добавлением к корневой (родовой) части названия видовых приставок и (или) суффиксов — символов химических элементов.

Конец XX и начало XXI вв. ознаменовались в минералогии поражающим воображение ростом темпов открытий изучаемых ею объектов и, как следствие, кардинальным пересмотром сложившихся представлений о видовом разнообразии минерального мира. Ожидается [3], что к середине наступившего столетия общее число выявленных в природе минералов

возрастет от современных 4 до ~10 тысяч. Переход системы минеральных видов из категории малых множеств в категорию больших множеств с неизбежностью приведет к переходу от господствующей в настоящее время малоупорядоченной номенклатуры минералов к более упорядоченным номенклатурным системам, подобным системам, разработанным для группы лабунцовита [4] и аналогичным системам с многочленными суффиксами [3]. Главным преимуществом последних над любыми другими номенклатурными системами является возможность описания потенциально беспредельного разнообразия минеральных видов с помощью ограниченного числа корневых названий. Важной особенностью таких систем является то, что используемые в них термины определяют принадлежность каждого минерала одновременно к более высокому и более низкому таксонам. Это роднит указанные системы с Линнеевской биномиальной системой номенклатуры растений и животных, которая успешно используется в биологии уже более 200 лет.

Литература

1. *Хомяков А. П.* Рекордный вклад Кольского региона в общую систему минеральных видов // Труды III Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посвященной 50-летию КО РМО. Апатиты: Изд-во “K&M”, 2006. (в печати).

2. *Хомяков А. П.* Фамильные минералы Кольского региона и роль персональных названий минералов в современной минералогической номенклатуре // Труды III Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РМО, посвященной 50-летию КО РМО. Апатиты: Изд-во “K&M”, 2006. (в печати).

3. *Хомяков А. П.* Новейшие минералогические открытия и проблема рационализации номенклатуры минералов // Новые идеи и концепции в минералогии. Сыктывкар: Изд-во Геопринт, 2002. С. 12—13.

4. *Chukanov N. V., Pekov I. V., Khomyakov A. P.* Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. P. 165—173.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ “ВОДНЫЙ РАСТВОР – ТВЕРДЫЙ РАСТВОР”

А. Г. Штукенберг[1], Ю. О. Пунин[1], П. Я. Азимов[2]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
[2]Институт геологии и геохронологии докембрия, Санкт-Петербург

Теория кристаллизации в однокомпонентных системах “водный раствор – твердый раствор” разработана достаточно хорошо, по крайней мере, на феноменологическом уровне, и зная состав раствора и некоторые кинетические характеристики возможно с достаточной точностью рассчитать скорость роста/растворения кристалла. Однако большинство природных минералов и многие синтетические кристаллы представляют собой твердые растворы, кинетика кристаллизации которых изучена гораздо хуже. Целью данной работы является теоретическое исследование равновесий, квазиравновесий, а также кинетики кристаллизации, растворения и метасоматических замещений в системах “водный раствор – твердый раствор” для простого, хотя и весьма важного случая систем (B, C)A – H_2O.

Термодинамическое равновесие в такой системе хорошо описывается фазовой диаграммой Липпмана (и ее модификациями), и такое описание послужило нам отправной точкой. Другой отправной точкой является факт, что в подобных системах реакции присоединения компонентов к кристаллу $B^{aq} + A^{aq} = BA^{ss}$ и $C^{aq} + A^{aq} = CA^{ss}$ независимы друг от друга и взаимосвязаны только через уравнение баланса массы $\frac{J_{BA}}{J_{CA}} = \frac{x_{BA}}{x_{CA}}$, где $x_{BA} = 1 - x_{CA}$ — мольные доли компонента в твердом растворе, а J — потоки компонентов через фазовую границу раствор-кристалл. В соответствии с уравнениями гетерогенной химической кинетики для каждой реакции принималось $J_{iA} = k^{+}_{iA} a_i a_A - k^{-}_{iA} f_{iA} x_{iA}$, i = B, C, где k кинетические коэффициенты, a — активности компонентов в водном растворе, а f — коэффициенты активности компонентов в водном растворе. Выражение для потоков компонентов эквивалентно $J_{iA} = k^{+}_{iA}\left(y_i \Sigma\Pi - K_{iA} f_{iA} x_{iA}\right)$, где $y_i = a_i / \left(a_B + a_C\right)$ определяет состав водного раствора, $\Sigma\Pi = a_A\left(a_B + a_C\right)$ — произведение активностей ионов, а K_{iA} — произведения растворимости крайних членов изоморфного ряда.

В зависимости от соотношения между составом раствора и кристалла были разобраны разные варианты эволюции данной системы.

Если $J_{BA} > 0$ и $J_{CA} > 0$, то имеет место кристаллизация твердого раствора. При небольших отклонениях от равновесия его состав определяется равновесной фазовой диаграммой (коэффициент распределения равен $D_{eq} = \frac{x_{BA}}{x_{CA}} \cdot \frac{a_C}{a_B} = \frac{K_{BA}}{K_{CA}} \cdot \frac{f_{CA}}{f_{BA}}$) и не зависит от состава подложки (если пренебречь вкладом внутренних напряжений). Скорость кристаллизации может быть однозначно предсказана исходя из состава раствора и кинетических коэффициентов. При больших

отклонениях от равновесия состав кристалла меняется и при бесконечно больших значениях скорости роста определяется коэффициентом распределения $D_\infty = k^+_{\mathrm{BA}} / k^+_{\mathrm{CA}}$.

Если $J_{\mathrm{BA}} < 0$ и $J_{\mathrm{CA}} < 0$, то происходит конгруэнтное растворение твердого раствора. Скорость растворения пропорциональна из двух возможных потоков компонентов $V \propto \max\left(J_{\mathrm{BA}}, J_{\mathrm{CA}}\right)$.

Наиболее сложные и интересные варианты реализуются, когда $J_{\mathrm{BA}} > 0, J_{\mathrm{CA}} < 0$ или $J_{\mathrm{BA}} < 0, J_{\mathrm{CA}} > 0$. В этом случае одновременно с конгруэнтным растворением подложки происходит (или, более точно, может происходить) одновременная кристаллизация некоторого твердого раствора, то есть реализовываться процесс метасоматического замещения. При дальнейшей эволюции система достигает состояния стехиометрического насыщения.

Если кристаллизация твердого раствора происходит на подложку, отличающуюся по составу, то между подложкой и новым слоем возникают внутренние напряжения, которые могут сдвигать фазовое равновесие в системе (так что, например, из пересыщенного раствора на данную подложку кристаллизация может вообще не происходить) и изменять (уменьшать) скорость кристаллизации. Состав твердого раствора будет определяться коэффициентом распределения $D_{eqU} = D_{eq} \exp\left(\frac{U_{\mathrm{CA}} - U_{\mathrm{BA}}}{RT}\right)$, где парциальные вклады компонентов в упругую энергию U_{BA} и U_{CA} определяются из величины несоответствия параметров элементарных ячеек подложки и наросшего слоя, а потоки компонентов в кристалл, равны $J_{i\mathrm{A}} = k^+_{i\mathrm{A}}\left(y_i \Sigma\Pi - K_{i\mathrm{A}} f_{i\mathrm{A}} x_{i\mathrm{A}} \exp\left(\frac{U_{i\mathrm{A}}}{RT}\right)\right)$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-05-64289).

ТЕХНОГЕННЫЙ УГЛЕРОД И ПРОБЛЕМА БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Е. П. Щербакова[1], Т. Н. Мороз[2], Г. Г. Кораблев[1]
[1]Институт минералогии УрО РАН, Миасс
[2]Институт геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск

На фоне постоянно возрастающего потока новой информации о строении и составе углеродистого вещества различного генезиса, практически не исследованными остаются УВ, образовавшиеся в результате процессов техногенеза. Между тем их детальное изучение позволяет не только внести существенный вклад в минералогию углерода и органических соединений, но и дает уникальную возможность вплотную приблизиться к решению проблемы структурно-функционального развития молекулярных углеводородных систем в биологические организмы [1, 5].

Известно по меньшей мере три типа техногенных углеродосодержащих формаций, образование которых в общем связано с изменением природного УВ в условиях различной активности кислорода — от его избытка (черные корки Карабаша) до резкого недостатка (черные блоки и асфальтоподобные коры горелых отвалов Челябинского угольного бассейна) [2, 3]. Этим трем типам, так же как и другим минеральным и биологическим системам, может быть поставлена в соответствие определенная область составов в едином углеводородном поле сосуществования минерального и биологически живого вещества C-H-(N+S+O) [5]. В рамках поля области, соответствующие различным системам, эволюционируют от некоего условного центра: минеральные — в сторону увеличения содержания углерода, биологические — в противоположную. Конечным результатом эволюции углеводородных минеральных систем является структурно совершенный графит. Именно эта ситуация моделируется при образовании черных корок в Карабаше и черных блоков в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна [4, 6].

По сравнению с черными корками и черными блоками асфальтоподобные коры содержат значительно больше азота, водорода и кислорода, но, тем не менее, в общем эволюционируют аналогично другим типам техногенных углеродосодержащих формаций — в сторону увеличения содержания углерода. Однако следует заметить, что на одном из горелых отвалов, в асфальтоподобной коре без видимых признаков любой органической или неорганической минерализации, нами были найдены специфические слизистые “космы”, визуально идентичные некоторым видам серобактерий, обитающих в микробных матах горячих источников [4]. Факт данной находки вместе с особенностями химического состава кор в целом позволяет утверждать, что в определенных условиях они могут развиваться по сценарию, характерному не для минеральных, а для потенциально биологических систем.

Таким образом, процессы преобразования природного УВ при техногенезе могут быть сопоставлены с

первичной дифференциацией единого углеводородного протополя на живое и неживое вещество, а техногенные углеродосодержащие формации могут рассматриваться как структурно-вещественные аналоги предбиологических и (пред)минеральных систем геологического прошлого.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-05-64845а.

Литература

1. Углерод: Минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 302 с.

2. *Чесноков Б. В., Щербакова Е. П.* Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. М.: Наука, 1991. 152 с.

3. *Щербакова Е. П., Кораблев Г. Г.* О некоторых особенностях воздействия Карабашской техногенной системы на верхние слои земной коры // Минералогия техногенеза-2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 310—315.

4. *Щербакова Е. П., Мороз Т. Н., Кораблев Г. Г.* Трансформация углерода в техногенных системах // Минералогия техногенеза-2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 294—296.

5. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука, 2002. 60 с.

6. *Moroz T., Shcherbakova E., Korablev G.* Transformation of Technogenic Soot on the Earth Surface // Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology. Sao Paolo: ICAM, 2004. Vol. 1. P. 439—442.

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АРХЕОМИНЕРАГЕНИИ

Г. А. Юргенсон[1], П. В. Мороз[2]

[1]Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита

[2]Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, Чита

Технология использования и изучения минерального сырья зародилась в палеолите и совершенствовалась в процессе всей исторической деятельности человека. Технология изготовления орудий, находившихся в обиходе человека палеолита, была обусловлена как свойствами сырья, так и их назначением. Обычным материалом для производства орудий были тонкозернистые агрегаты кремнезема или кристаллы кварца. Человек, живший в позднем палеолите, достиг определенного совершенства в безмашинной обработке камня и разработал целую систему приемов превращения, например, гальки или халцедоновой миндалины, куска яшмы в изящное орудие труда, защиты и нападения. В археологии принято называть систему технологических приемов и сам процесс изготовления орудий индустрией. Понимая широчайшее предназначение технологической археоминерагении, рассмотрим лишь один из первоначальных ее аспектов, касающийся минерально-сырьевой базы для изготовления орудий позднего или финального [2] палеолита, на примере Забайкалья.

Все находки остатков материальной культуры относят к памятникам и их не принято подвергать методам исследования с разрушением сплошности. Поэтому минералого-петрографическое изучение археологических памятников практикуется редко в связи с риском их разрушения или утраты. Особенно это относится к орудиям из микро- и тонкозернистых минеральных агрегатов и горных пород. Обычно принято считать, что в сферу деятельности древнего человека попадали только халцедон, яшма и кремни, реже — нефрит, лазурит, горный хрусталь и некоторые другие минералы.

В то же время археологи давно поняли необходимость познания минералого-петрографической природы орудий человека каменного века. Поэтому проблема археоминералогии и археопетрографии, рассматривавшаяся в 2005 году в Сыктывкаре благодаря усилиям акад. Н. П. Юшкина, стала одной из актуальных и у забайкальских археологов. Изучение принадлежности орудий человека каменного века к тем или иным горным породам и минералам, их нахождения в местах обитания древнего человека, важно не только само по себе. Оно дает в руки археологов новый подход к изучению технологии производства этих орудий, путей миграции человека и, в какой-то мере, мотивации его передислокаций, возможных межплеменных связей и обмена, зарождения знаний о свойствах и местах нахождения необходимых древнему человеку камней. В конечном итоге оно указывает на необходимость изучения технологии палеолитической и неолитической индустрии как новых направлений на границах археологии, минерагении, минералогии, петрографии, исторической психологии и эргологии.

Ниже приведены первые результаты минералого-петрографического изучения финально-палеолитической коллекции артефактов, состоящей из 842 экземпляров, добытых в 2005 г. в так называемом 6-м культурном слое на памятнике-поселении Усть-Мензa-2, являющемся составной частью Усть-Мензинского археологического комплекса, расположенного в Красночикойском районе Читинской области. Он находится в урочище при впадении р. Менза в р. Чикой, на стыке Хилок-Чикойской и Хэнтэй-Даурской стратиграфических зон [1]. Памятник связан с отложениями II надпойменной террасы р. Менза с гипсометрическими отметками 8-10 м. Слой 6 непосредственно приурочен к аллювиальным отложениям среди культурных горизонтов, относящихся к финальному палеолиту [2]. Возраст отложений находится в пределах хронодиапазона 20—12 т. л. н., что подтвер-

ждают радиоуглеродные даты [2]. Культурный горизонт 6 залегает в верхней части пойменного аллювия и может быть датирован в пределах 13 т. л. н.

Подавляющее большинство находок составляют отходы производства — 788 экз. из 842 (93 %). Орудийный фонд представлен стандартным набором верхнепалеолитических форм, свойственных аллювиальным памятникам Западного Забайкалья и составляет 27 экз. (3.2 %). Проведено визуальное и микроскопическое (28 прозрачных шлифов) изучение материалов коллекции. Весь материал относится к аллювиальному галечной размерности, обычно не более 80 мм по длинной оси. Большинство галек окрашено в красно-бурые и лиловые тона в связи с примесью окиси железа (67 %), затем по распространенности следуют камни, окрашенные в голубовато-серые, зеленовато-серые и серые тона (23 %). Оранжево-желтые, в которых железо преобладает в гидроксидной форме, составляют около 10 %.

В технологическом анализе индустрии, прежде всего, рассматривалась вся совокупность сколов коллекции, при этом особое внимание уделялось характеру огранки дорсала сколов, параметрам ударной площадки и угла скалывания. Все камни по особенностям поверхностей подразделяются на *отщепленные* (43 %) и *сколовые* (57 %). Среди первых преобладают кремни и яшмы (41.7 %), халцедоны составляют 16.7 %. Присутствуют также метаморфические горные породы (микрокварциты, роговики, тонкозернистые метапесчаники и метаалевролиты). Особенностью их, обеспечивающей получение отщепов, является микролепидогранобластовая структура за счет едва намечающейся сланцеватости и присутствия тонкочешуйчатого мусковита или других слоистых силикатов. Доля их в общем балансе отщепов составляет 25 %. К этой же группе относится и раскристаллизованное стекло эффузивов среднего состава (8.3 %). Среди отщепов встречены также единичные артефакты, представляющие собою измененные тонкозернистые альбитофиры (8.3 %). К группе нуклевидных изделий отнесено 15 экз. В эту группу включены: собственно нуклеусы разных типов, пробные нуклеусы (оббитые гальки), а также нуклевидные обломки — не отвечающие требованиям, необходимым для полноценного расщепления, но сохранившие чёткие негативы систематических снятий, то есть следы обработки. Углы отщепов уменьшаются с возрастанием однородности горной породы и содержания в ней микрозернистого кремнезема в ряду: микрокварциты — 85°, неравномерно зернистые кремни — 82°, яшмы, в том числе по кислым эффузивам, — 80°, халцедоны — 80°.

Среди обломков галек, относящихся к сколам, выявлены метаморфизованные эффузивы кислого и среднего состава (31.25 %), неравномернозернистые кремни прожилковой или пятнистой, пятнисто-слоистой текстуры, содержащие слоистые силикаты, пирит, магнетит и др. (26 %), кварц-биотитовые турмалинизированные роговики (24 %), ороговикованные метаалевролиты (12.5 %) и малхиты (6.25 %).

В орудийном фонде, дающем практически исчерпывающие сведения о характере вторичной обработки и некоторую информацию о первичном расщеплении, преобладают скребки. Большинство из них выполнены на отщепах из серого халцедона, цветного и серого кремня и яшмы. Углы скалывания близки к 80°. Преобладающим материалом является яшма (24 экземпляра из 27), а другие горные породы, опробованные человеком, оказались не пригодными для изготовления орудий. Технология включает первичное расщепление. Основной приём вторичной обработки — мелкая краевая ретушь исключительно дорсального наложения. Переоформление истощённых микронуклеусов в орудия косвенно свидетельствует о скудости минерально-сырьевой базы.

Литература

1. *Карасёв В. В.* Кайнозой Забайкалья. Чита: Читагеолсъемка, 2000. 128 с.

2. *Константинов М. В.* Каменный век восточного региона Байкальской Азии. (К всемирному археологическому интер-конгрессу (Забайкалье, 1996)). Улан-Удэ—Чита: Изд-во БНЦ СО РАН, 1994. 180 с.

О ПРИРОДЕ РУДОНОСНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ

Г. А. Юргенсон
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита

В центре внимания проблем рудных месторождений, связанных с кварцевыми жилами, были и остаются: 1) источники рудного вещества, 2) формы, концентрации и условия переноса рудных компонентов, 3) условия и причины образования концентраций рудных элементов в кварцевых жилах, процессы структурирования кремнеземной матрицы и находящихся в ней рудных и жильных минералов, 4) причины в принципе единой последовательности образования главных строящих их компонентов — минеральных ассоциаций.

Ответы на все эти вопросы, несмотря на вековые усилия геологов, неоднозначны. Причины этого кроются, вероятно, как различиях первоначального состава исходного вещества и способов его преобразования в кварцевые жилы, так и условий, в которых оказывается та или иная существенно кремнеземная субстанция.

На какие из названных выше проблем уже получены более или менее удовлетворительные ответы? Есть предположения о том, что рудоносные флюиды, дающие расплавы или рассолы-расплавы, содержащие концентрации рудных элементов, сопоставимые с содержаниями их в рудоносных кварцевых жилах, образуются в процессе эволюции магм кислого и среднего состава, которые, будучи обогащены летучими, мигрируют в верхние слои литосферы [1, 3], где эволюционируют от расплавов до обычных жидких и разбавленных гидротерм. Фрагменты последних, захваченные растущими кристаллами кварца поздних генераций, флюоритом и карбонатами виде газово-жидких включений, служат соблазнительным источником информации о температурах и составах растворов, потерявших основную часть своего рудного груза. Попытки использовать их для воссоздания реальной картины образования кварцевых жил были обречены на неудачу. Сведения о концентрациях рудных элементов, близкие к реальным, были получены только после использования в качестве источников информации расплавных включений. Ф. Г. Рейф в расплавных включениях в 1980-х гг. произвел прямые определения рудообразующих элементов и получал их величины, сопоставимые с содержанием в рудных жилах. В. Б. Наумовым и др. в 1988 г. были опубликованы первые сведения о содержаниях серебра и теллура, также близкие к содержаниям их в рудах. Общая минерализация, выраженная через NaCl-эквивалент, достигала 60 % [2]. Этот способ отображения концентраций минералообразующих флюидов не информативен относительно SiO_2 и рудных элементов, являющихся главными компонентами рудоносных кварцевых жил. Водные вытяжки дали содержания SiO_2 в ГЖВ до 52 %, и когда он определялся, то составлял от 20 до 87 % от их состава. Эти данные, судя по содержанию кремнезема в жильном материале, вероятно, близки к истине. Правдоподобность их заключается еще и в том, что содержание воды в силикатных минералообразующих системах предположительно достигает 8—12 %. Хотя предположения о том, что в водную вытяжку мог попасть и кремнезем кварца минерала-хозяина не лишены оснований. Тем не менее, Ф. Г. Рейфом для месторождений вольфрама Джидинского рудного поля было предложено считать исходный рудообразующий флюид водно-силикатным расплавом. Опыт изучения ФВ и ГЖВ свидетельствует также о существенных содержаниях калия, натрия и лития в гидротермальных растворах, а также хлора, фтора, углекислоты и сульфат-аниона.

Во многом еще открытым остается вопрос о температурах начала кристаллизации приконтактовых минеральных ассоциаций. Прежде всего это касается тонкозернистых существенно кварцевых с силикатами и рудными минералами близповерхностных месторождений, в которых пригодных для изучения обычными методами термобарогеохимии включений обнаружить не удалось, а все изученные ГЖВ характеризуют лишь кристаллическизернистые агрегаты, относительно удаленные от контактов жил. Тем не менее, температуры гомогенизации ГЖВ в кварце из этих частей жил даже для малоглубинных месторождений достигали 450 °С по нашим и другим данным [2]. В кварце приконтактовых частей оловорудных жил кварц-касситеритовой формации Е. И. Доломановой удалось установить реликты структуры β-кварца, аналогичные тем, которые фиксируются на лауэграммах парамофоз α-кварца по β-кварцу. Следовательно, температуры начала кристаллизации кварцевых жил могут быть выше 573 °С. Особенно это касается жильных месторождений олова, вольфрама, молибдена, некоторых месторождений золота, серебра, где с кварцем ассоциируют K-Na полевые шпаты и амфиболы, слюды и другие силикаты и алюмосиликаты. Относительно форм переноса различных элементов существует множество представлений, основанных как на данных изучения ФВ, так и экспериментальных данных. Скорее всего, они различны в зависимости от ассоциирующих элементов, исходного состава первоначальных магм и физико-химических особенностей условий переноса. Здесь отметим, что данные экспериментов должны быть переносимы на природные процесс достаточно осторожно, так как отображают лишь те условия, которые были заданы в эксперименте, и вряд ли соответствуют природным. Общеизвестно, что технологии, условия и процессы выращивания кристаллосырья зачастую не адекватны природным.

Относительно строения рудоносных кварцевых жил отметим, что этой проблеме, за исключением

давно обсуждаемого в литературе феномена преимущественного развития в близ поверхностных условиях ритмично-полосчатых текстур, нет каких-то специальных работ всеобщего характера. Тем не менее, сравнительное изучение большого числа существенно кварцевых рудоносных жил и тел, а также классических камеральных пегматитов, указывает на то, что, все они образованы по одному типу.

Оказалось, что как рудоносные кварцевые жилы, так и камерные пегматиты, имеют трехслойное строение. Приконтактовая часть их сложена силикатами или алюмосиликатами (блоковая зона в пегматитах, полевошпатовые, турмалиновые, слюдитовые, хлоритовые и др. оторочки в кварцевых жилах), сменяющимися рудными (сульфидами, сульфосолями, самородными металлами, солями кислородных кислот, оксидами и др.). Завершает процесс кварц, занимающий срединное, осевое положение. В камерных пегматитах во внутренней части блоковой зоны находятся практически все редкометалльные минералы, а в центре — кварцевое ядро. Такая же триада наблюдается в молибденовых месторождениях в целом (Бугдая, Клаймакс и др.). В жилах малоглубинных месторождений таких триад может быть множество, что проявляется в ритмично-слоистом их строении. Установлена связь последовательности выделения минералов в триадах и самих триад с изменениями условного потенциала ионизации, концентраций и температуры. Рудоносные кварцевые жилы являются продуктом эволюционной самоорганизации порции водно-силикатного расплава, обогащенного рудными, летучими и щелочными элементами, происходящей как непрерывно-прерывистая кристаллизация минералов вследствие возвратно-поступательного снижения температуры, квантованного выхода энергии, периодического изменения кислотно-основных свойств и концентраций.

Литература

1. *Коваленко В. И., Наумов В. Б.* Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: 1997. С. 43—44.

2. *Лазько Е. М., Ляхов Ю. В., Пизнюр А. Ф.* Физико-химические основы прогнозирования постмагматического оруденения. М.: Недра, 1981. 256 с.

3. *Маракушев А. А.* Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 262 с.

ПАРНОСТЬ – ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП БИНИАЛЬНОЙ ПАРАДИГМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Ю. С. Папин
Нефтегазовый университет, Тюмень

О широчайшем распространении в природе феномена парной структуризации вещества свидетельствует разнообразие терминов, обозначающих данную особенность строения природы. Это объясняется тем, что многие естествоиспытатели пришли к данному убеждению самостоятельно, независимо от других и независимо от философских обобщений своего времени, но опираясь на собственный опыт и исследования. Так, парность в природе обозначается терминами: дихотомия, бинеры, бинигруппы, антиномии, тезисы-антитезисы, диады, дуализм, бинарность, биполярность. Список подобных понятий можно продолжить и далее (рис.).

И всё-таки, несмотря на достаточное число терминов характеризующих парную организацию материи нами [1, 2] предложен новый — биниальность (лат. bini — пара). Ведь дихотомия обозначает деление целого на две части и только, а биниальная парадигма предполагает и третье звено в структуре целого — интертаксон. Биниальность же, как термин, подчеркивает, что в структуре целого наиболее ярко выражены лишь две его составляющие части — бинитаксоны, они, прежде всего, бросаются в глаза, тогда как третье звено, особенно на низких иерархических уровнях выражено неявно, будучи чаще всего угнетенным в количественном отношении. Выражаясь другими словами, биниальность изначально не исключает третью составляющую целого, занимающую по своей характеристике промежуточное положение между двумя основными. Все же другие термины (дихотомия, бимодальность, бифуркация) обозначают только парность в структуре объектов материального мира и также в ряде случаев прямую противоположность таксонов, составляющих пару (биполярность, геодиполь, бинеры). Разумеется, лишь с изве-

Обозначение парности в научной и популярной литературе

стной оговоркой можно использовать для обозначения феномена парной, а строго говоря, трёхчастной, организации материи и термин дихотомия.

Введение нового термина биниология, обозначающего новое направление или новую науку естествознания, обусловлено тем, что, как оказалось, принцип парности (биниальности, дихотомии) сопрягается с не менее широко распространенными принципами гомологии, противоположности парных таксонов, наличия третьего переходного звена в структуре целого и всюдности , когда все отмеченные особенности организации материи наблюдаются на всех иерархических уровнях.

О широком распространении феномена биниальности в природе и всё большем признании данной парадигмы естествознания свидетельствует и проведение конференций по данной тематике. На базе Тюменского нефтегазового университета проведено три международных конференции в 1996, 1998 и 2001 годах. В 2004 году уже на базе Саратовского государственного университета проведена четвертая международная конференция "Биниология, симметрология и синергетика в естественных науках". Обобщая результаты проведения данных конференций можно констатировать, что биниальная парадигма получает всё большее признание и распространение. Объясняется это, по нашему мнению, подготовленностью естествоиспытателей к восприятию, казалось бы, парадоксальной в своей простоте концепции, тем, что многие исследователи, как уже отмечалось выше, давно задумывались над этим феноменом или уже в том или ином виде использовали его в своих исследованиях.

То, что дихотомический подход в классифицировании является наиболее удобным или что он отражает лишь особенности мыслительной деятельности человека, нередко приходится слышать как контраргумент биниальной концепции организации природы. В то же время оппоненты не привели ни одного примера, когда наблюдаемые биниальные взаимоотношения объектов в действительности оказываются не такими. Если в структуре ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) установлены лишь два типа нуклеотидов: пуриновый и пиримидиновый и если в каждом из них имеется лишь по два нуклеотида, то как можно говорить в этом случае о каких-то свойствах нашего мозга, обусловивших дихотомическую структуру ядра живой клетки. Или другой пример уже из области макромира — земная кора, представляющая собой верхнюю оболочку нашей планеты, делится на континентальную и океаническую. В строении континентальной коры имеется гранитный слой и этот тип коры приподнят относительно океанического, где нет гранитного слоя, на 5-6 тысяч метров. То есть и по содержанию и по форме оба типа хорошо обособлены и лишь стоит поверить глазам и фактам, чтобы принять именно дихотомическую структуру земной коры на этом и более низких иерархических уровнях.

С другой стороны можно привести много примеров, когда согласно новым или прежде не учтённым фактам классификационные схемы тех или иных групп природных объектов становятся строго биниальными (дихотомичными), например классификации двустворок и фораминифер.

Противоречия основному принципу биниологии, биниальности (дихотомии) или парности объясняются чаще всего недостаточной изученностью или смешением иерархических рангов. Например, принятое в настоящее время деление палеозойской эратемы на шесть систем противоречит палеонтологическим и геотектоническим данным, обосновывающим деление палеозоя в первом приближении лишь на два подразделения: талассозой (кембрий, ордовик, силур) и терразой (девон, карбон, пермь). В свою очередь, и талассозой и терразой по тем же данным вновь подразделяются на две части каждый с границами между ними в середине среднего ордовика и между миссисипием и пенсильванием, и т.д. [3].

Исходя из того, что бинитаксоны прямо противоположны друг другу и гомологически симметричны можно прогнозировать как само наличие, так и свойства пока неизвестного таксона на основании изученного и составляющего с ним биниальную пару. Таким образом, на основании известных 11-, 22- и 88-летних солярных циклов нами было предположено наличие 44-летнего цикла, что подтвердилось при дальнейшем исследовании солярных циклов. При длительном сроке наблюдений будут установлены 176-, 352-летние и более крупные циклы. По наличию промежуточной группы грибов между животными и растениями в составе ядерных организмов можно судить о наличии гомологичной группы между бактериями и цианобионтами в составе безъядерных форм. Возможно специалистам такая группа уже известна.

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что принятие биниальной парадигмы организации материи интенсифицирует развитие естественных наук и усилит их предсказательную возможность.

Литература

1. Биниальность и гомология в геологии: Тезисы докладов международного симпозиума. Тюмень: ТюмГНГУ, 1966. 58с.

2. Биниальность и гомология — новое направление в геологии: Межвузов. сборник научных трудов. Тюмень: ТюмГНГУ, 1997. 112 с.

3. Биниология, связь с другими парадигмами естествознания: Межвузовский сборник научных трудов. Тюмень: ТюмГНГУ, 2002. 213 с.

Глава 2

ГЕОЛОГИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

К МИНЕРАЛОГИИ КАРБОНАТНО-ФОСФАТНЫХ ПОРОД СУБСТРАТА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОБАЛЬТОНОСНЫХ КОРОК МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР (ТИХИЙ ОКЕАН)

Л. А. Азарнова, Н. А. Анашкина, О. А. Якушина, Е. Г. Ожогина
Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Железомарганцевые кобальтоносные корки являются потенциальными комплексными рудами марганца, кобальта, меди и никеля. Практический интерес в них также представляют платина, вольфрам, молибден, ванадий и редкие земли. Корки приурочены к подводным горам Мирового океана, где они нарастают на поверхность скальных и твердых пород, свободную от рыхлых осадков.

Магеллановы горы — цепь гайотов в северо-западной части Тихого океана — являются одной из наиболее перспективных провинций такого типа руд, и Россия планирует закрепить свой приоритет в открытии здесь залежей рудных корок, как только будет принята необходимая для этого нормативно-правовая база.

В районе Магеллановых гор самым распространенным типом субстрата являются вулканогенные породы раннемелового возраста (анкарамиты, океаниты, трахибазальты, их туфы и туффиты), перекрытые альб-сеноманскими известняками, и фосфатизированные позднемеловые брекчии. Реже в качестве субстрата встречаются биогермные (альб-сеноманские) и фораминиферо-кокколитовые фосфатизированные известняки (палеоценовые).

Карбонатно-фосфатные породы подводных гор океана как самостоятельные объекты исследования — фосфориты — были охарактеризованы в ряде работ [2]. В то же время минеральный состав таких пород, являющихся субстратом рудных корок, отдельно и специально не рассматривался.

Изучение карбонатно-фосфатных пород субстрата железомарганцевых корок Магеллановых гор проводилось с применением комплекса современных методов минералогических исследований (высокоразрешающая оптическая и электронная микроскопия, рентгенография и рентгенотомография) на материале технологической пробы массой 400 кг. Из продуктов ситового анализа дробленой руды технологической пробы были отобраны желвакообразные фосфориты и фосфатизированные известняки.

Фораминиферовые известняки белого цвета, неравномерно цеолитизированные и фосфатизированные, достаточно часто ожелезнены и присыпаны вернадитовой крошкой. Нередко известняки содержат рудную минерализацию за счет нарастающих на них железомарганцевых корок. По мере увеличения степени фосфатизации известняки визуально становятся более плотными, кремовыми и розоватыми с пустотами от выщелоченных раковин фораминифер. Поверхность пустот часто выполнена оранжевым полиминеральным агрегатом, образующим также на отдельных участках псевдоморфозы по фосфатизированному известняку. По данным рентгенографического анализа такие агрегаты сложены апатитом, гетитом, монтмориллонитом, галлуазитом и гидрофосфатом марганца — свитцеритом. Известняки, наиболее интенсивно фосфатизированные, приобретают желвакообразный облик. Это плотные образования с гладкой поверхностью и насыщенной розовой, реже коричневой окраской.

С целью выявления и визуализации породообразующих фаз и особенностей их взаимоотношений методом рентгенотомографии были изучены четыре типичных образца карбонатно-фосфатных пород. Породы сложены дисперсными кальцитом и апатитом, находящимися в тесном срастании в различных количественных соотношениях. В плотных желвакообразных образованиях апатит слагает основную массу породы и преобладает над кальцитом, тогда как в фосфатизированных известняках он встречается в виде неравномерной локальной вкрапленности или пятен. В одном из образцов также была обнаружена сильнопоглащающая фаза, представленная, вероятно, оксидами железа.

Плотные желвакообразные фосфориты были исследованы методами аналитической электронной микроскопии с целью выявления особенностей микростроения кальцита и апатита, а также выявления и диагностики акцессорных фаз. Установлено, что апатит образует плотные агрегаты короткостолбчатых кристаллов размером до 2—4 мкм, пространство между которыми выполнено тонкодисперсными гидроксидами и оксидами марганца (преимущественно вернадитом). Агрегаты апатита находятся в тесной ассоциации с агрегатами кристаллического кальцита, при этом граница между ними четкая, и апатит вблизи нее хуже раскристаллизован. Нитевидные кристаллы галлуазита длиной до нескольких десятков микрон были обнаружены в поровом пространстве желваков. Барит образует агрегаты таблитчатых кристаллов с размерами отдельных индивидов до 15 мкм. Также наблюдаются отдельные кубические кристаллы пирита (0.2—0.3 мкм), приуроченные к апатиту.

Большой интерес представляют самостоятельные фазы редких земель — церианит $(Ce, Th)O_2$ и паризит $(Ce, La)_2Ca(CO_3)_3F_2$. Церианит образует пленки, скопления и отдельные зерна размером в десятые доли микрона на поверхности кристаллов апатита. В ассоциации с церианитом методом микродифракции был установлен паризит.

Проведенные исследования позволили выявить особенности минерального состава и строения карбонатно-фосфатных пород субстрата железомарганцевых корок Магеллановых гор и идентифицировать форму нахождения в них редкоземельных элементов. Полученные данные могут иметь практическое значение при разработке технологий переработки этого вида минерального сырья.

Литература

1. *Авдонин В. В., Кругляков В. В., Понамарева И. Н., Титова Е. В.* Полезные ископаемые мирового океана. М.: Изд-во МГУ, 2000.

2. *Батурин Г. Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004.

ЛИТОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ВЕРХНЕУХТИНСКИХ БОКСИТОВ ЮЖНОГО ТИМАНА

В. В. Беляев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Основные ресурсы известных на Южном Тимане визейских осадочных бокситов сосредоточены в Тимшерском и Кедвинском месторождениях (см. рисунок). Бокситы первого месторождения достаточно полно охарактеризованы в ряде работ (1—4 и др.). Что же касается бокситов Кедвинского месторождения и, прежде всего, его наиболее крупной Верхнеухтинской залежи, то их литолого-минералогические разновидности изучены пока слабо.

Бокситы в этой залежи умеренно глиноземистые, высококремнистые. По средней величине кремниевого модуля (Al_2O_3/SiO_2) уступают каолинит-бемитовым бокситам Тимшерского месторождения, но в отличие от тех являются более технологичным сырьем для производства глинозема, поскольку относятся к бессернистой малокальциевой и легче вскрываемой каолинит-гиббситовой руде. Смешаный каолинит-бемит-гиббситовый тип бокситов имеет относительно небольшое развитие и встречается почти в десять раз реже, чем каолинит-гиббситовый. Содержания этих трех главных минералов в бокситах с модулем 2.1 и выше, определявшиеся нами в 65 валовых пробах, изменялись в следующих пределах (в %): гиббсита от 22.2 до 71.7; бемита от 0 до 41.3; каолинита от 16.7 до 50.1 и составили в среднем соответственно 45.4; 6.2 и 37.6 %.

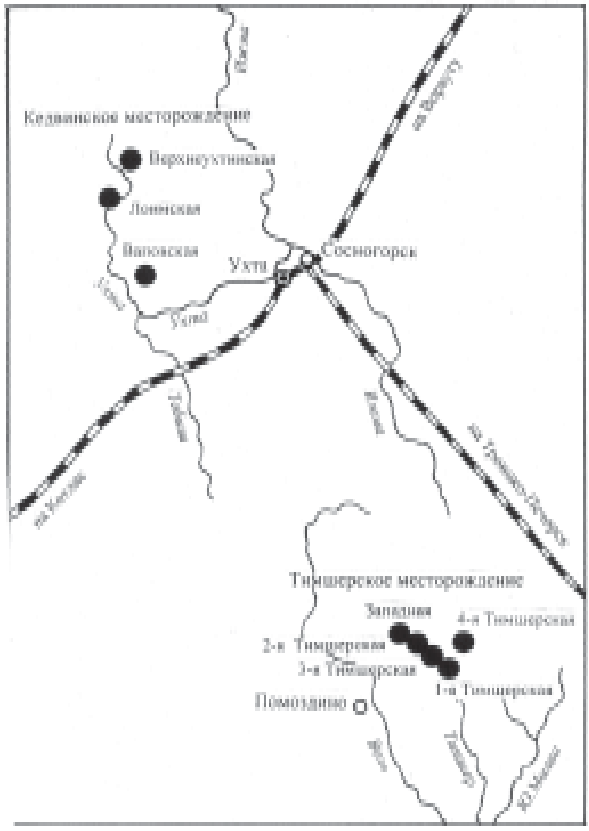


Схема расположения Кедвинского и Тимшерского месторождений и их основных залежей

Бокситы Верхнеухтинской залежи как и тимшерские представлены больше пелитовыми разновидностями. Заметное распространение получили здесь не характерные другим южнотиманским месторождениям и залежам обломочные “песчаниковидные” бокситы. Небольшое развитие имеют каменистые и редкоолитово-бобовые бокситы.

Рудоносная толща, содержащая обломочные бокситы, чаще имеет ритмичное строение, состоящее из одного-трех ритмов. Бокситы, приуроченные к основанию ритмов, образуют линзовидно-пластовые тела различной протяженности. Их мощность не превышает 1.5 м, нередко составляет всего 0.1—0.3 м.

Так называемые песчаниковидные бокситы в действительности сложены разноразмерными обломками, от гравийных до пелитовых включительно, и относятся, как правило, к смешанным переходным разностям. В этом можно убедиться даже при беглом просмотре шлифов под микроскопом. Для более достоверных данных по фракционному составу обломочных бокситов нами был произведен механический анализ изредка встречающихся их слабо сцементированных разностей. Для анализа были отобраны два образца бокситов, наиболее заметно отличавшиеся по спектру слагающих их обломков и зерен. В целях более полной дезагрегации они подвергались многократному последовательному замачиванию водой, замораживанию и размораживанию. Такой спо-

соб дезинтеграции позволил получить более объективную информацию об истинном гранулометрическом составе бокситов, так как производился без механического воздействия

Результаты этих анализов (табл. 1) подтвердили большую невыдержанность материала по крупности. Особенно широко варьируют в обломочных бокситах гравийная, крупнопесчаная и крупнопелитовая фракции, несколько меньше алевритовая и тонкопелитовая. Мало изменчиво содержание лишь мелкосреднезернистой песчаной фракции. Бокситы обр. 61-16 по соотношениям гранулометрических фракций относятся к песчанистой алевро-пелитовой разности, а обр. 61-21 к пелитистой гравийно-песчаной.

Окатанность обломков зависит от их размеров. Лучше окатаны обломки мелкогравийной и крупнопесчаной размерности. Они чаще имеют овально-округлую форму. В более мелких фракциях преобладают полуокатанные, угловатоокатанные формы.

Предполагалось, что по содержанию главных рудообразующих компонентов обломочные бокситы будут существенно отличаться от пелитовых и каменистых.. Оказалось, что несмотря на значительные вариации химического состава как внутри, так и между литологическими разновидностями бокситов, по среднему содержанию и соотношению основных химических компонентов все эти три разновидности вполне сопоставимы (табл. 2).

Глиноземсодержащие минералы — гиббсит, каолинит и особенно бемит, распределены также весьма неравномерно. В пелитовых разновидностях бокситов бемит часто отсутствует, а в обломочных его содержание изредка достигает более 20 % (табл. 2), но в среднем составляет около 7 %. В каменистых бокситах бемит встречается постоянно, причем в отдельных пробах почти в том же количестве, что и гиббсит.

Гиббсит и каолинит во всех трех литологических разновидностях бокситов являются рудообразующими. Наиболее высокие содержания гиббсита были установлены среди пелитовых бокситов, а не в обломочных, как ожидалось. Каолинит является самым выдержанным рудообразующим минералом. Его содержание находится в прямой зависимости от содержания SiO_2, поскольку иные кремнийнесущие минералы в бокситах отсутствуют.

Таблица 1

Гранулометрический состав обломочных бокситов Верхнеухтинской залежи

№ обр.	Фракции, мм			
	Гравийная > 1.0	Песчаная 1.0-0.5; 0.5-0.1	Алевритовая 0.1-0.01	Пелитовая 0.01-0.001; < 0.001
	Содержание, вес. %			
61-16	2.16	4.52; 18.40	22.35	32.52; 20.05
61-21	27.08	29.06; 18.90	7.71	7.71; 10.14

Таблица 2

Химический и минеральный составы основных литологических разновидностей бокситов Верхнеухтинской залежи, %

Химические компоненты и главные минералы	Обломочные (10)	Пелитовые (10)	Каменистые (5)
SiO_2	16.50 – 24.12 18.69	14.32 – 21.60 18.38	19.64 – 20.78 19.97
TiO_2	2.25 – 3.00 2.64	2.32 – 2.90 2.71	2.40 – 2.81 2.59
Al_2O_3	48.90 – 53.25 51.03	46.42 – 53.12 49.23	46.42 – 51.47 48.98
Fe_2O_3	1.06 – 4.64 2.49	1.12 – 6.40 3.94	3.84 – 6.24 5.00
S	сл. – 0.04 0.02	сл. – 0.16 0.05	0.01 – 0.05 0.03
CaO	0.11 – 0.35 0.20	сл. – 1.85 0.46	0.11 – 0.46 0.33
Al_2O_3 / SiO_2	2.10 – 3.12 2.73	2.19 – 3.71 2.68	2.26 – 2.62 2.45
Бемит	1.19 – 22.80 7.06	0 – 4.95 2.68	3.35 – 21.77 9.24
Гиббсит	28.18 – 54.73 45.20	39.67 – 60.31 47.93	24.91 – 44.17 36.97
Каолинит	35.48 – 43.90 40.18	30.79 – 45.45 39.47	42.23 – 44.68 42.94

Примечания. 1. В скобках — количество проб; 2. Над чертой — пределы содержаний, под чертой — среднее содержание; 3. Расчеты произведены по бокситам с бортовым модулем ≥ 2.1.

Таблица 3

Химический и минеральный составы гранулометрических фракций боксита в образце 61-21 из Верхнеухтинской залежи

Химические компоненты и основные минералы	Содержание, вес. %				
	Фракции, мм				
	> 1.0	0.5—1.0	0.1—0.5	0.01—0.1	< 0.01
SiO_2	11.90	9.80	16.18	23.18	26.78
TiO_2	2.10	2.08	1.88	2.28	1.85
Al_2O_3	56.27	56.54	53.17	48.87	48.59
$Fe_2O_{3\ общ.}$	0.63	1.25	0.62	1.69	1.27
CaO	0.15	0.61	0.15	0.30	0.30
MgO	0.28	0.66	0.35	0.35	0.44
Na_2O	0.03	0.01	0.02	0.05	0.03
K_2O	0.09	0.07	0.09	0.10	0.08
P_2O_5	0.12	0.09	0.12	0.11	0.10
H_2O^+	27.34	30.51	26.43	22.47	20.32
Al_2O_3/SiO_2	4.73	6.47	3.28	2.12	1.81
Гиббсит	66.6	68.0	59.4	44.1	32.8
Бемит	3.3	4.7	< 2.0	< 2.0	5.3
Каолинит	25.6	21.1	34.8	49.5	57.6

Из этих трех разновидностей наибольший интерес с научной и практической точек зрения представляют обломочные бокситы. Они дают более полную информацию о происхождении осадочных бокситовых месторождений. Особенности распределения главных рудообразующих компонентов по гранулометрическим фракциям позволяют выбрать более рациональную технологию обогащения бокситов. Учитывая это, нами было произведено раздельное изучение каждой выделенной фракции. Результаты их анализов (табл. 3) показали, что между гранулометрическим, химическим и минеральным составами существуют определенные закономерности.

Установлено, что наименее кремнистое (9.8 % SiO_2) высокомодульное (6.47) рудное вещество сосредоточено в крупнопесчаной фракции. Соответственно к ней же приурочено наибольшее содержание гиббсита (68 %) и наименьшее – каолинита (21.1 %). С уменьшением размеров фракций до пелитовой включительно происходит последовательное снижение величины кремниевого модуля, содержаний глинозема и гиббсита, и как следствие столь же закономерное повышение содержаний кремнезема и каолинита. Пелитовая фракция по модулю (1.81) уже не отвечает кондиционному бокситу. Сходная тенденция наметилась и в сторону укрупнения обломков. Так, гравийная фракция, представленная в основном мелким гравием, содержит по сравнению с крупнопесчаной уже заметно больше кремнезема и каолинита и меньше гиббсита.

Выявленные различия в составе гранулометрических фракций в случае необходимости могут послужить основой при выборе способа обогащения такого типа бокситов. Произведенные нами расчеты показывают, что при полном удалении пелитовой фракции бокситов можно получить рудный концентрат, содержащий около 55 % Al_2O_3 и 11.5 % SiO_2. Он состоял бы из 63 % гиббсита, 28 % каолинита и порядка 3 % бемита. Выход концентрата составил бы при этом до 80 % от начального веса бокситов. Добиться таких результатов на практике, конечно, не удастся, но получить обогащенные продукты с улучшенными показателями вполне реально. Примеры такого рода уже имеются.

Приведенные выше данные подтверждают ранее сложившиеся представления об образовании Верхнеухтинской бокситовой залежи. Не вдаваясь в детали, отметим, что еще в самом начале разведочных работ эта залежь нами была отнесена к долинному морфогенетическому типу и указана на ее связь с аллювиальными фациями. Позднее В. Г. Колокольцев [4], специально изучавший палеогеографические условия времени бокситообразования в районе Кедвинского месторождения, установил, что залежи бокситов здесь приурочены к фациям проточных озер и к аллювию мелких рек. Такие проточные озера, вероятнее всего, представляли собой временные водоемы, возникавшие в затопляемых пойменных участках речных долин.

Литература

1. *Беляев В. В.* Минералогия и генезис бокситов Южного Тимана. Л.: Наука, 1974. 182 с.

2. *Бушинский Г. И., Закруткин В. Е.* Геохимия бокситов Южного Тимана. М.: Наука, 1978. 123 с.

3. *Демина В. Н.* Бокситы Среднего и Южного Тимана. М.: Наука, 1977. 136 с.

4. *Колокольцев В. Г.* Геологические основы прогнозной оценки Тимана на нижнекаменноугольные бокситы: Автореф. дисс... канд. г.-м. наук. Л., 1978. 29 с.

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГРАНУЛИРОВАННОМ КВАРЦЕ

Н. Н. Борозновская [1], Н. Г. Быдтаева [2], Т. С. Небера [1]
[1]Томский государственный университет, Томск; [2]ЦНИГРИ, Москва

Природное кварцевое сырье и получаемые из него особо чистые кварцевые концентраты находят широкое применение в различных отраслях промышленности высоких технологий — радиоэлектронной, полупроводниковой и т. д. Вопросы оценки качества сырья на ранних этапах геолого-разведочных работ — одни из самых актуальных. Важным показателем является содержание структурных примесей в кварце. Ранее [1] нами для предварительной оценки качества кварцевого сырья был предложен метод термо- и рентгенолюминесценции (ТЛ и РЛ), учитывающий так же опыт других исследователей [3]. На данном этапе исследований представляется важным изучить типоморфное значение люминесценции исследуемого кварца, что позволит связать особенности структурного несовершенства кварца с условиями его образования. В качестве объектов изучения были выбраны месторождения Уфалейского кварценосного района (Средний Урал). В этом районе находятся эталонные месторождения высококачественного гранулированного кварца — Кыштымское и Кузнечиха. Месторождения приурочены к габбро — амфиболитам, метаморфизованным в условиях амфиболитовой фации. Комплекс посткварцевых образований представлен плагиоаплитами, фенитами, субщелочными гранитами [4].

Кроме того, изучены кварцы месторождений и проявлений Восточного Саяна. Объекты приурочены к С-З обрамлению Гарганской глыбы, к полосе развития кремнисто-карбонатных пород (которые в качестве чехла залегают на гарганском гнейсовом метаморфическом комплексе (Рощектаев, 1976). Высококачественный кварц образовался в результате тектоно-метасоматических преобразований кремнисто-карбонатной толщи в условиях сдвигового геодинамического режима [2].

Спектры РЛ исследуемых образцов представлены серией полос излучения в диапазоне 340—710 нм, за которые могут быть ответственны следующие, в основном, “не примесные” центры (λ, нм): 390—400 — SiO_4^{3-}; 420—430 — AlO_4^{4-}/Na^+; 480—520 — AlO_4^{4-}/Li^+; 450—470 — собственные дефекты матрицы SiO_2; 370 и 620 нм — собственные дефекты типа O*; 670—700 нм — возможно, междоузельный кислород.

ТЛ в диапазоне 20—320 °С связана с примесными ионами, выступающими в роли активаторов и соактиваторов люминесценции (Ge, Al, Li, Na) [5]. Вакансии кислорода и дефектные кремнекислородные тетраэдры выступают в роли глубоких электронных ловушек (собственные дефекты). Они ответственны за ТЛ в диапазоне 320—500 °С. На кривых ТЛ исследуемого кварца участие собственных дефектов выявляется по высокотемпературной люминесценции в интервале 300—460 °С. Отношение концентраций собственных дефектов к примесным, выявленное по РЛ и ТЛ, предлагается считать люминесцентным коэффициентом оптической чистоты кварца. Сравнение люминесцентных характеристик достаточно большой подборки образцов кварца различных генетических типов позволило сделать следующие обобщения:

1. Для исследуемого кварца характерно наличие собственных точечных дефектов, которые при рентгеновском, оптическом воздействии и в процессе ТЛ реализуются как центры свечения и центры захвата. Их образование тесно связано с дислокационно-метаморфическими преобразованиями так же как и образование самого гранулированного кварца. Так что люминесценция собственных дефектов в кварце отражает степень проявления пластической деформации. И если учесть, что наиболее чистые и однородные зерна кварца образуются при рекристаллизации, как максимальном проявлении пластической деформации, становится понятной высокая степень корреляции между концентрацией собственных дефектов, участвующих в люминесценции, и качественно-генетическими характеристиками кварца.

2. Индивидуальность спектров РЛ и ТЛ для высококачественного кварца различных регионов обусловлена характером дислокационно-метаморфических преобразований данного региона, возможностью повторной рекристаллизации.

3. Особый интерес вызывает региональный характер РЛ O^*_{370}. Эта полоса РЛ, полученная после прокаливания, характерна именно для уральского кварца. У образцов саянского кварца она выражена слабо. Наблюдается прямая зависимость между интенсивностью РЛ на 370 нм и коэффициентом светопропускания (КСП). В то же время характерна обратная корреляция между $РЛ_{370}$ и содержанием CH_4, CO и значением CO/CO_2. Данный факт может свидетельствовать о влиянии окислительного потенциала на УФ люминесценцию, что согласуется с данными других исследователей, полученными ранее [6]. На основании этого можно сделать вывод о том, что формирование гранулированного кварца Урала и Восточных Саян проходило в различных окислительно-восстановительных условиях. Это и нашло отражение в спектрах РЛ и ТЛ для кварца разных регионов.

Литература

1. *Борозновская Н. Н., Быдтаева Н. Г.* Роль собствен-

ной люминесценции при оценке качества кварцевого сырья // Геммология. Томск: Изд-во ТГУ. 2004. С. 58—65.

2. *Быдтаева Н. Г., Киселева Р. А., Яшин В. Н.* Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценосного района (Восточный Саян) Кремнезем: Материалы Межд. семинара. Сыктывкар, Геопринт, 2004. С. 85 —86.

3. *Вотяков С. Л., Крохалев В. Я., Пуртов В. К., Краснобаев А. А.*. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца // Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1993. 70 с.

4. *Красильников П. А.* Кварцевые жилы Кузнечихинского месторождения гранулированного кварца Разведка и охрана недр, 1999, № 3. С. 11—15.

5. *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.

6. *Матросов И. И., Погорелов Ю. Л.* Влияние прокаливания на спектры рентгенолюминесценции // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977. № 9. С. 89—94.

НЕОБЫЧНЫЕ ГРАНАТЫ ИЗ ГРАНИТО-ГНЕЙСОВ ЯДРА ХОБЕИЗСКОЙ АНТИКЛИНАЛИ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Д. А. Варламов[1], А. А. Соболева[2]
[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка;
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Очень необычные по составу и характеру химической зональности гранаты были обнаружены при проведении исследований гранито-гнейсов Свободненского массива на Приполярном Урале. Необычность их составов проявляется как в сложной высококонтрастной зональности, так и в редко встречающемся компонентном составе (Alm+Grs+[Sps] -> Alm+Grs при полном отсутствии пироповой компоненты).

Находки гранатов похожего состава (но без пояснений) были сделаны ранее Е. П. Калининым в гранитах Торговского массива, расположенного к югу от рассматриваемого района [1]. Контрастно-зональные гранаты из кислых метатуфов пуйвинской свиты с похожей зональностью, но иного состава, были исследованы Я. Э. Юдовичем и было сделано заключение о двустадийности их эволюции, несколько отличающееся от наших выводов [2].

Свободненский массив расположен на Приполярном Урале на левобережье р. Народы. Это один из целого ряда небольших автохтонных и паравтохтонных гранитных массивов, представленных в ядерной части крупной Хобеизской антиклинальной структуры Центрально-Уральского поднятия, в обрамлении метаморфических пород амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций — гнейсов, амфиболитов, кристаллических сланцев и кварцитов нярτинской свиты нижнего рифея и маньхобеинской свиты среднего рифея. Среди пород маньхобеинской свиты встречаются прослои мраморов и карбонат-содержащих сланцев [3]. Породообразующие минералы (в об. %) гранатсодержащих гранито-гнейсов и лейкократовых гранито-гнейсов — кварц (30—45), плагиоклаз (30—45), калиевый полевой шпат (5—40) и биотит (1—3). Породы содержат небольшое количество мусковита, замещающего биотит, а также образующего самостоятельные чешуйки. Акцессорные минералы представлены алланитом (обычно с каймами эпидота), гранатом, титанитом, цирконом, апатитом, кальциоанкилитом, фергюссонитом, единичными зернами щелочного амфибола (предположительно гастингсита); рудные — пиритом и более редким пирротином, а также магнетитом.

Гранат содержится в гранитоидах массива и вмещающих гнейсах и кристаллических сланцах в заметных количествах (изредка до 5 об. %). Он образует розовато-красные мелкие зерна, равномерно распределенные по породе или группирующиеся в линзовидные скопления, вытянутые согласно гнейсоватости. Наиболее интересным по химизму оказался гранат из инъекционных мигматитов светло-серых мелкозернистых двуслюдяных плагиогранито-гнейсов в биотитовых мезократовых гнейсах серого цвета. Гранат образует мелкие, до 200 мкм идиоморфные кристаллы — кубоктаэдры, иногда близкие к кубу, и ромбододекаэдры слегка искаженной, уплощенной формы, одиночные и в сростках. Зерна прозрачные, светло-розовые, без видимой оптической зональности, равномерно изотропные.

Химизм граната оказался весьма необычен: это крайне низкомагнезиальный [спессартин]-альмандин–гроссуляр с ярко выраженной контрастной зональностью (рис. 1) — центральная, наиболее марганцовистая ($Sps_{22}Alm_{32}Grs_{43}$) часть (в некоторых гранатах рассеченная радиальными “лучами”, по составу аналогичными периферийной зоне); промежуточная периферия, наиболее железистая ($Sps_{7\text{-}10}Alm_{46\text{-}51}Grs_{40}$), и кайма, сложенная практически чистым альмандин-гроссуляром ($Alm_{42}Grs_{53}$). Содержание андрадитового минала не превышает 3—4 %. Такая “колоколообразная” зональность (рис. 2) по железу и марганцу очень типична для роста граната на стадии прогрессивного метаморфизма, когда фиксация почти всего марганца в ядрах кристаллов с постепенным уменьшением к периферии ядерной части хорошо объясняется в рам-

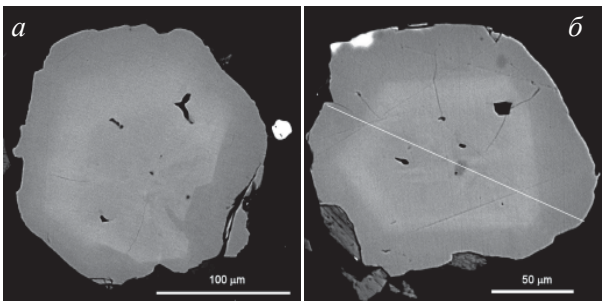
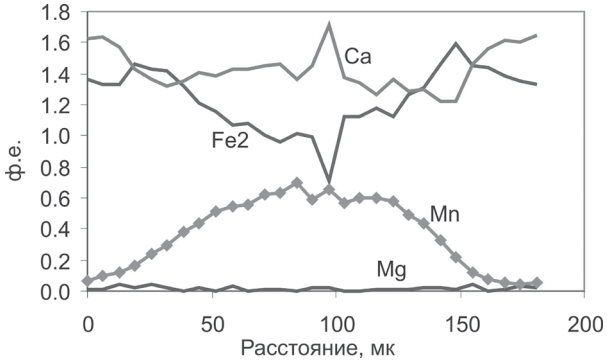


Рис. 1. Высококонтрастная зональность гранатов. Изображение в обратно-рассеянных электронах



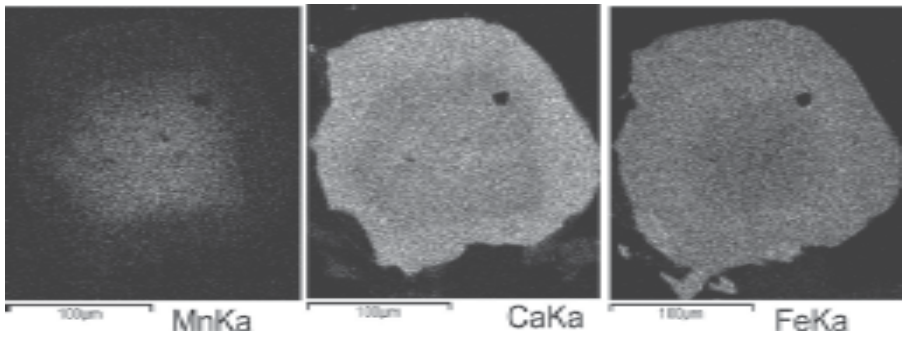


Рис. 2. Профиль через зерно граната и карты распределения элементов в гранате на рис. 1

ках ростовой модели зональности граната. Однако, для гранитоидов совершенно нетипична столь высокая постоянная доля гроссуляровой компоненты. А составы кайм при почти равных долях Alm и Grs вообще практически не встречаются в природных парагенезисах. Отметим, что в сходных гранито-гнейсах с площадным распространением гранаты имеют слабозональное строение и составы, близкие таковым в ядерных частях описываемых зерен, т.е. отвечают только первой стадии роста. Такие же составы ($Sps_{20}Alm_{29}Grs_{46}$) имеют и мелкие (до 25 мк) хорошо ограненные, идиоморфные гранаты в ядрах крупных зерен альбита, что говорит об их синхронной нуклеации с ядрами крупных гранатов. Иногда в гранатах наблюдаются микровключения еще более кальциевого граната же (Grs до 54 %) (рис. 1,-б), возможно, реликтового происхождения (темная фаза в центре зерна и пик на профиле).

Объяснение механизма генезиса этих гранатов выходит за рамки данных тезисов, но, вероятно, гранаты такого состава могли начать образовываться при высокотемпературной метасоматической перекристаллизации карбонатсодержащих пород субстрата на этапе прогрессивного метаморфизма и гранитизации, а каймы росли уже в условиях довольно высокобарного (до 6 кб) регрессивного метаморфизма. Существующая зональность кристаллов граната свидетельствует о двух этапах их роста, что совпадает с интерпретациями возрастов цирконов из гранито-гнейсов массива (по данным локального датирования цирконов (SHRIMP-II, ЦИИ ВСЕГЕИ) — два этапа кристаллизации: 553±8 млн лет и 476±11 млн лет [4]). Вероятно, кристаллизация циркона первой генерации и рост ядерных частей кристаллов граната происходили в условиях прогрессивного ультраметаморфизма при гранитизации и последующем анатексисе, которые привели к образованию гранито-гнейсов массива. А формирование второй генерации циркона и оболочки кристаллов граната происходило при последующем палеозойском эндогенном событии.

Литература

1. *Тимонина Р. Г.* Петрология метаморфических пород Приполярного Урала. Л.: Наука, 1980. 104 с.

2. *Юдович Я. Э., Мерц А. В., Пыстин А. М.* Контрастно-зональные гранаты в кислых метатуфах из рифейских отложений Приполярного Урала // Народное хозяйство Республики Коми. 1992. Т. 1. № 3. С. 492—504.

3. *Государственная геологическая карта Российской Федерации.* Масштаб 1:200 000 (второе издание). Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2001. (Принята к изданию).

4. *Свободненский гранито-гнейсовый массив (Приполярный Урал)* / А. А. Соболева, О. В. Удоратина, Н. А. Кузенков и др. // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 2005. Вып. 3. С. 65—96. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН. Вып. 119).

РЕДКОЕ ЗОЛОТО РУДНОГО ОБЛИКА РОССЫПЕПРОЯВЛЕНИЯ БЕЗДУБОВО

Ю. В. Глухов, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Б. А. Макеев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *glukhov@geo.komisc.ru*

На сегодняшний день не существует единой точки зрения по вопросу происхождения золота останцового водораздельного россыпепроявления Бездубово (Сысольская мульда, Койгородский район Республики Коми), приуроченного к базальным псефитам среднеюрского возраста, регионально стратиграфически несогласно залегающих на красноцветах и пестроцветах триаса.

В ряде работ [3, 4] авторы довольно уверенно связали выявленные ими особенности морфологии и состава бездубовского золота с длительной его транспортировкой и (или) неоднократным переотложением, т. е. определили его отчетливый кластогенный характер (гипотеза "пространственно удаленных источников золота"). В то же время есть работы [2], в которых авторами отмечены в ряде случаев присутствие в базальных юрских псефитах Бездубово частиц с морфологией, близкой для золота рудных (коренных) объектов. Вследствие последнего было также высказано предположение о смешанном (полигенном) характере золота Бездубово, часть которого может иметь близкорасположенный гипотетический источник коренного золота. Разумеется, перспективы региона на золото в зависимости от выбора соответствующей интерпретации происхождения золота оказываются совершенно различными.

Совсем недавно нам удалось показать, что в подавляющем числе примеров золото Бездубово представлено специфичными пресс-формами, возникшими в результате ледниковой деятельности в плейстоцене [6]. По этой причине многие частицы золота, вследствие гляциогенных повторных деформаций, приобрели характерные угловатые формы ложного ("псевдорудного") облика, похожие на те, которые присущи золоту коренных источников или характерны для незначительно окатанного золота из близкорасположенных рудных объектов.

Вместе с тем нам все же удалось обнаружить редкие частицы золота, которые по ряду признаков можно уверенно отнести к золоту рудных объектов, чему посвящено настоящее сообщение.

Описываемое рудное золото (частота встречаемости — 11 / 1575) в ряде случаев отчетливо вычленялось из основной массы золота Бездубово своей морфологией. Так, приводимая нами серия сканированных изображений (рис. 1), полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300 (крепление на алюминиевой шайбе, напыление углеродом), наглядно демонстрирует присутствие в базальных грубообломочных осадках юры частиц, имеющих отчетливые черты золота объектов коренного типа. Среди них есть частицы, имеющие кристаллические поверхности (рис. 1, а—в, г—е). Встречаются частицы золота, весьма похожие на агрегатные сростки (рис. 1, б, в, д). Вместе с тем практически все частицы золота имеют в большей или меньшей степени выраженные признаки окатывания и гляциального сдавливания. Так, например, одна частица (рис. 1, в, е) с одной стороны имела поверхность, соответствующую предположительно обстановке кристаллизации золота в условиях заполнения свободного пространства. В то же время другая ее сторона имеет характерный тороидальный валик с тонкими пленочными наклепами, которые являются четким признаком механической микроковки золота в вод-

Состав и пробность рудного золота россыпепроявления Бездубово
(данные микрозондового анализа поверхности золотин)

Номер пробы, образец	Элементный состав, мас %			Пробность, ‰
	Cu	Ag	Au	
1786/21-БЕЗ-02 (1)	0.0	4.6	95.4	954
1786/21-БЕЗ-02 (2)	0.0	7.2	92.8	928
1786/21-БЕЗ-02 (3)	0.0	12.9	87.1	871
1786/21-БЕЗ-02 (4)	0.0	12.9	87.1	871
1786/120-БЕЗ-02 (1)	0.0	10.0	90.0	900
1786/120-БЕЗ-02 (2)	0.0	10.2	89.8	898
1814/61-БЕЗ-02 (1)	0.0	1.3	98.7	987
1814/61-БЕЗ-02 (2)	1.2	3.2	95.6	956
1814/61-БЕЗ-02 (3)	0.0	11.2	88.8	888
1840/1-БЕЗ-03 (1)	0.0	0.0	100.0	1000
1840/1-БЕЗ-03 (2)	0.0	11.9	88.1	881
1848/1-БЕЗ-03 (1)	0.0	1.4	98.6	986
1848/1-БЕЗ-03 (2)	0.0	5.9	94.1	941
1849/1-БЕЗ-03 (1)	0.0	4.9	95.1	951
1849/1-БЕЗ-03 (2)	0.0	7.6	92.4	924
1869/1-БЕЗ-03 (1)	0.0	0.0	100.0	1000
1869/1-БЕЗ-03 (2)	0.0	4.3	95.7	957
1869/1-БЕЗ-03 (2)	0.0	12.1	87.9	879
1869/2-БЕЗ-03 (1)	0.0	0.0	100.0	1000
1869/2-БЕЗ-03 (2)	0.0	0.0	100.0	1000
1869/2-БЕЗ-03 (3)	0.0	17.6	82.4	824
1872/1-БЕЗ-03	0.0	11.1	88.9	889
2154/1-БЕЗ-04 (1)	0.0	0.0	100.0	1000
2154/1-БЕЗ-04 (2)	0.0	8.6	91.4	914
2155/1-БЕЗ-04 (1)	0.0	0.0	100.0	1000
2155/1-БЕЗ-04 (2)	0.0	1.9	98.1	981
2155/1-БЕЗ-04 (3)	0.0	11.1	88.9	889

Примечание. Цифры в скобках возле номера соответствуют анализам в отдельных точках частиц золота.

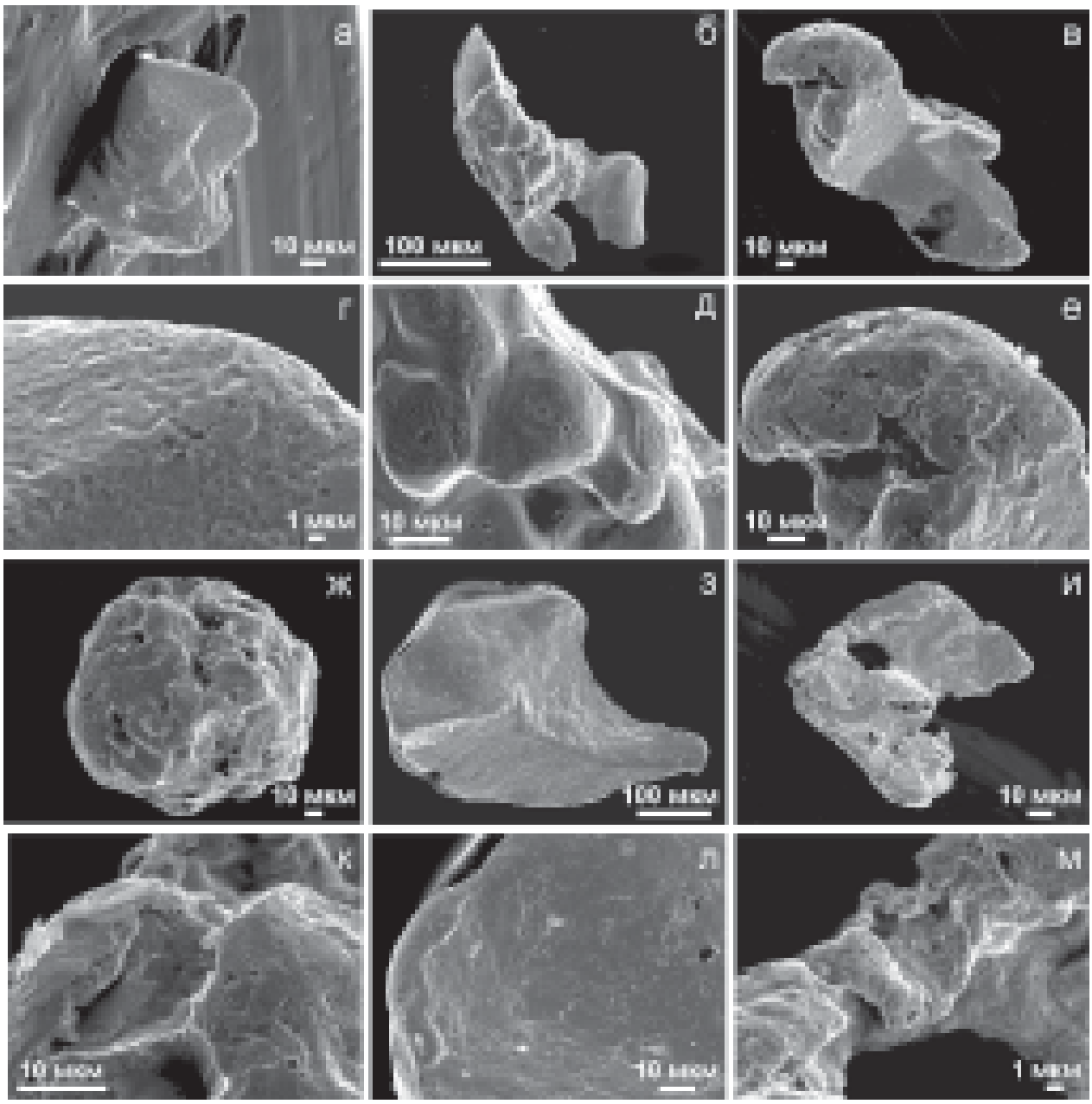


Рис. 1. Общий вид (а—в, ж—и) и соответствующие фрагменты поверхностей (г—е, к—м) частиц редкого золота россыпепроявления Бездубово с признаками незначительной транспортировки

ном потоке или в эоловом процессе [5, 7]. В другом примере (рис. 1, и, м) частица золота значительно окатана, а гляциальное сдавливание привело к деформированию ее поверхности и даже привело к разрыву ее сплошности. Никаких явных морфологических признаков рудного золота она не имеет. Тем не менее у нее и у подобных ей частиц золота (рис. 1, ж—и) тоже есть признак ближнего переноса или недавнего высвобождения из золотосодержащей породы (обломков пород или жильных агрегатов).

Так, изученные нами частицы из юрских псефитов Бездубово на фоне подавляющего числа (~ 99 %) других золотин, имеющих характерный однородный яркий блеск, красновато-желтый цвет и однородную пробность поверхности, составляющую 1000 ‰ (!) [1], выделялись под оптическим микроскопом серебристо-желтыми и зеленовато-серебристо-желтыми оттенками и имели в своем составе изменяющиеся по содержанию элементы-примеси (таблица) — серебро (от 0.0 до 17.6 мас. %) и в одном случае вместе с серебром еще и медь (1.2 мас. %), а также соответствующим образом характеризовались варьирующими и, в среднем, пониженными значениями пробности (от 824 до 1000 ‰). Отметим, что высокая пробность золота однозначно приурочена к участкам его окатывания. В полированном поперечном срезе одной вышеупомянутых частиц рудного золота (рис. 1, и, м) обнаружены субмикронные выделения халькопирита. По нашим данным, редкое рудное золото Бездубово надежно отличается от других частиц этого россыпепроявления анатомическим строением, а именно — прерывистым и фрагментарным развитием высокопробных оболочек.

Наконец, рудное золото отчетливо обособилось из

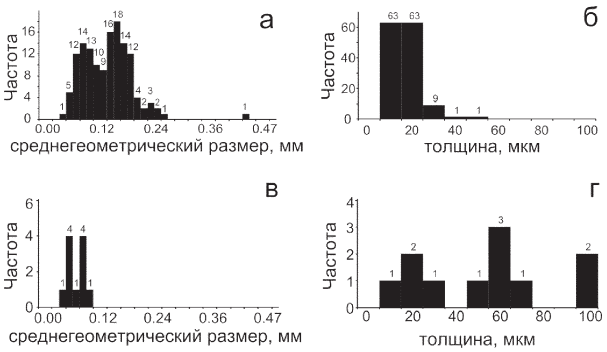


Рис. 2. Вариации кластогенного (а, б) и рудного (в, г) золота россыпепроявления Бездубово по среднегеометрическому размеру (а, в) и толщине (б, г)

основной массы золота Бездубово своими гранулометрическими характеристиками. Рудное золото в сравнении с другими частицами россыпепроявления (рис. 2, а, б) в среднем меньше по размеру (рис. 2, в), имеет в среднем большую толщину (рис. 2, г) и более высокий показатель изометричности.

Вместе с тем у основной массы золота Бездубово с высокопробными оболочками и редким рудным золотом этого россыпепроявления есть, по крайней мере, одна любопытная черта сходства — в обоих случаях частицы золота имеют примерно один и то же размах, характер распределения и средний показатель значений масс частиц.

Таким образом, изложенные результаты позволяют определить основную массу золота Бездубово как кластогенное золото, т. е. неоднократно переотложенное и имеющее отдаленные во времени и пространстве рудные источники. География источников описанной весьма редкой популяции частиц с признаками рудного золота также однозначно не ясна, но можно утверждать, что по отношению к золоту бездубовского коллектора рудное золото имеет черты относительно недавнего “высвобождения” и те же самые исходные рудные объекты. Рудное золото, скорее всего, попало в золотоносные юрские псефиты после раскалывания и измельчения до тонких фракций обломков каких-то золотосодержащих пород или руд в процессе однократной транспортировки в юрское время и время, весьма близкое к осадочного захоронения золота в россыпи. Аналогичным путем золото могло высвобождаться также из галек кварцевых жил, которые изобилуют в крупных гранулометрических классах базальных юрских псефитов россыпепроявления. Минералогическое изучение кварцевых галек (на предмет золотоносности), по-видимому, может отчасти пролить свет на происхождение золота Бездубово.

Авторы благодарны С. Н. Митякову и Э. С. Щербакову, давшим ценные консультации и оказавшим помощь при полевых работах, а также Н. Г. Голубевой, оперативно проводившей выделение концентратов тяжелой фракции минералов.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-5191-2006.5.

Литература

1. Золото Сысольской мульды / Ю. В. Глухов, Э. С. Щербаков, В. Н. Филиппов и др. // Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения. Тезисы докладов XIII Международного совещания “Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения”. Пермь, 22—26 августа 2005 г. / Пермский ун-т, 2005. С. 47—49.

2. *Митяков С. Н., Глухов Ю. В., Лютоев В. П.* Россыпное золото юга Республики Коми // Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения. Материалы Третьей Всероссийской научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 191—195.

3. *Майорова Т. П.* Минералогия золотоносных терригенных отложений мезозоя северо-востока Русской платформы // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всероссийской конференции, 17—19 февраля 1998 г.. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 39-40.

4. *Остащенко Б. А., Усков Н. Н., Цаплин А. Е., Митяков С. Н.* Мелкое золото ископаемых россыпей Европейского Северо-Востока / Минераловедение и минералогенезис. Сыктывкар, 1988. С. 18—23. (Труды Ин-та геол. Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 66).

5. *Петровская Н. В.* Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука, 1973. 347 с.

6. Плейстоценовые деформации золота из псефитов россыпепроявления Бездубово / Ю. В. Глухов, В.Н. Филиппов, С. И. Исаенко и др. // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии [Текст]: материалы совещания (Сыктывкар, 22 — 24 июня 2005 г.) / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 353—355.

7. *Филиппов В. Е., Никифорова З. С.* Формирование золота при воздействии эоловых процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предпр. РАН, 1998. 160 с.

ПОЛИМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ БАЛТИЙСКОГО И ЮГОРСКОГО ЯНТАРЯ

Е. А. Голубев, О. В. Ковалева
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
golubev@geo.komisc.ru, OlgaKovaleva@geo.komisc.ru

Янтарь является сложным органическим минеральным веществом, в силу чего существуют значительные затруднения при характеристике его структуры [1]. В качестве диагностических чаще всего применяются методы термического анализа [2], а также ИК и КР спектроскопии [3—5], последние из которых позволяют описать элементы молекулярной структуры. Многими исследователями отмечается коллоидно-полимерная природа янтаря и янтареподобных смол [6, 7]. Известно, что полимеры характеризуются надмолекулярными структурами. Имеющиеся в литературе данные, касающиеся изучения полимерной структуры янтаря и янтареподобных смол говорят о том, что визуализация субмикронных структурных элементов в янтарях является достаточно сложной задачей [6]. Данные электронной микроскопии янтарей в основном используются для анализа форм, размеров и способов группирования пустот [7, 8], которые играют существенную роль для степени прозрачности и цвета, являющихся важнейшими характеристиками янтаря как ювелирного и декоративного камня. Электронно-микроскопическое изучение надмолекулярного строения балтийского янтаря (Польша) проводилось, например, при помощи методов механического и химического диспергирования вещества, в результате которого минимальная степень дисперсности вещества янтаря была оценена в 450 нм [6], также при помощи РЭМ в образцах янтаря из провинции Хихия (Китай) наблюдались эллипсоидальные частицы величиной 170–420 нм. В целом, для решения задачи полного описания надструктуры янтарей и ископаемых смол необходимо комплексное использование различных методов изучения надмолекулярной структуры. Атомно-силовая микроскопия является одной из наиболее эффективных при исследовании надмолекулярного строения природных рентгеноаморфных веществ, в том числе сложных органических соединений [9]. В представленной работе в комплексе с данными ИК-спектроскопии приводятся результаты исследования строения янтаря методом атомно-силовой микроскопии.

Материалом для исследования послужили зерна балтийского (Калининградская обл.) и арктического (р. Песчаная, Югорский п-ов, образцы Н. П. Юшкина) янтаря диаметром ≈5÷10 мм. Зерна балтийского янтаря прозрачные, цвет переходный от янтарно-желтого к лимонно-желтому. Арктический янтарь представлен прозрачными и полупрозрачными зернами янтарно-желтого цвета.

Структурная диагностика образцов осуществлялась с использованием инфракрасной спектроскопии. Образцы янтарей тщательно измельчались (до порошкобразного состояния) и анализировались на ИК-спектрометре AVATAR360 FT-IR фирмы NICOLET Instruments (США) с приставкой МНПВО “NICOLET Smart MIRacle” фирмы “PIKE TECHNOLOGIES” (США) в диапазоне волновых чисел 4000–500 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$. Для снятия спектров образцы прикладывали к кристаллу ZnSe.

ИК-спектры изученных нами янтарей Балтики и Югорского полуострова (рис. 1) являются характерными для ранее изученных ИК-спектров янтарей,

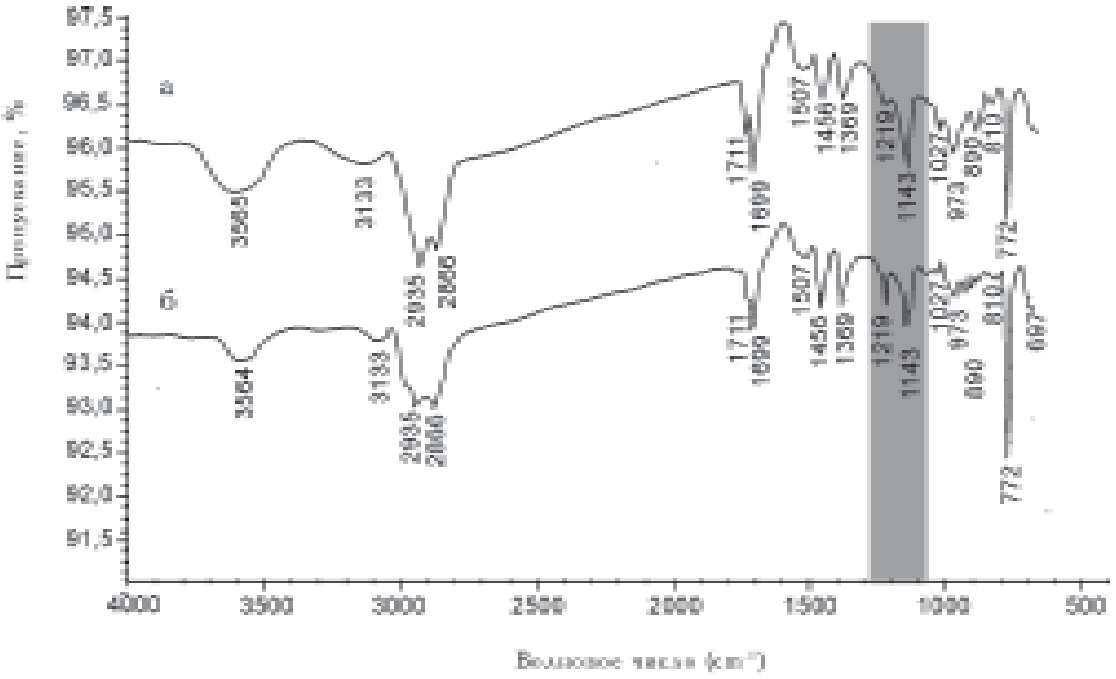


Рис. 1. ИК-спектр балтийского (а) и арктического (б) янтаря

именуемых сукцинитами [3—5, 7]. В спектрах присутствуют полосы поглощения в длинноволновой части спектра (между 1250 и 1110 $см^{-1}$), являющиеся, по мнению авторов вышеуказанных работ, диагностическими. При сравнении ИК-спектров янтарей Балтики и Югорского полуострова можно отметить заметные различия в интенсивности характерных для ископаемых смол полос поглощения тождественных функциональных групп.

Представляется важным, что, несмотря на сходные черты ИК-спектров с представленными в литературе, нами отмечено присутствие дополнительных полос поглощения. Присутствует слабая полоса при 1507 $см^{-1}$ в результате симметричных колебаний COO^- групп. Совокупность полос при 810 и 890 $см^{-1}$ (последняя полоса ранее была идентифицирована Н. П. Юшкиным [7]) характерны для трехядерных соединений (антрацен и фенантрен), а очень интенсивная полоса при 772 $см^{-1}$ характерна для соединения с двумя конденсированными ядрами (нафталин, аценафтен). Полоса при 1219 $см^{-1}$ отвечает колебаниям соединений $(C_6H_5)_2C=S$ (сера очень активно участвует в процессах поликонденсации, сшивая полимерные цепи и фрагменты цепей). Полоса при 1027 $см^{-1}$ объясняется несколькими перекрывающими полосами колебаний связей С–О фенольных гидроксилов, S–O сульфоксидных групп.

Изображения поверхности были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) ARIS3500 (Burleigh Instrument). Съемки проводились в комнатных условиях.

В контактном режиме атомно-силовой микроскопии не удалось получить удовлетворительные по качеству снимки на свежесколотых поверхностях зерен янтаря. Изображения получались смазанными, поверхность не просматривалась. Предположительно, причиной этой неудачи явилась адгезия между кончиком АСМ-зонда и вязкой смолистой составляющей вещества янтаря. Ее наличие делает затруднительным механический контакт зонда микроскопа с поверхностью, несмотря на то, что на микроуровне она обладает достаточной твердостью для зондово-микроскопического исследования [7].

Для улучшения свойств контакта между зондом и поверхностью образцы были помещены в вакуум (10^{-5} Торр) на один час. После вакуумного просушивания поверхности характеристики контакта зонда с поверхностью значительно улучшились, а на изображениях стала просматриваться морфология поверхности. Изображения поверхности сколов при размерах окон сканирования в десятки микрон по своему характеру схожи с аналогичными по степени увеличения электронно-микроскопическими снимками. На них представлена однородно-текстурированная поверхность с волнистым рельефом. При получении ряда изображений удалось визуализировать слабовыраженную нанорельефность поверхности, которая может быть проинтерпретирована как отражение волокнистоподобного надмолекулярного строения янтаря (рис. 2, а). В рамках данной интерпретации основой его надмолекулярного строения являются укороченные хаотично изогнутые “червеобразные” волоконца с практически постоянным диаметром (70 нм) и длиной 300—500 нм.

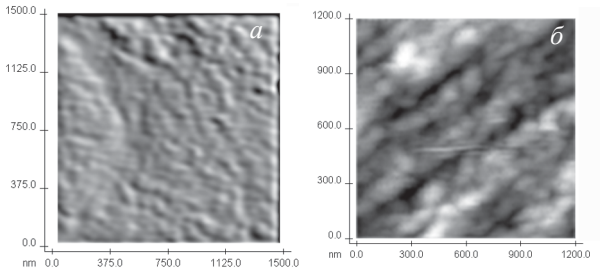


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности балтийского янтаря (а) — до прогрева, (б) — после прогрева

После дополнительного прогрева образцов при 80 °С в течение часа на АСМ-изображениях уже отчетливо начала проявляться надмолекулярная структура, элементы которой имеют разнообразные формы и размеры (десятки-сотни нанометров) (рис. 2, б). Их упаковка не очень плотная, наблюдается значительная пористость. При этом характеристики контакта зонда с поверхностью стали близки к оптимальным, изображения получались очень четкими.

Таким образом, уже предварительные результаты зондовомикроскопического изучения строения янтаря свидетельствуют о наличии в нем наноструктурных элементов.

Исследования проводились при поддержке проектов НШ 5191.2006.5, РФФИ 06-05-64755-а, Фонда содействия российской науки и гранта Президента РФ МК-5509.2006.5

Литература

1. *Савкевич С. С.* Янтарь. Л.: Недра, 1970. 190 с.

2. *Ragazzi E., Roghi G., Giaretta A., Gianolla P.* Classification of amber based on thermal analysis // Thermochimica Acta. 2003. V. 404. P. 43—54.

3. *Alekseeva A, Samarina L. A.* The question of the chemical structure of amber // Chemistry of Natural Compounds. V. 2, N. 6 .1968. P. 351—356

4. *Beck C. W.* Spectroscopic investigation of amber // Applied Spectroscopy Reviews. 22. 1986. P. 57—110.

5. *Vavra N.* Fossil resin (“amber”) from the Paleocene of Renardodden (E cape Lyell, west Spitsbergen, Svalbard) // Mitt. Geol.-Paldont. Inst. Univ. Hamburg. 2002. P. 263—277.

6. *Gold D., Hazen B., Miller W.* Colloidal and polymeric nature of fossil amber // Organic Geochemistry, 1999. V. 30. P. 971—983.

7. *Юшкин Н. П.* Янтарь арктических областей. Серия препринтов “Научные доклады”, Коми филиал АН СССР. Вып. 7. 1973. 46 с.

8. *Богдасаров М. А.* Ископаемые смолы северной Евразии. Брест: Изд-во БрГУ. 175 с.

9. *Голубев Е. А., Ковалева О. В.* Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества, СПб: Наука. 2005. С. 232—246.

МИНЕРАЛЫ – КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ПОРОДО- И РУДООБРАЗОВАНИЯ

Н. С. Горбачев, А. В. Костюк, А. Н. Некрасов, Д. М. Султанов
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Генетическая минералогия занимает одно из ведущих мест в системе геологических наук. В становлении и развитии важнейшего ее направления — топоминералогии выдающийся вклад принадлежит академику Н. П. Юшкину. В докладе рассматриваются некоторые примеры из практики авторов, характеризующие особенности формирования минералов, изменение их свойств (состава, парагенезисов, структуры, форм выделений) в зависимости от условий минералообразования в различных геологических системах.

1. Хромиты. В генетическом отношении наибольший интерес представляют акцессорные хромиты из ксенолитов мантийных пород, включений в алмазах, метеоритов, расслоенных базит-гипербазитовых Pt-Cu-Ni интрузивов и их экспериментальных аналогов.

Хромиты ксенолитов мантийных пород характеризуются двумя главными типами изоморфизма: *P тренд* — изоморфизм $Cr^{3+} - Al^{3+}$; *fO_2 тренд* — изоморфизм $Fe^{2+} + Ti^{4+} = 2\ Cr^{3+}$. Каждый из видов изоморфизма характеризуется индивидуальным ИКС спектрами и параметрами кристаллической решетки. Максимальное содержанием Cr_2O_3 (больше 62 вес. %) и минимальное Al_2O_3, имеют хромиты алмазной фации глубинности верхней мантии и хромиты метеоритов (рис. 1).

Другим индикатором окислительно-восстановительной обстановки является зависимость Cr^{3+}/Cr^{2+} отношения в расплавах от fO_2. В восстановительных условиях наблюдается обогащение хромом (до n вес. %) сосуществующих с хромитом оливинов и сульфидов за счет вхождения в них Cr^{2+}.

Хромит-содержащие парагенезисы являются важными геотермометрами (рис. 2).

Высоким сродством Zn к кислородсодержащим соединениям (силикатным расплавам, хромитам) по сравнению со сродством к сульфидным расплавом обусловлен типоморфизм Zn-содержащих хромитов при раннем сульфидном насыщении мафических магм.

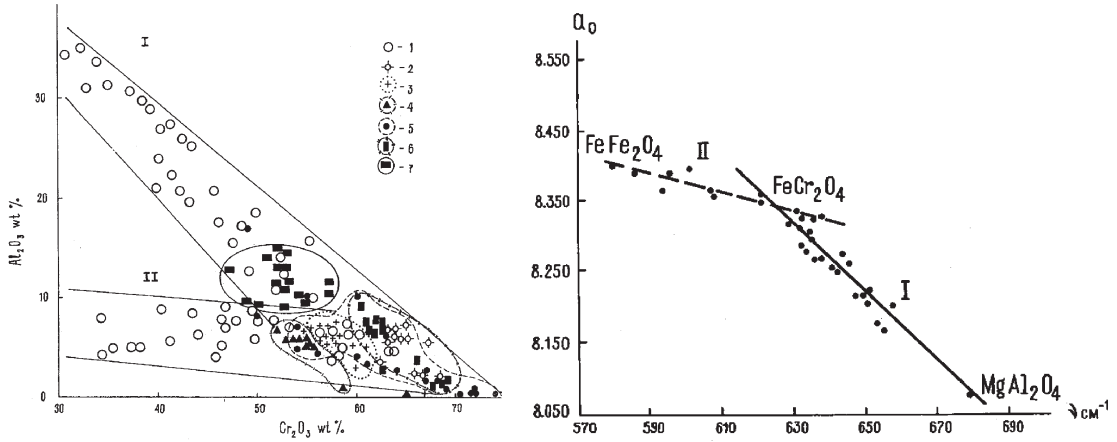


Рис. 1. Слева — содержания Al_2O_3 и Cr_2O_3 в хромитах из различных геологических объектов: обозначения: I — изоморфизм $Cr^{3+} - Al^{3+}$, II — $Fe^{2+} + Ti^{4+} = 2\ Cr^{3+}$. 1, 2 — из мантийных ксенолитов, в том числе 2 — алмаз-содержащих, 3—7 — из метеоритов: 3, 4 — хондриты H и LL типов, 5 — железные, 6, 7 — железо-каменные; справа — изменение параметров кристаллической решетки a_0 и ИКС спектров н хромитов в зависимости от состава

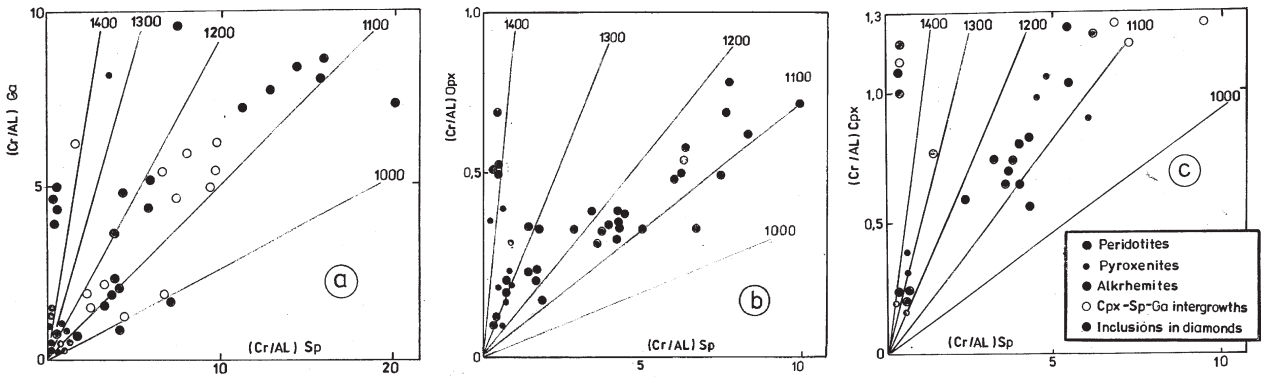


Рис. 2. Геотермометрия хромит-содержащих парагенезисов из различных геологических объектов на основе: a) хромит (Sp)-гранатового (Ga); b) хромит (Sp)- ортопироксенового (Opx); c) хромит (Sp)-клинопироксенового (Cpx) геотермометров, откалиброванных по двупироксеновому геотермометру

Формы выделения хромита в природных и экспериментальных образцах зависят от условий кристаллизации. Идеальные кристаллы наблюдаются в полнокристаллических магматических породах, например в пикритовых габбро-долеритах Норильских интрузивов. Скелетной формы кристаллы характерны для экспериментальных образцов, образующихся при быстром охлаждении (закалке) водосодержащих магматических расплавов (рис. 3).

2. Реакционные соотношения. Являются важным индикатром условий породо и рудообразования. ***З***амещение граната — хромитом, хромита — Ti-магнетитом, ильменитом характеризуют глубинность и окислительные условия минералообразования. Реакционные соотношения между ортопироксеном и оливином в равновесии с магнезиальными силикатными расплавами свидетельствует о возможности безоливинового источника магнезиальных мантийных магм (рис. 4).

Геохимическим признаком безоливинового источника магнезиальных мантийных магм является обо-

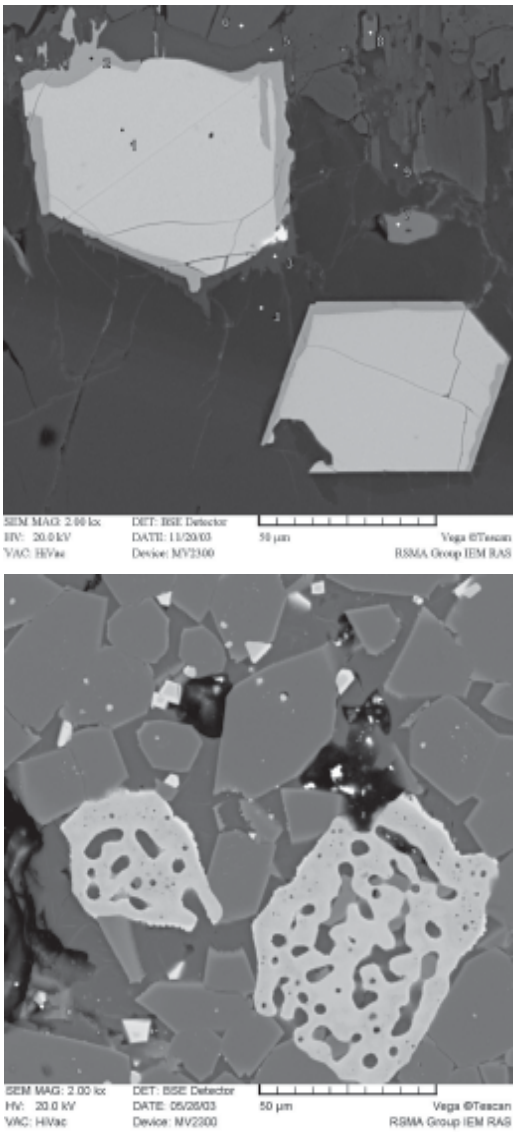


Рис. 3. Формы выделения (светлое) хромитов, слева — в пикритовом габбро-долерите Талнахского интрузива, справа — в эксперименте по плавлению водосодержащего перидотита при T=1350 °C, P=2.5 ГПа

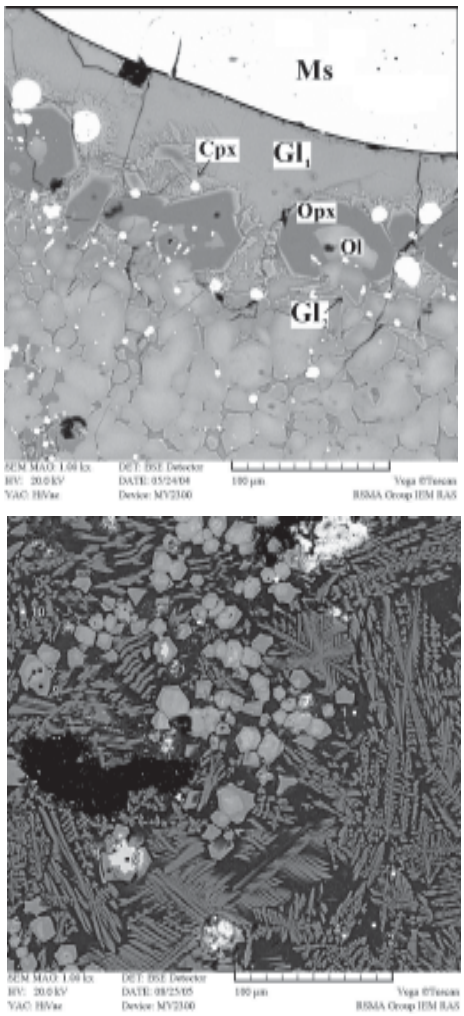


Рис. 4. Реакционные соотношения в экспериментальных базит-гипербазитовых системах: слева — замещение оливина перидотита ортопироксеном при взаимодействии с силикатным расплавом, Ol-оливин, Opx-ортопироксен, Cpx-клинопироксен, Gl-стекло (закаленный силикатный расплав), Ms-сульфид (закаленный сульфидный расплав), T=1350 °C, P=2.0 ГПа; справа — замещение хромитом (Chr) (кайма) граната (Ga), серые изометричные выделения. T=1400 °C, P=4.0 ГПа

гащение их оливин-совместимыми элементами, в частности никелем.

3. Кристаллизация Mss — моносульфидного твердого раствора (FeNi)S из сульфидного расплавваи состав массивных руд . Кристаллизационная дифференциация сульфидной магмы с отделением ***Mss*** является важным фактором фракционирования Mss — несовместимых (Cu, Pt, Pd Au) и Mss — совместимых (Ir, Os, Ru, Rh) металлов в сульфидных рудах магматического генезиса. Минеральный состав руд при этом изменяется от пирротиновых, обогащенных Mss — совместимыми элементами к халькопиритовым, обогащенных Mss — несовместимыми элементами. Концентрация Cu и Cu/Cu+Ni отношение в таких рудах являются чутким индикатором кристаллизационной дифференциации сульфидной магмы (рис.5).

4. Неравновесная кристаллизация. При кристаллизации надкритических флюидорасплавов, гетеро-

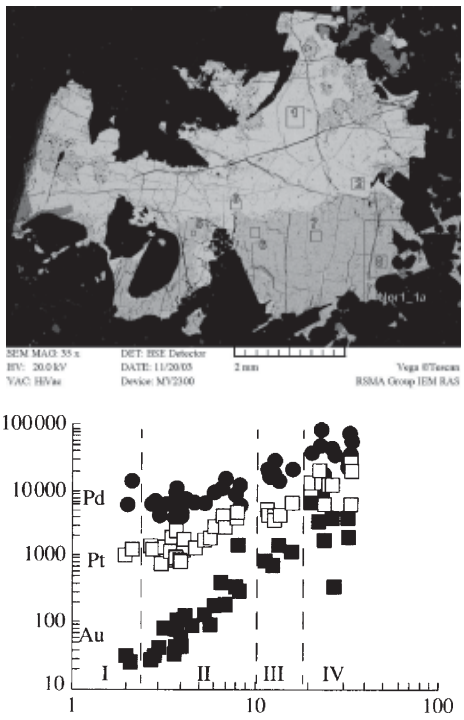


Рис. 5. Кристаллизационная дифференциация сульфидного расплава: слева — в сульфидах пикритового габбро-долерита Талнахского интрузива, внизу, темно-серое — Mss, вверху светлое, — Cpss; справа — пример кристаллизационной дифференциации сульфидной магмы, содержания Au, Pt, Pd в разрезе зональной сульфидной залежи сплошных руд Октябрьского месторождения. I — пиротиновые, II — пирротин-халькопиритовые, III — кубанитовые, IV — халькопиритовые руды

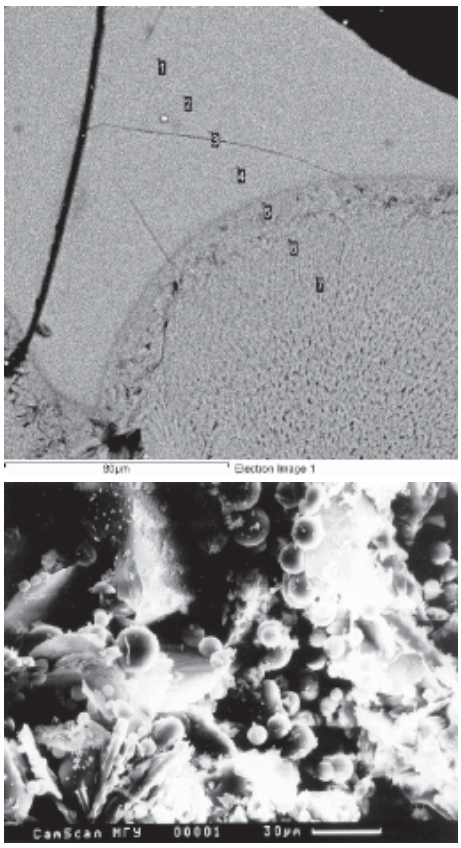


Рис. 6. Неравновесная кристаллизация в экспериментальных магматических системах: слева — в стекле (закаленный расплав магнезиального базальта) шаровидное выделение, состоящее из микролейст карбоната и клинопироксена, образующихся при закалке обогащенного флюидом расплава, несмесимого с первым, T=1350 °C, P=2.0 ГПа; справа — многофазная ассоциация, образующиеся при закалке надкритического флюидорасплава, T=1400 °C, P=4.0 ГПа

генных флюид-содержащих магматических расплавов, быстром охлаждении водосодержащих силикатных расплавов образуются неравновесные многофазные минеральные ассоциации со специфическими формами (в виде микролитов, глобулей, игольчатых или дендритовидных выделений) минералов (рис. 6).

Финансовая поддержка: программа ОНЗ РАН 2006 г., № 7-I.1, грант РФФИ № 06-05-64895.

ЗОНАЛЬНОСТЬ ЦИРКОНА ГРАНИТОИДОВ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Ю. В. Денисова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

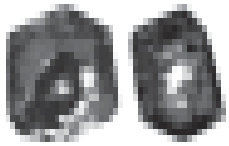
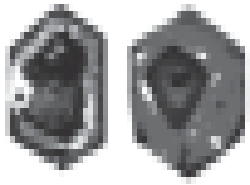
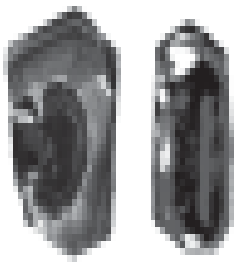
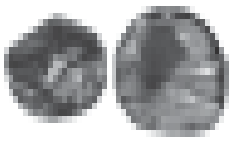
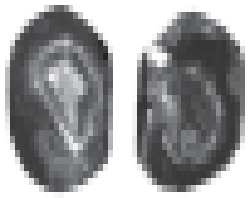
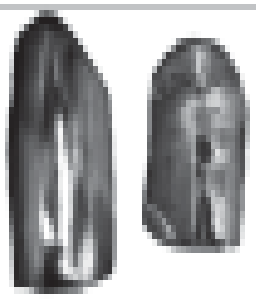
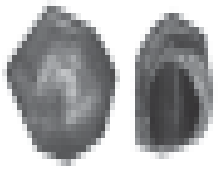
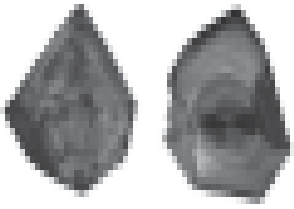
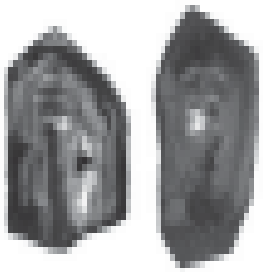
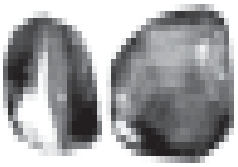
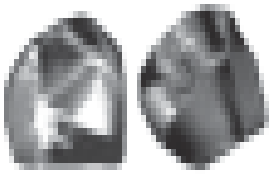
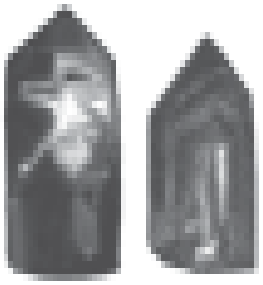
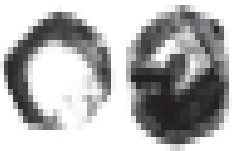
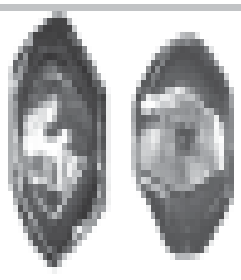
Проведенные спектроскопические и катодолюминесцентные исследования кристаллов акцессорного циркона однотипных гранитов Приполярного Урала позволили на основе ряда признаков выделить несколько морфологических типов циркона для каждого из рассмотренных массивов.

Основные черты морфологических типов циркона.

I тип. Светлоокрашенный (от бесцветного до бледно коричневого) прозрачный короткопризматический циркон. Размер кристаллов — 0.05—0.25 мм. Коэффициент удлинения — 0.6—1.2. Внутреннее строение однородное. При катодолюминесцентном свечении имеет место слабая зональность. Четко выраженная зональность наблюдается только у кристаллов Николайшорского массива.

II тип. Темный короткопризматический прозрачный циркон. Цвет данного типа преимущественно коричневый. Размер таких кристаллов — 0.1—0.25 мм. Коэффициент удлинения — 0.8—1.3. Внутреннее строение кристаллов преимущественно однородное, при катодолюминесцентном свечении, как правило, многозональное, кроме того, характеризуется наличием четко ограниченного ядра.

Типы цирконов гранитоидов Приполярного Урала

Гранитный массив	I тип	II тип	III тип
Кожимский			
Тыкотский			
Кальинский			
Ярейский			
Николайшорский			

III тип. Длиннопризматические прозрачные кристаллы преимущественно бледно коричневого цвета. кристаллы размером — 0.4—0.8 мм и коэффициентом удлинения — 1.5—4.0 (реже 8.0). Внутреннее строение кристаллов данного типа, согласно катодолюминесцентныи снимкам, зональное. Внутреннее строение таких цирконов однородное. Исключение составляют цирконы Николайшорского массива, характеризующиеся сильной зональностью. Кроме того, при катодолюминесцентном свечении наблюдается зональность и четко выраженного ядро.

Отличие морфологических особенностей и внутреннего строения цирконов Николайшорского массива от цирконов других гранитоидных массивов подтверждает предположение о полихронности гранитоидного магматизма на Приполярном Урале.

ГРАНАТЫ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

П. М. Вализер[1], В. А. Котляров[2], Е. В. Дубинина[1]
[1]Ильменский государственный заповедник УрО РАН, Миасс
[2]Институт минералогии УрО РАН, Миасс

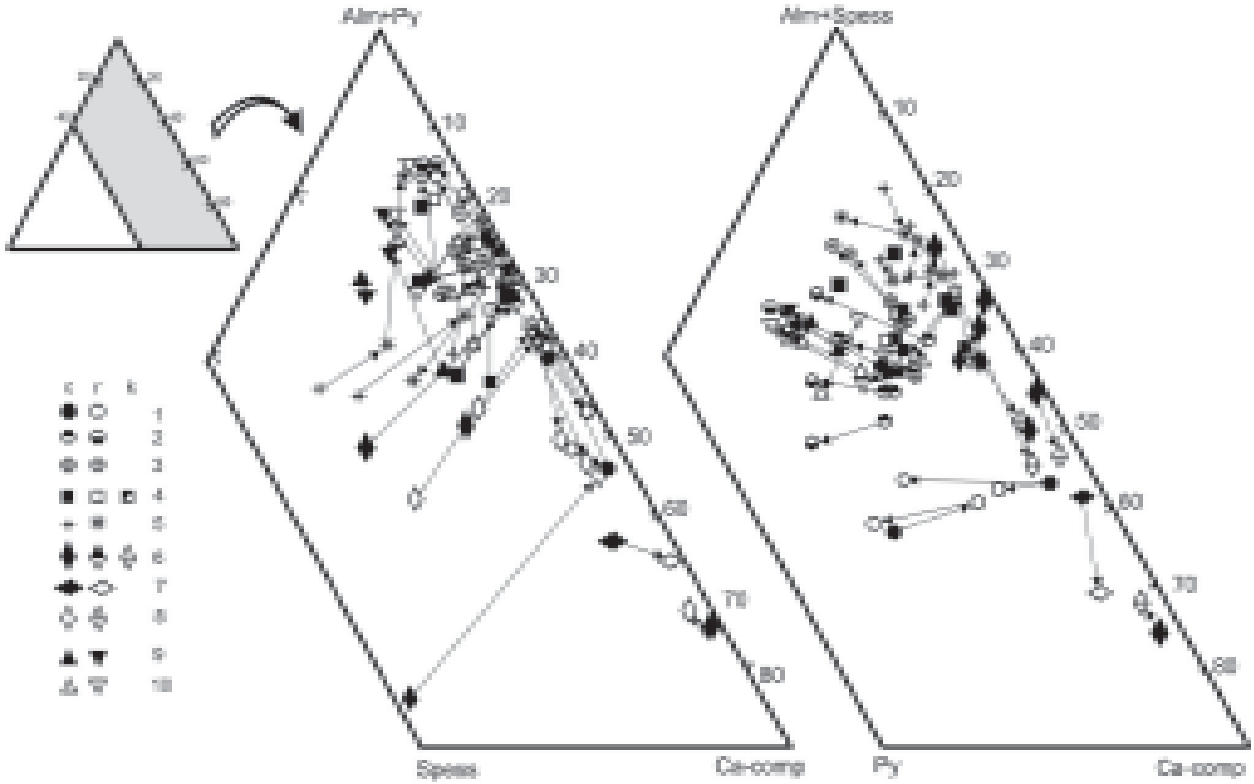
По минералам группы граната высокобарических ассоциаций максютовоского эклогит-глакофансланцевого комплекса имеется обширная литература. Подчеркивалось, что минеральные ассоциации эклогитовой фации для вмещающих пород и составов гранатов и пироксенов из них соответствуют тем же самым минералам из эклогитов, что указывает на одинаковые параметры метаморфизма для эклогитов и для вмещающих пород.

Железистость гранатов из пород комплекса изменяется от 58 до 97 %, содержание пиропового компонента (мол. %) от 0.5 до 38, кальциевого от 9 до 76, спессартинового от 0.4 до 38 и альмандинового от 39 до 75 (рисунок). Выделены минеральные виды граната — альмандин·пироп, альмандин·гроссуляр, альмандин·спессартин, спессартин·гроссуляр и двадцать их разновидностей. Установлено пять типов прогрессивной, три типа регрессивной и сложная зональности. Гранаты в эклогитах и вмещающих породах представлены несколькими генерациями.

Гранаты из эклогитов и гранат-глаукофановых пород нижней серии комплекса, образованные при UHP-метаморфизме, отвечают альмандин·гроссулярам, гроссуляр·альмандинам и пироп·гроссуляр·альмандинам (мол. %): c — $Py_5Alm_{40}Spess_2Ca\text{-}comp_{53}$, r — $Py_{21}Alm_{40}Spess_3Ca\text{-}comp_{36}$; c — $Py_{25}Alm_{35}Spess_2Ca\text{-}comp_{38}$, i — $Py_{14}Alm_{38}Spess_2Ca\text{-}comp_{46}$, r — $Py_{27}Alm_{37}Spess_1Ca\text{-}comp_{35}$; c — $Py_{15}Alm_{57}Spess_1Ca\text{-}comp_{27}$, r — $Py_{18}Alm_{55}Spess_1Ca\text{-}comp_{26}$. Поздние генерации гранатов представлены марганецсодержащими высококальциевыми альмандинами.

Гранаты во вмещающих породах соответствуют марганецсодержащим высококальциевым альмандинам (мол. %): c — $Py_{12}Alm_{59}Spess_5Ca\text{-}comp_{24}$, r — $Py_{15}Alm_{57}Spess_3Ca\text{-}comp_{25}$; k — $Py_{19}Alm_{59}Spess_3Ca\text{-}comp_{28}$; c — $Py_{10}Alm_{58}Spess_9Ca\text{-}comp_{23}$, r — $Py_{14}Alm_{69}Spess_4Ca\text{-}comp_{13}$, редко гроссуляр·альмандинам: $Py_{13}Alm_{56}Spess_2Ca\text{-}comp_{29}$ и образованы в результате HP-метаморфизма.

Особенности состава гранатов соответствующих высокомарганцевым гроссуляр·альмандинам (c — $Py_5Alm_{52}Spess_{14}Ca\text{-}comp_{29}$, r — $Py_{14}Alm_{57}Spess_1Ca\text{-}comp_{28}$) и высокомарганец-кальциевым альмандинам (c — $Py_5Alm_{50}Spess_{25}Ca\text{-}comp_{20}$, r —



Компонентный состав гранатов из пород максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса.
1—3 нижняя серия: 1 — из эклогитов, 2 — из гранат-глаукофановых пород и измененных эклогитов, 3 — из кварцито-сланцев и сланцев; 4—5 — юмагузинская серия: 4 — из глаукофан-омфацитовых эклогитов и гранат — глаукофан-клиноцоизитовых пород, 5 — из кварцитов и сланцев; 6—8 — верхняя серия: 6 — из "кальциевых" эклогитов и лавсонитовых родингитов, 7 — из гранат-пумпеллитовых пород, 8 — из зеленокаменных пород; 9—10 — сдвиговые зоны: 9 — из эклогитов, 10 — из кварцито-сланцев и сланцев

$Py_5Alm_{60}Spess_8Ca\text{-}comp_{27}$ или c — $Py_7Alm_{48}Spess_{30}Ca\text{-}comp_{15}$, i — $Py_6Alm_{55}Spess_{19}Ca\text{-}comp_{21}$, r — $Py_{12}Alm_{70}Spess_{19}Ca\text{-}comp_{12}$), из глаукофан-омфацитовых эклогитов, гранат-глаукофан-клиноцоизитовых пород и разнообразных кварцитов и сланцев юмагузинской серии, а именно, высокое содержание марганца в центре кристалла, прогрессивная зональность и увеличение содержания кальция от центра к периферии кристалла — указывают на то, что они образованы в процессе прогрессивного HP-метаморфизма.

Гранаты из "кальциевых" эклогитов и лавсонитовых метародингитов верхней серии представлены кальциево-железистыми разновидностями и имеют широкие вариации состава — $Py_{0.5\text{-}15}Alm_{16\text{-}63}Spess_{0.5\text{-}38}Ca\text{-}comp_{24\text{-}73}$. Их можно разделить на две группы: гроссуляр·альмандины–марганецсодержащие гроссуляр·альмандины (c — $Py_6Alm_{54}Spess_3Ca\text{-}comp_{37}$, k — $Py_6Alm_{55}Spess_5Ca\text{-}comp_{34}$, r — $Py_8Alm_{57}Spess_2Ca\text{-}comp_{33}$) и спессартин·гроссуляр·альмандины–марганецсодержащие альмандин·гроссуляры (c — $Py_3Alm_{46}Spess_{27}Ca\text{-}comp_{24}$, i — $Py_4Alm_{63}Spess_2Ca\text{-}comp_{31}$, r — $Py_5Alm_{43}Spess_4Ca\text{-}comp_{48}$). Термодинамические условия их образования определяются в пределах T = 380—492 °C и P = 5—12 кбар.

Гранаты из эклогитов и разнообразных сланцев сдвиговых зон соответствуют высокомарганцевому гроссуляр·альмандину (c — $Py_{16}Alm_{44}Spess_{12}Ca\text{-}comp_{28}$, r — $Py_{23}Alm_{49}Spess_{14}Ca\text{-}comp_{14}$) высокомарнец-кальциевому альмандину (c — $Py_{20}Alm_{49}Spess_{11}Ca\text{-}comp_{20}$, r — $Py_{24}Alm_{54}Spess_{11}Ca\text{-}comp_{11}$), марганец-кальцийсодержащему пироп·альмандину (c — $Py_{24}Alm_{50}Spess_{11}Ca\text{-}comp_{15}$, r — $Py_{26}Alm_{574}Spess_5Ca\text{-}comp_{11}$) и кальциевосодержащему спессартин·альмандину (c — $Py_{20}Alm_{48}Spess_{18}Ca\text{-}comp_{14}$). Нижняя граница термодинамических параметров метаморфизма определяется T = 520—600 °C и P ≥ 11 кбар.

Нахождение в эклогитах, гранат-глаукофановых и других породах комплекса нескольких генераций гранатов — гроссуляр·альмандинов, марганец-кальций-содержащих — высокомарганец-кальциевых альмандинов с регрессивной, сложной и прогрессивной зональностью — свидетельствуют о проявлении нескольких этапов образования эклогитов и глаукофановых сланцев.

APPLICATION OF TOPOGRAPHIC MINERALOGY IN THE CREATION OF GEOLOGICAL-GENETIC MODELS FOR THE FLUORITE MINERAL FORMATION IN BULGARIA

B. Zidarova, N. Zidarov
Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography "Acad. Ivan Kostov",
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria
zidarova@interbgc.com, nzidarov@interbgc.com

Topographic mineralogy is one of the most important directions in the field of the applied mineralogy. It is used to reveal the spatial trends in the formation and distribution of minerals from different in scale and position geological regions, development of well-grounded prognoses for their ore potential and reliable methods for prospecting and assessment of mineral deposits [1]. The creation of local (concrete) geological-genetic models, serving as basis of prognosis, prospecting, exploration and assessment of a particular ore deposit or region, is possible only by using topomineralogical and particularly stereomineralogical mappings of the geological bodies and studying their time-spatial interrelations on the basis of the whole arsenal of the genetic-information analysis.

Integrating the system approach to the arsenal of topomineralogical methods gives an opportunity for correct distinguishment of the different hierarchical levels of particular mineral system that is of great importance for creating geological-genetic models recognizing the features of each level of organization (mineral individual — mineral aggregate — mineral body).

The development of the theory of each natural phenomenon is defined by the contents of its model instruments and by the possibility of quantitative description of the evolution of the process studied in spatial coordinates. The geological-genetic modeling is characterized by transition from created genetic schemes to development of stronger qualitative models by quantitative examination of the building elements describing the physicochemical parameters of ore formation. It is also necessary to take into consideration that the reactions developed in time-spatial coordinates functionally dependent on the dynamics and kinetics of the process.

Creation of general geological-genetic models for specific ore formation is only possible after development of concrete models for its particular representatives studied by uniform topomineralogical methods. The common features of the mineral body (deposit) level have to be given in detail showing the deviations from the concrete models.

The review papers, devoted to the genesis of the hydrothermal deposits from the Fluorite mineral formation, are not so much and related chiefly to the structural-lithologic factors determining the localization of the deposits, their mineral composition and character of hydrothermal alteration of the host rocks, genetic or paragenetic relations to magmatic formations and structural-morphological type of the ore bodies [2—5]. The geochemistry of the processes is considered on the basis of standard schemes with addition of fragmentary data for particular typomorphic indicators of fluorite from various deposits and without any mineralogical typification [6—11]. On the other hand, the publication of case studies on the fluorite [10; 12] is not enough to fill a gap because the fluorite anatomy, with some exceptions, has not been related to its structural features. The pioneer paper of Koplus [13] on compiling a geological-genetic model of fluorite formation summarized fragmentary and unsystematic data from studies on the geology of fluorite deposits and their genesis, thus giving an overall picture of the problems.

During the past years the authors had an opportunity to carry out stereotopomineralogical mapping and detailed study of mineralizations in the three industrial fluorite deposits in Bulgaria — Slavyanka, Mikhalkovo and Chiprovci-East [14, 15], originated from hydrothermal systems with similar characteristics. These deposits belong to the Fluorite Mineral Formation including hydrothermal fluorite deposits of simple mineralogical composition: fluorite, quartz, calcite±clay minerals, ±barite, and small amounts of sulfide minerals. Based on published local geological-genetic models [16—19] concerning these deposits, the following main elements of the common geological-genetic model of the Fluorite Mineral Formation are specified [20]:

Geological position — the hydrothermal systems are related to acid magmatism (volcanism), appearing in tectonic units framed by first-order disslocations reaching the Upper Mantle.

Spatial distribution — controlled by the local structural-deformation scheme and lithology, which determines the morphogenetic type of the deposits: vein type, in silicate rocks; stratiform type, in carbonate rocks; and pipe type, in paleokarst cavites.

Temporal development — determined by pulsed supply of hydrothermal solutions resulting from temporary closure of their paths due to still deposited mineral products or to contracting tectonic strains.

Hydrothermal activity — organized in a hierarchical system of convective cells of several orders: I — related to magma generating system; II — circulation of hydrothermal solutions in the deposit or in the ore locus of the deposits; III — circulation of hydrothermal solutions in separate parts of the deposit (fluorite bodies).

Source of matter — fluorine is most probably resulting from degasification of the Upper Mantle, while the remaining components (Ca, Si, Al, etc.) coming from the embedding rocks.

Heat mass transport — realized through migration of the solutions dependent on the thermal gradient, direction of the heat flow, heterogeneity in the local thermal fields and degree of openness of the hydrothermal system.

Physicochemical characteristics of the hydrothermal solutions (based on fluid inclusions study) — temperature of the hydrothermal solutions deposited fluorite varying between 300—100 °C, the industrially important concentrations being in the range 230—170 °C (Chiprovci — East); 210—120 °C (Slavyanka); and 175—120 °C (Mikhalkovo); low salinity (J1 % NaCl eq), pH=6 (Slavyanka) and pH=4.90 to 5.52 (Mikhalkovo); P_{eq}=3.7 to 13.0 MPa (Mikhalkovo) and P_{eq}=1.0 to 20.0 MPa (Slavyanka); transport of fluorine in the form of fluorine ions (F^-), silicon-fluorine (SiF_6^{2-}), aluminum fluorine (AlF_n^{3-n}) and other complex ions, which in decomposing, aside of fluorite, form quartz and clay minerals.

Mechanism of fluorite deposition:

On a macro level — it depends on the local peculiarities of the system (degree of openness) and on the concentration of Ca^{2+} and F^- ions on the crystallization front, when the ratio between their activities and the product of dissolution $a_{Ca}2+ \times a_{F}{}^{-2}/Ksp_{CaF2} > 1$ the crystallization starts. In the open spaces fluorite aggregates and crystals formed, while in replacement of carbonate rocks formed infiltration metasomatic columns characterized by well-developed zoning in the distribution of fluorite, quartz, and calcite [21];

On a micro level — it depends on the degree of openness and the equilibrium state in the system crystal-solution:

— in an open system secretional formation of fluorite is realized. Under conditions far from equilibrium synergetic effects appear leading to self-organization of the medium through dissipation. Mathematical model for the growth of fluorite aggregate under such conditions has been proposed [22]. For a non-equilibrium system there is a cooperative effect of variation in concentration, temperature, pH of solutions, and partial pressure of the dissolved gases therein. Under conditions close to equilibrium small changes in the concentration, temperature, and pH of solutions affect the process of crystallization and the formation of energetically profitable crystal faces;

— in a closed system local fluctuations occur in the concentration of hydrothermal solutions due to their gravitational stratification, which led to appearance of aggregates with banded structures (montmorillonite-quartz-fluorite aggregates);

— metasomatic formation — the mechanism results from the cooperative action of four groups of factors: (1) lithologic composition of the medium (different degree of recrystallization, breccia formation, and fissuring of carbonate rocks); (2) presence of dynamometamorphosed silicate rocks in contact with carbonate rocks and shielding the hydrothermal solutions; (3) tectonic activity; (4) the composition and the physicochemical parameters of the incoming hydrothermal solutions — their aggressiveness to carbonate rocks is controlled by the activity of ions in the solution [23]. The form of the metasomatic bodies could be different: sheet-like after the carbonate rocks beds or tube-like if it follows the configuration and filling in hydrothermal paleokarst.

Practical application. The model makes possible prog-

nosis and development of evaluation criteria for deposits of the Fluorite Mineral Formation in general, not only for Bulgaria. Based on this model and performed topomineralogical investigation some Bulgarian companies have started new prospecting and exploration in the regions perspective for fluorite mineralization.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М., Недра, 1982, 288 с.

2. Флюорит. М., Наука, 1976, 280 с.

3. *Самсонов Я. П., Савельев А. К.* Геология месторождении фторсодержащего сырья. М., Недра, 1980, 216 с.

4. Критерии и методика прогнозирования месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. М., Секретариат СЭВ, 1981, 363 с.

5. *Иванова А. А., Михайлова Ю. И., Новолинская С. А.* Индустриальное сырье. Флюорит. // В: Критерии прогнозной оценки территорий на твердые полезные ископаемые, Л., Недра, 1986. С. 610—629.

6. *Костов И.* Кристалографски и минерогенни изучавания на флуорита от едно ново находище в България. // Год. СУ, ФМФ, 1939, т. 35, кн. 3, С. 255—292.

7. *Соловьев А. Т.* Об источнике кальция при образовании флюоритовых месторождений. //Тр.ВСЕГЕИ, Нов. сер., 1961, т. 57, С. 146—152.

8. *Щербань И. П.* Термодинамические и экспериментальные данные о процессе образования кварц-флюоритовых гидротермальных месторождений. // В: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, Наука, 1972, т. 7, С. 135—140.

9. *Щербань И. П.* Условия образования нискотемпературных околорудных метасоматитов. Новосибирск, Наука, 1975, 200 с.

10. *Юшкин Н. П., Ромашкин Ю. Н., Маркова Г. А.* Уральско-Новоземельская флюоритоносная провинция. Л., Наука, 1982, 220 с.

11. *Кунц А. Ф.* Гидротермально-метасоматическое минералообразование в карбонатных породах (экспериментальные модели). Л., Наука, 1987, 159 с.

12. *Кормилицын В. С., Иванова А. А.* Генетические особенности Калангуйского сульфидно-флюоритового месторождения (Восточное Забайкалье). // ЗВМО, 1959, вып. 4, С. 377—394.

13. *Коплус А. В.* Модель формирования оруденения эпитермального флюоритового формационно-генетического типа. // В: Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск, Наука, СО, 1988, С. 323—334.

14. *Зидаров Н., Зидарова Б., Секиранов А., Климов И.* Топоминераложко изследване на флуоритовата минерализация от рудник “Славянка”, Благоевградско. // Рудообразувателни процеси и минерални находища, 1987, 26, С. 20—32.

15. *Зидаров Н., Зидарова Б.* Флуоритовата минерализация в Чипровската рудна зона — особености, развитие и морфогенетични типове. // Списание на Българското геологическо дружество, 1996, 57, 3, С. 1—14.

16. *Zidarova B., Zidarov N.* Main elements of the local geogenetic model for Fluorite Formation: I. The Slavyanka deposit. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 1995a, 48, 8, P. 33—36.

17. *Zidarova B., Zidarov N.* Processes of Fluorite Formation in Slavyanka deposit, South-Western Bulgaria. // In: XV Congress KGBA, September 17-20, Athens, Greece, 1995b, No 4/2, P. 869—872.

18. *Zidarova B., Zidarov N.* Main elements of the local geogenetic model for Fluorite Formation: II. The Mikhalkovo deposit. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 1995c, 48, 9-10, P. 87—90.

19. *Zidarova B. P., Zidarov N. G.* Main elements of the local geogenetic model for Fluorite Formation: III. Chiprovci deposit. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 2000, 53, 5, P. 63—66.

20. *Зидарова Б., Зидаров Н.* Главни елементи на общия геолого-генетичен модел за находищата от Флуоритовата формация в България. // Списание на Българското геологическо дружество, 2004, 65, 1-3, С. 55-66.

21. *Zidarov N., Zidarova B.* Mineralogical zonality of metasomatic fluorite bodies in Ciprovci deposit. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 1994, 47, 7, P. 51-53.

22. *Zidarova B., Marinov M., Zidarov N.* Mathematical model for the growth of fluorite aggregates in caverns in Slavyanka Deposit. // Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 2002, 55, 3, P. 59—64.

23. *Жовинский Э. Я.* Фторметрические методы поисков. Киев, Наукова думка, 1985, 161 с.

ХИМИКО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРОПОВ И ХРОМДИОПСИДОВ ИЗ АЛМАЗОНОСНЫХ РОССЫПНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

Д. Р. Зозуля
Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты

В Геологическом институте Кольского научного центра РАН в последние годы проводились комплексные исследования россыпной алмазоносности региона, итогом которых стало выделение новых перспективных районов в юго-восточной части Кольского полуострова и на примыкающем шельфе Белого моря [1, 2]. Алмазы обнаружены в раннеголоценовых прибрежно-морских галечно-гравийно-песчаных отложениях и в современных пляжевых “гранатовых” песках Терского берега [3], в донных гравийно-галечных осадках Горла Белого моря [2].

С целью выяснения генетической природы и возможных источников были изучены химические особенности пиропов и хромдиопсидов из алмазоносных отложений этих районов. Химико-генетическая дискриминация пиропов проведена на основании распределения Cr_2O_3, CaO, MgO и TiO_2. С использованием систематики [4] установлено, что преобладающая часть пиропов принадлежит алмазоносной лерцолитовой ассоциации (G9) — 50 % выборки (рис. 1). 25 % гранатов относятся к группе G3 (пироп-альмандины), которые характеризуются пониженными концентрациями MgO (10—16 %), Cr_2O_3 (<1 %), и повышенными FeO (10—18 %), и, вероят-

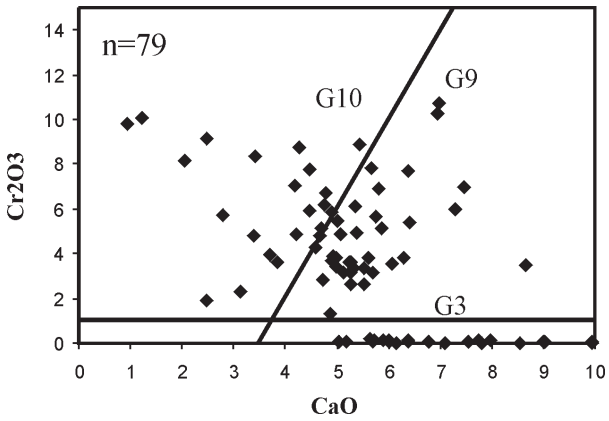


Рис. 1. Распределение CaO и Cr_2O_3 в пиропах из россыпных проявлений Кольского региона (границы генетических групп по [4])

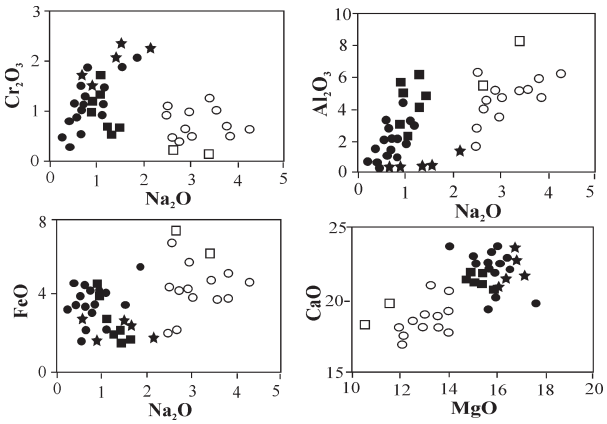


Рис. 2. Распределение Na_2O, FeO, Cr_2O_3, CaO, MgO, Al_2O_3 в хромдиопсидах из россыпных проявлений ЮВ Кольского региона (кружки), кимберлитов Кольского п-ва (звездочки), ксенолитов глубинных пород в ультраосновных-щелочных дайково-диатремовых породах Кольского п-ва (квадраты). Залитые значки — парагенезис ультраосновных пород; незалитые значки — парагенезис глиноземистых эклогитов

но, имеют эклогитовую природу. Гранаты такого состава встречены в глубинных ксенолитах трубок взрыва и даек щелочного и щелочно-ультраосновного состава, широко распространенных в пределах Кольского региона, единичные зерна обнаружены и в Кольских кимберлитах. Некоторая часть таких гранатов с наиболее высокими MgO и FeO (около 10 % от общей выборки) может быть отнесена к ассоциации алмазоносных магнезиально-железистых эклогитов, ксенолиты которых встречены в кимберлитах Архангельской провинции. Уникальным для Кольского региона является высокое количество пиропов алмазоносной гарцбургитовой ассоциации (G10) — около 25 % (для большинства кимберлитовых проявлений мира эта группа редко превышает 10 %), что, по-видимому, отражает особенности глубинного строения литосферной мантии. Пиропы генетических групп G9 и G10 однозначно имеют кимберлитовое происхождение. Неоднородность мантии в регионе подтверждается различиями в распределении TiO_2 и, по предварительным данным, для Zr, Y: обеднение в пиропах верлитовой и, частично, лерцолитовой ассоциаций с высокими CaO (>7—8 %) и для некоторой части гарцбургитовых пиропов с низкими CaO (<4 %). Это косвенно говорит о присутствии промежуточного слоя с характеристиками обогащенной мантии на глубинах 110—180 км.

Хромдиопсиды по химическому составу разделяются на две группы (рис. 2). Первая группа имеет повышенные содержания Na_2O и Al_2O_3, и пониженные MgO и CaO, что соответствует парагенезису глиноземистых эклогитов из глубинных ксенолитов ультраосновных-щелочных пород Кольского полуострова. В кимберлитах региона хромдиопсиды такого состава не обнаружены. Вторая группа обладает повышенными содержаниями MgO, CaO и Cr_2O_3, пониженными Na_2O и Al_2O_3, соответствует химико-генетической группе алмазоносных ультраосновных пород из кимберлитовых трубок взрыва Кольского полуострова и Архангельской провинции.

Таким образом, в прибрежно-морских отложениях юго-востока Кольского региона могли накапливаться алмазы из двух коренных источников — слабоалмазоносных кимберлитовых трубок Кольского полуострова и высокоалмазоносных трубок Архангельской провинции, что значительно повышает минерагенический потенциал изученных осадков. По количественному распределению генетических групп пиропов не исключается наличие в пределах региона новых кимберлитовых тел.

Литература

1. *Гавриленко Б. В., Митрофанов Ф. П., Зозуля Д. Р. и др.* Перспективы россыпной алмазоносности Кольского региона // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. № 2. С. 235—244.

2. *Митрофанов Ф. П., Зозуля Д. Р., Чикирёв И. В., Корсакова О. П.* О россыпной алмазоносности Кольского шельфа Белого и Баренцева морей // Полезные ископаемые континентальных шельфов. С-Петербург. 2005. С. 128—130.

3. *Корсакова О. П., Колька В. В., Зозуля Д. Р.* Геолого-стратиграфическая позиция морских осадков на юге Кольского полуострова, предпосылки их россыпной минерагении // Отечественная геология. 2005. № 4. С. 69—77.

4. *Gurney J. J.* A correlation between garnets and diamonds // Univ. of WA. 1984. Publ.8. P. 143—166.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД ЮГО-ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

И. А. Избродин
Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

В Юго-Западном Забайкалье метаморфизованные высокоглиноземистые породы приурочены к субширотной полосе протягивающейся в бассейне рек Джиды и Чикоя. В направлении с запада на восток в составе пород отмечается смена кианитовой ассоциации (Ичетуйское), через кианит-силлиманитовую (Харанхойское) к силлиманитовой (Кяхтинское). В результате проградного метаморфизма в высокотемпературной группе, соответствующей фации силлиманит-биотитовых гнейсов, образовались силлиманитсодержащие кварциты, силлиманит-полевошпат-кварцевые и силлиманитовые сланцы с повышенном содержанием рутила. О высокотемпературных условиях метаморфизма в районе Кяхтинского месторождения свидетельствует присутствие гнейсов, гнейсогранитов и мигматитов. Вторая группа (Ичетуйское проявление) образовалась в высокобарических условиях (фация дистен — мусковитовых сланцев) и представлена мусковит —кианитовыми и кианит — андалузитовыми сланцами.

Образование фосфатных и сульфат-фосфатных минералов происходило на фоне возросшей активности кальция, серы, стронция и кислорода. При этом установлена определенная последовательность выделения минералов. В начале этапа выделились собственно фосфатные минералы (вагнерит, монацит, лазулит, троллеит, скорцалит, аугелит, апатит, флоренсит). Затем, при появлении в растворах аниона $[SO_4]^{2-}$, образовались сульфат-фосфатные (вудхаузеит, сванбергит, сульфатсодержащий апатит) и сульфатные (барит, алунит, натроалунит, барито-целестин) минералы. Понижение температуры сопровождалось более водными фосфатами (гояцита, крандаллита, вардита, вашегиита), которые нередко замещают ранние минералы.

Результаты изотопнокислородного изучения пород свидетельствуют, что при формировании фосфатных, силикатных и оксидных минералов при метаморфизме участвовал кислород вадозового происхождения.

Работа выполнена при поддержке Лаврентьевского гранта и Фонда содействия отечественной науки.

Изотопный состав кислорода (‰, SMOW) и вычисленные температуры образования пород

Проявления	$\delta^{18}O$ (Qtz)	$\delta^{18}O$ (Hem)	$\delta^{18}O$ (Laz)	$\delta^{18}O$ (Ky)	Δ(Qtz-Hem)	Δ(Qtz-Ky)	T (°C) Qtz-Hem	T (°C) Qtz-Ky
ИЧЕТУЙ	–5.1	–12.0	–5.7	–8.1	6.9	3.0	610	618
КЯХТА	–1.1	–7.2	–0.2	–	6.1	-	690	-

Примечание. Qtz — кварц, Hem — гематит, Laz — лазулит, Ky — кианит.

Состав минеральных парагенезисов обоих групп свидетельствует о двух этапах преобразования высокоглиноземистых пород, соответствующих стадиям прогрессивного и регрессивного метаморфизма. Для первой характерны силлиманит, кианит, корунд, мусковит, кварц, рутил, полевые шпаты, биотит, апатит, лазулит, троллеит, циркон. PT условия образования пород на Ичетуйском проявлении, определенные по минеральным термометрам и термобарометрам соответствуют интервалу температур 520—600 °С и давлению около 5.4 кбар. Кяхтинское месторождение характеризуется более высокими температурами 620—650 °С и давлением 5.2 кбар [1]. Заметно выше температуры метаморфизма определенные нами по разности значений $\delta^{18}O$ ассоциирующих минералов. Изотопный состав кислорода в минералах Кяхтинского и Ичетуйского участков приведен в таблице. Оценка температур проведена по [2, 3, 5], для пар кварц — гематит и кварц- кианит. На Ичетуйском проявлении они составили 610—618 °С, на Кяхтинском — 690 °С.

В регрессивную стадию сформировались андалузит, диаспор, кварц, пирофиллит, мусковит второй генерации, магнетит, рутил, гидрослюды. В породах как Кяхтинского, так и Ичетуйского участков присутствует большое количество фосфатных и сульфат-фосфатных минералов. Температура регрессивного этапа оценена в пределах 300—400 °С., а давление в 2 кбара [1]. Присутствие на Ичетуйском проявлении натроалунита (K_2O не более 0.6 мас. %), указывает на его образование не ниже 250 °С [4]. Изотопный состав серы в натроалуните Ичетуйского проявления составляет 10.9 ($\delta^{34}S$ ‰ SMOW). Предполагается, что формирование алунита протекало с участием атмосферного кислорода, вызывающего окисление серы и образование сернокислых растворов.

Литература

1. *Избродин И. А., Рипп Г. С.* Метаморфические преобразования высокоглиноземистых пород юго-западного Забайкалья // Строение литосферы и геодинамика, материалы XXI Всероссийской молодежной конференции. Иркутск. ИЗК СО РАН. 2005. С. 147—148.

2. *Фор Г.* Основы изотопной геологии // М.: Мир. 1989. С. 489.

3. *Sharp Z. D.* Oxygen isotope geochemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs // American Journal of Science. 1995.Vol. 295. P. 1058—1076.

4. *Stoffregen R. E., Cygan G. L.* An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solutions // American Minerologist. 1990. Vol. 75. P. 209—220.

5. *Zheng Y-F., Simon K.* Oxygen isotope fractionation in hematite and magnetite: A theoretical calculation and application to geothermometry of metamorphic iron — formation // Eur. J. Mineral. 1991. Vol. 3. P. 877—886.

ДВА ТИПА МАНТИЙНОГО ЦИРКОНА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Е. А. Ильченко, Т. Н. Лупашко, Д. К. Возняк
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАНУ, Киев, Украина

Близкая конфигурация спектров фотолюминесценции (ФЛ) и излучение желтого цвета разных оттенков, которые определяют интенсивные полосы излучения 540 нм (центр SiO_2^- — дивакансия кислорода) и 600 нм (центр SiO_3^- — вакансия кислорода), и интенсивность линий редкоземельных ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} характерны для цирконов мантийного генезиса. Сравнимые значения параметра $I_{SiO_2^-}/I_{SiO_3^-}$ часто не позволяют отличить циркон кимберлит-лампроитового типа от циркона из других глубинных пород повышенной основности. Разделить мантийные цирконы можно с помощью высокотермического прокаливания, фиксирующего температуры разрушения дефектов на кремнекислородных тетраэдрах [1]. Цель работы — выявление особенностей кристаллохимической структуры цирконов из кимберлитов (трубки Мир, РФ; Коффифонтейн, ЮАР; Аури, Бразилия) и пикритовых порфиритов (трубка Ягодка, РФ) и их связь с условиями образования, реконструированными по флюидным включениям, с привлечением методов ФЛ и инфракрасной (ИК-) спектроскопии.

Цирконы из кимберлитов (I) и из пикритовых порфиритов (II) отнесены к двум разным типам. В цирконе I после прокаливания на воздухе (1220 К) и в атмосфере гелия (1320 К) центры ФЛ SiO_2^- и SiO_3^- разрушаются и не восстанавливаются рентгеновским облучением. Интенсивности линий Dy^{3+} остаются неизменными, что указывает на структурное совершенство образцов, подтверждаемое характером их ИК-спектров в областях 400—1400 $см^{-1}$ (таблетки с KBr) и 1400—2000 $см^{-1}$ (монокристаллы) [2, 3]. ИК-спектры цирконов I в области 3000—3800 $см^{-1}$, состоящие из различного количества узких поляризованных полос поглощения валентных колебаний гидроксилов разной интенсивности (полуширина 20—40 $см^{-1}$), всегда содержат две полосы с частотами 3390—3400 $см^{-1}$ ($E \perp c$) и 3420 — 3430 $см^{-1}$ ($E \parallel c$). Поэтапный отжиг на воздухе в интервале 670—1570 К (шаг — 50—100 К) показал, что на первых его этапах отмечается незначительный рост некоторых полос в области 3390—3600 $см^{-1}$. При 870—970 К полосы ОН-групп начинают терять интенсивность. Одновременно возникают новые полосы, в частности, полоса 3180—3210 $см^{-1}$ ($E \perp c$), которая сохраняется до 1570 К [3, 4].

Для цирконов II после отжига на воздухе (1220 К) и в атмосфере гелия (1320 К) зафиксирована стабильность центров SiO_2^- (полоса 540 нм) и ярко-зеленая ФЛ. Интенсивность линий Dy^{3+} не изменяется. В спектрах ФЛ отдельных кристаллов имеет место значительный ее рост и появление линий Tb^{3+}. Этот факт и сужение ИК-полос второго порядка в прокаленных образцах (1170 К) свидетельствует о начальной стадии метамиктизации. Разрушенные при 1370 К (на воздухе) центры SiO_2^- восстанавливаются после рентгеновского облучения. В ИК-спектре цирконов II в области 3000 — 3800 $см^{-1}$ наблюдаются только две более широкие, по сравнению с цирконами I, полосы 3270 $см^{-1}$ ($E \perp c$) и 3390 $см^{-1}$ (полуширина — 120—125 $см^{-1}$), которые окончательно уходят из структуры при 1370 К. В поляризованном свете полоса 3390 $см^{-1}$ разрешается на две — 3400 ($E \perp c$) и 3420 $см^{-1}$ ($E \parallel c$), аналогичные наблюдающимся в спектрах цирконов I.

Таким образом, исследованные цирконы содержат как одинаковые гидроксильные дефекты, характерные, по-видимому, для большинства цирконов магматического происхождения, так и различные по количеству, положению в структуре и составу ближайшего катионного окружения. Содержание ОН-групп максимально в образцах группы II. Низкие значения fO_2 в мантийных расплавах приводят к нестехиометрии кристаллохимической структуры цирконов I и II относительно кислорода и, как следствие, к возникновению дефектов SiO_2^- и SiO_3^-. В кимберлитах рост цирконов происходил из флюидов с высоким содержанием водорода, образующего примесные ОН-группы в структуре. Избыток водорода, захваченный в процессе роста и занимающий междуузельные позиции, в результате термостимулированной диффузии образует новые гидроксильные дефекты, часть которых стабильна до 1470 К. Неизменность набора ОН-групп и плавный уход их из структуры при прокаливании цирконов II указывает на отсутствие водорода в составе ультраосновной магмы порфиритов. Их быстрая кристаллизация из силикатных расплавов вызвала частичное структурное разупорядочение в результате захвата и неравномерного распределения большого количества примесей Fe, Al, K, Ti, U, Cl и Ca и включений стекла. Эти факторы привели к значительному уширению полос

поглощения ОН-групп в ИК-спектрах и обусловили практическое отсутствие термодиффузии и, как следствие, термическую стабильность дефектов SiO_2. Образование малопримесных цирконов I из безводных солевых расплавов и обогащенных водой флюидов, аналогичных составу включений в алмазах кимберлитов, свидетельствует об их сингенетичности. Малая вязкость и высокая подвижность компонентов солевого расплава стала причиной роста совершенных по структуре и крупных (до 15 мм) кристаллов I. Выброс вещества из глубин мантии на поверхность Земли вызвал растрескивание (взрывание) флюидных включений в цирконах обоих типов.

Литература

1. *Краснобаев А. А.. Вотяков С. Л., Крохалев В. Я.* Спектроскопия цирконов. Свойства, геологические приложения. М.: “Наука”, 1988. 151 с.

2. *Zhang M., Salje E. K H and Ewing R. C.* Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // J. Phys.: Condens. Matter . 2002. v. **14.** P**.** 3333—3352.

3. *Ильченко Е. А.* О гидроксилсодержащих цирконах из кимберлитов и кимберлитоподобных пород // Мин. журн. 1994. **16**, № 1. С. 46—62.

4. *Woodhead J., Rossman G. R., Thomas A. P.* Hydrous species in zircon // Amer. Miner. 1991. **76**, № 9—10. P. 1533—1546.

РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЕРПЕНТИНОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И СРЕДНЕГО ТИМАНА

И. А. Каширина
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Проведены спектроскопические исследования серпентинов Полярного Урала и Среднего Тимана для получения ИК-спектров серпентинов с целью выявления характерных линий для видовой диагностики серпентинов.

Инфракрасные спектры получены на спектрометре InfraLUM FT-02 в области 400—4000 $см^{-1}$. Для инфракрасных спектров серпентинов характерны две группы интенсивных полос. В одной из них прослеживаются интенсивные полосы в области валентных колебаний Si-O (1100—900 $см^{-1}$), в другой в области деформационных колебаний Si-O (450—440 $см^{-1}$). Также для серпентинов характерны более слабые полосы в области (620—610 $см^{-1}$) и слабая полоса поглощения в виде плеча при 760 $см^{-1}$ [1].

Проведенные исследования серпентинов Полярного Урала и Среднего Тимана [2, 3] показали, что линии ИК-спектра лизардита Полярного Урала (Рай-Из) отличаются от линий спектра лизардита Среднего Тимана лучшей выраженностью, что может быть связано с более высокой упорядоченностью (рис. 1, табл. 1).

У антигорита полоса в области 995—1080 $см^{-1}$ в виде дублета, а у лизардита в виде одиночной полосы. Интенсивность полосы 560—570 $см^{-1}$ более высокая у хризотила и антигорита, чем у лизардита.

Таблица 1

Полосы ИК-спектров основных типов серпентинов (в $см^{-1}$)

Лизардит	Антигорит	Хризотил
	1080 – средняя	980 – сильная
990–995 сильная	995 – сильная	890 – слабая
620–630 – слабая	620 – средняя	610 – средняя
560–570 средняя	570 – средняя	500–510 – слабая
450 сильная	450 – сильная	450 – сильная

Рамановская спектроскопия выполнена на приборной базе Института геологии Китайской академии геологических наук (рис. 2, табл. 2). Для спектра антигорита характерно присутствие полосы ν_1 и отсут-

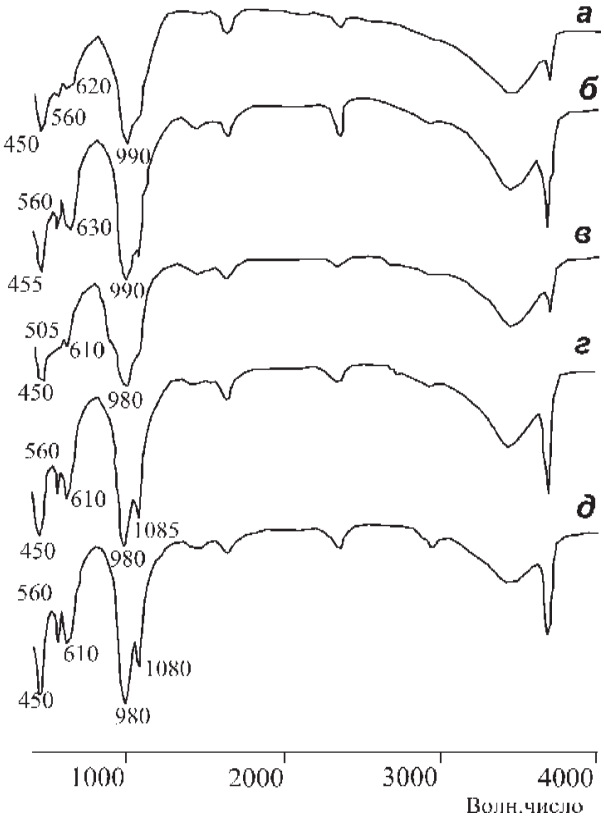


Рис. 1. Инфракрасные спектры серпентинов
а, б — лизардит; в, г — хризотил; д — антигорит

Таблица 2

Характерные полосы рамановских спектров серпентинов

Образец		Длина волны линии спектра ($см^{-1}$)					
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
М-4586	антигорит	1065	680			235	185
М-4556а	лизардит		683		371	232	133
Вангыр-1	хризотил	1048	692		375	227	
М-3899	хризотил		686	624	382	228	

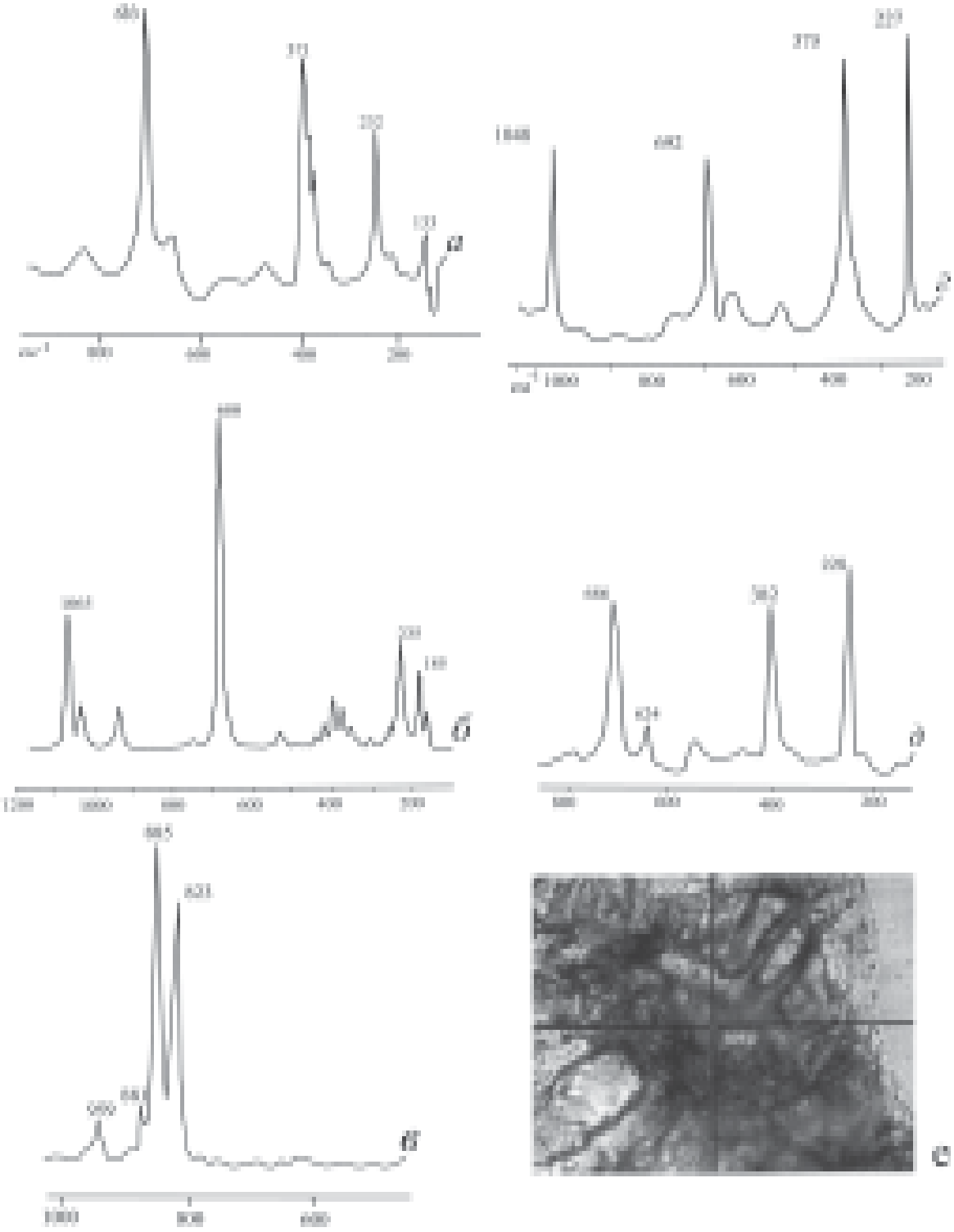


Рис. 2. Рамановские спектры серпентинов и оливина:
а — лизардит, *б* — антигорит, *в* — оливин, *г, д* — хризотил, *е* — суспензия препарата лизардита

ствие полосы ν_4. В спектре лизардита отмечается полоса ν_6, которая не проявляется в спектре хризотила.

ИК-спектры антигорита, лизардита и хризотила имеют некоторые отличия. Для антигорита в области валентных колебаний диагностическими являются полосы 1080—1090 и 980—995 $см^{-1}$, для хризотила — полоса 980—985 $см^{-1}$. В области 990—1080 $см^{-1}$ антигорит и лизардит отличаются по форме полосы. Кроме того, серпентиновые минералы различаются по интенсивности полосы 560—570 $см^{-1}$. Таким образом, диагностическими линиями для видовой диагностики серпентинов могут быть линии 1080—1090 и 980—995 $см^{-1}$ для антигорита и полоса 560—570 $см^{-1}$ для хризотила и антигорита.

Автор выражает благодарность научному руководителю Брянчаниновой Н. И. и Макееву А. Б. за предоставление для исследований образцов серпентинов, профессору Яну Дженсуи за исследование серпентинов методом рамановской спектроскопии.

Литература

1. *Брянчанинова Н. И.* Серпентины и серпентиниты Полярного Урала. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. доктора геол.-минер. наук. Сыктывкар. 2004. 44 с.

2. *Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И.* Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука. 1999. 198 с.

3. *Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И., Патова В. А.* Минералогия гипабиссальных вулканитов и метасоматитов Четласского Камня (Средний Тиман) // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: Материалы международной науч. конф. Казань. Изд-во “Плутон”. 2005. С. 158—161.

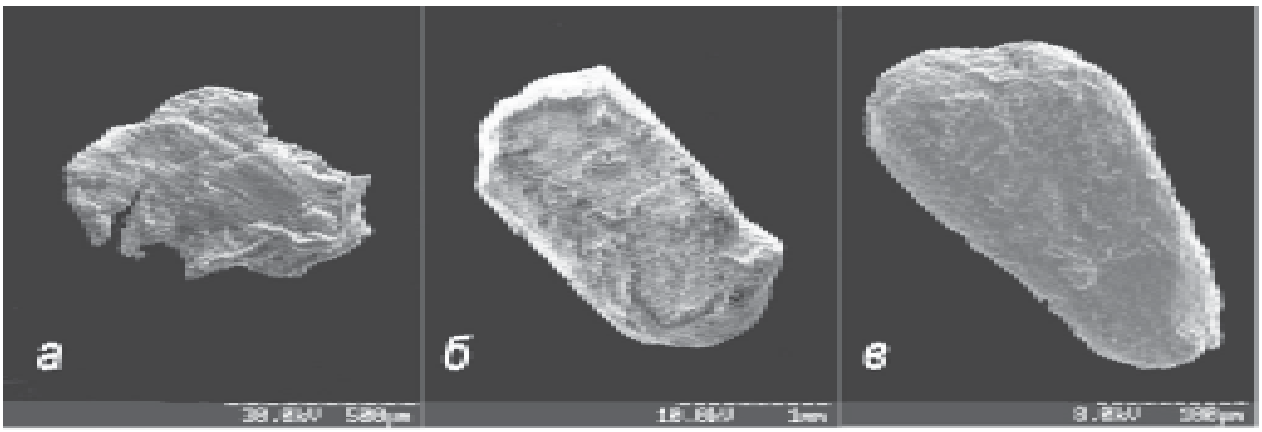
САМОРОДНОЕ ЖЕЛЕЗО ИЗ БАЗАЛЬТОВ ВОЛЫНИ (УКРАИНА)

И. В. Квасница[1], Я. А. Косовский[2]
[1]Киевский национальный университет, Киев, Украина
[2]Ковельская геологическая партия, Ковель, Украина

Самородное железо является обычным и в тоже время слабо изученным минералом вендских базальтов Волыни. Объектом исследований были мелкие выделения самородного железа, найденные в базальтах, лавобрекчиях и шлаколавах базальтов разных мест Волыни.

Размер и форма выделений. Ассоциации. Для каждого из выше перечисленных типов вулканитов характерна своя форма выделений самородного железа (рисунок): в базальтах — это мелкие, размером до 0.7 мм, пластинчатые зерна; в лавобрекчиях — кубообразные, часто удлиненные по [001] кристаллы, размером до 1.5 мм, реже толстопластинчатые зерна; в шлаколаве — гемиидиоморфные и округлые кристаллы размером до 0.5 мм. В базальтах выделения самородного железа наблюдаются в трещинах, в лавобрекчиях и шлаколаве — в основной массе породы. В вулканитах, кроме базальта, самородное железо ассоциирует с самородной медью. При этом в лавобрекчиях часто встречаются также кубообразные кристаллы меди, а в шлаколаве — шарообразные выделения меди, которые наблюдаются преимущественно на контакте пустот и матрицы базальтов.

Химический состав. Изученное самородное железо из вендских вулканитов Волыни относится к ферриту. Характерными примесями волынского железа являются Ni (до 1.1 %), Co (до 0.14 %), Cr (до 1.1 %), Mn (до 1.9 %) и Cu (до 0.16 %), содержание которых переменно. Отметим достаточно необычно высокие концентрации хрома и марганца в самородном железе. Наблюдается тенденция обратной зависимости между содержаниями этих элементов в самородном



Волынское самородное железо:
а — из трещины в базальте, участок Чарторийск; б — из лавобрекчии базальта, участок Рафаловка; в — из шлаколавы базальта, участок Гирнык

железе: при значительной концентрации Mn содержание Cr незначительно. В самородном железе Волыни иногда также фиксируется Ti (до 0.02 %), Ag (до 0.08 %), V (до 0.02 %), As (до 0.08 %), Rh (до 0.01 %), Si (до 0.24 %), S (до 0.01 %).

Обсуждение. Форма выделений волынского самородного железа свидетельствует о его свободной кристаллизации в лавобрекчиях, близкой к свободной кристаллизации — в шлаколаве и о его росте в стесненных условиях — в базальтах. Поэтому форма его кристаллизации в базальтах часто пластинчатая и зависит от типа трещин и пустот. Выделения самородного железа из лавобрекчий и шлаколавы более идиоморфны.

Хотя волынское самородное железо из разных пород имеет свои морфологические особенности, по химическому составу оно весьма близкое. Отсюда можно было бы допустить их сходные источники и происхождение. Именно высокое содержание примесей марганца и хрома отличает волынское самородное железо от самородного железа из ультраосновных и основных пород (габбро-долериты, андезитобазальты, базальты и др.) разных мест мира.

Возможно волынское самородное железо — вторичный минерал базальтовой магмы, образовавшийся при восстановлении оксидов железа. Об этом свидетельствует большая концентрация марганца в титаномагнетите и хромите из базальтов Волыни. Свидетельством вторичного происхождения железа за счет хромита может быть находка самородного хрома в концентрате из лавобрекчии. Большое содержание марганца в железе также может указывать на такой их первичный источник как остаточный магматический расплав, в котором концентрировались рудные элементы.

Тесная ассоциация самородных меди и железа в шлаколаве может свидетельствовать о раннем восстановлении сульфидов меди и железа при достаточно высоких температурах, то есть о их магматическом происхождении, тогда как кристаллизация железа в трещинах базальтов происходила значительно позже при достаточно низких температурах. Возможными признаками магматического происхождения самородных железа и меди в шлаколаве базальта являются шарообразная форма выделений и химический состав меди (богата примесями никеля, железа). Парагенезис самородной меди и железа из лавобрекчии базальта точно не определен, и все же их, наверно, следует отнести к низкотемпературным минералам.

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЮВЕЛИРНОГО СЫРЬЯ ШКОТОВСКОГО ПЛАТО

Е. В. Кихней, В. П. Нечаев, А. А. Чащин
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

В результате полевых работ лабораторий минералогии и геохимии ДВГИ ДВО РАН, в западной части Шкотовского плато (южное Приморье) обнаружено 5 сближенных (5—20 км друг от друга) россыпных проявления сапфиров (рис. 1) типа активно разрабатывающихся в восточной Австралии, Таиланде, Лаосе, Вьетнаме, восточном Китае и других странах.

По аналогии с классическим примером однотипного вулканизма на Гавайях, в центральной части Шкотовского плато нами выделены: 1) дощитовые (14—15 млн лет) базаниты и андезито-базальты; 2) щитовые толеитовые базальты (12—14 млн лет); 3) пост-щитовые (9—12 млн лет) субщелочные и щелочные базальты, часто включающие мегакристы и лерцолитовые включения. К востоку проявлена еще одна фаза магматизма, включающая субщелочные и щелочные вулканиты возрастом 8—3 млн лет, сопоставляемая с возобновленной (rejuvenated) стадией Гавайского вулканизма.

Все обнаруженные россыпи сапфиров образовались за счет размыва щелочных и субщелочных базальтоидов пост-щитовой фазы возрастом 9—12 млн лет, что выявлено корреляцией датировок обломочных цирконов, выполненных в Австралии и США методами Fission-Track Analysis и U-Pb SHRIMP [1], и K-Ar датировок базальтоидов [2, 3]. Причем, цирконы наиболее обильны в аллювии средних частей водотоков, где размываются мелкие тела щелочных базальтоидов с многочисленными лерцолитовыми включениями и редкими мегакристами анортоклаза, титан-авгита, титаномагнетита, керсутита и биотита, примером которых может служить вулкан ручья Подгелбаночного [4]. На этом же уровне встречаются и корунды. Последние, однако, наиболее обильны в аллювии самых верхних частей плато, занятых субщелочными базальтами с многочисленными мегакристами плагиоклазов, ортопироксенов и, иногда, оливина, ильменита и магнетита. Эти же минералы абсолютно преобладают в шлихах из верхних частей найденных нами россыпей.

Выявленная ассоциация сапфиров с субщелочными базальтоидами, характеризующимися повышенной глиноземистостью, (см. рис. 1) отмечается впервые. Вместе с тем, по своему химическому составу корунды Шкотовского плато подобны сапфирам магматического происхождения из других регионов (рис. 2).

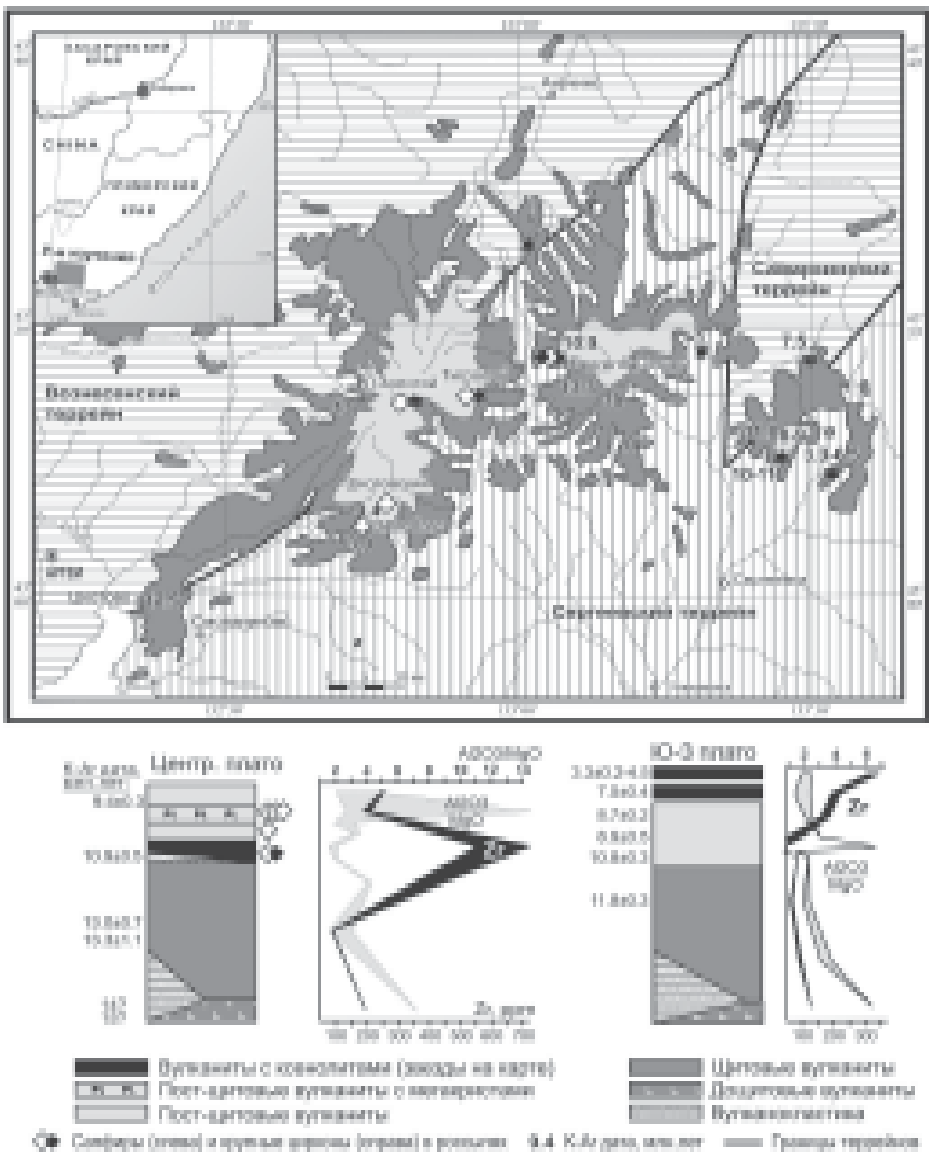


Рис. 1. Схематические геологические карта и разрезы Шкотовского плато

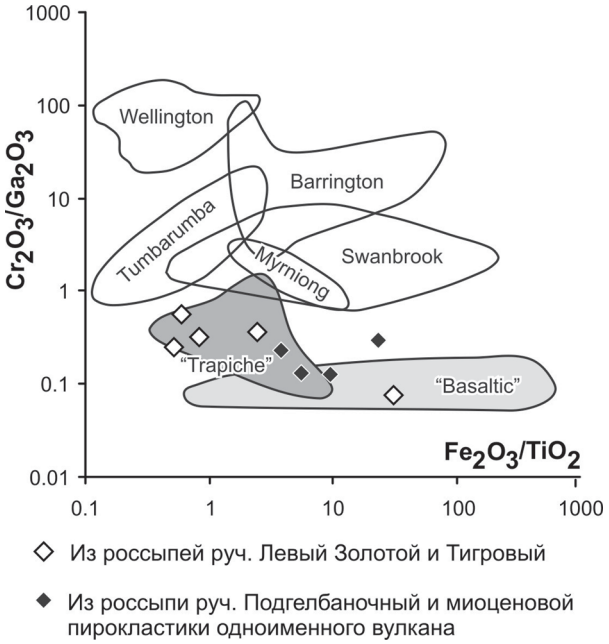


Рис. 2. Дискриминационная диаграмма для различения корундов магматического (закрашенные поля) и метаморфического (пустые поля) происхождения [5]

Литература

1. *Akinin, V. V., Vysotskiy S. V., Mazdab F. K. et al.* Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Dal'nauka, Vladivostok, 2004, P. 323—326.

2. *Рассказов С. В., Саранина Е. В., Мартынов Ю. А. и др.* Развитие позднекайнозойского магматизма активной континентальной окраины Южного Приморья. Тихоокеанская геология, 2003, № 1. С. 92—109.

3. *Okamura S., Arculus R. J., Martynov Yu. A.* Cenozoic Magmatism of the North-Eastern Eurasian Margin: The Role of Lithosphere Versus Asthenosphere. Journal of Petrology 2005 46(2), P. 221—253.

4. *Высоцкий С. В., Щека С. А., Нечаев В. П. и др.* Первая находка сапфиров в кайнозойских щелочно-базальтовых вулканах Приморского края // Доклады РАН, 387/6, 2002, С. 806—810.

5. *Sutherland, F. L., Graham I. T., Webb G. B.* Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Dal'nauka, Vladivostok, 2004. P. 385—387.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА КВАРЦИТОВ ПО ДАННЫМ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева
Томский политехнический университет, Томск

Мировой, а также российский рынок крайне нуждается в высокочистом кварцевом сырье. Дело в том, что в настоящее время двуокись кремния используется для изготовления полупроводникового кремния, который в свою очередь применяется в микроэлектронике и производстве фотоэлектрических преобразователей. Традиционно для высокотехнологичных производств применялись разновидности жильного кварца и горного хрусталя, однако недостаток такого сырья, а также дороговизна переработки потребовала поиска альтернативного материала. Возникла необходимость пересмотра всех запасов кварцевого сырья с учетом современных потребностей промышленности [1]. В связи с этим вновь было обращено внимание на кварциты Антоновского месторождения как возможного источника высокочистого кварцевого сырья.

Антоновская группа месторождений кварцитов в региональном плане сосредоточена на северо-восточном сочленении Кузнецкого Алатау и Кузнецкой котловины в пределах Яйского горстового выступа. С 30-х годов прошлого века месторождение разрабатывается с целью удовлетворения потребностей металлургической промышленности и на сегодняшний день добыча сырого кварцита составляет около 500 тыс. т в год. Локализуются кварциты месторождения в карбонатно-сланцевой толще нижнего кембрия и представляют собой линзы, сгруппированные в закономерные пояса согласно общей структуре района, протяженностью до 2000 м. Первоначально силициты, вероятно, представляли собой мощные выдержанные слои, которые под воздействием тектоники были разлинзованы [2].

Минеральный состав вмещающей углисто-глинисто-кремнистой толщи однообразен и представлен кварцем, каолинитом, серицитом, хлоритом, гидрослюдой, углистым веществом органического происхождения, иногда в единичных зернах - пирит. Кварциты характеризуются преобладанием в их составе микрогранул α-кварца составляющего в среднем 95…96 %, иногда достигая 99 %. Кварц представлен гранобластовыми разнозернистыми агрегатами с размером зерен от 0.005 до 0.015 миллиметра, с возрастанием в трещинах перекристаллизации до 0.15 мм. Тонкозернистая структура кварца обусловлена низкотемпературными условиями преобразования, а также структурой первичных пород-силицилитов, кремнистых сланцев и радиоляритов. Форма зерен кварца изометричная, слабо вытянутая. Кварц имеет прямое погасание, а в зонах катаклаза и дробления – облачное и блоковое. Следует отметить, что структурные особенности кварца кварцитов одинаковы, в пределах всех месторождений Антоновской группы. Структурно-текстурные преобразования кварцитов заключаются в перекристаллизации кварцевых зерен и образовании гранобластовых регенерационных структур, перераспределении органического вещества, которое заполняет интерстициальные пространства, распределяется вдоль плоскостей напластования и в микротрещинах разных генераций в виде микростилолитовых швов, параллельных, разноориентированных, перистых или пересеченных образований.

Степень метаморфизма кварцитов оценивалась с использованием классификации предложенной Н. В. Логвиненко [3]. Метаморфические изменения продуктивной кварцевой толщи рассматривались в двух направлениях: структурно-текстурные изменения и аутигенное минералообразование. Структурно-текстурные преобразования кварцитов заключаются в перекристаллизации кварцевых зерен и образовании гранобластовых структур а также перераспределении органического вещества. Перекристаллизация кварцевых зерен в твердом состоянии происходит в результате растворения под давлением с образованием регенерационных структур. Аутигенными минералами замещения являются кварц, гидрослюда, серицит, графитизированное органическое вещество. Вторичными минералами, выполняющими поровое пространство, являются кварц, пирит, гидроокислы железа и окислы марганца. Причем, на глубоких горизонтах кварцитовой толщи вторичных минералов, кроме кварца, не наблюдается, при этом происходит интенсивная перекристаллизация кварца в твердом состоянии без привноса вещества. На верхних горизонтах толщи, наблюдается интенсивное перераспределение вещества за счет гипергенных процессов. Вторичный кварц на месторождении образует секущие жилы, иногда с бедной сульфидной минерализацией.

Оценивая степень метаморфизма всей продуктивной кварцитовой толщи, учитывая парагенезисы минералов, структурно-текстурные и минералогические преобразования и новообразования, можно сделать вывод о том, что породы являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидрослюдисто-серецитового ряда.

Литература

1. *Серых Н. М., Федотов В. К., Атабаев К. К.* Минерально-сырьевая база кварцевого и оптического сырья: состояние, проблемы, перспективы /Материалы Всеросс.съезда геологов, посвященного 300-летию образования геологической службы России, С-Петербург, Т. 2. 2000. С. 195.

2. *Шпакодраева Н. Т.* Кварциты. / Геология СССР. Т. XIV: Западная Сибирь. Полезные ископаемые / Под. Ред. Кузнецова В. А. М.: Недра, 1982. Кн. 2. С. 48—53.

3. *Логвиненко Н. В., Орлова Л. В.* Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. С. 237.

ИТТРОКРАЗИТ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В РОССИИ

И. В. Козырева[1], И. О. Галускина[2], И. В. Швецова[1]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
[2]Силезский университет, Сосновец, Польша

Иттрокразит относится к группе сложных оксидов Ti с общей кристаллохимической формулой (Y, Th, Ca, U)(Ti, Fe^{3+})$_2$(O, OH)$_6$. Впервые минерал был описан в пегматите Клир-Крик в двух милях восточнее от известного проявления редкоземельных пегматитов Биринджер Хил (Техас, США) в 1906 г. (Hidden, 1906), где был представлен лишь одним кристаллом весом 60 г, внешне сходным с иттротанталитом; на поверхности кристалл покрыт тонким слоем непрозрачного, буроватого аморфного вещества [7]. Повторная находка минерала (Crook, 1976) в Nuevo Quarry (Калифорния, США) Комиссией Минералогической ассоциации была подставлена под сомнение. Название минерала происходит от "иттрий" и греческого "кразос" (смесь), поскольку представляет собой многокомпонентное соединение. Часто радиоактивен, обычно метамиктный. Предполагают, что иттрокразит является продуктом изменения другого минерала [8].

Нами иттрокразит был обнаружен при изучении тяжелой фракции, выделенной из овальной гематит-пирофиллитовой конкреции размером 10×15×20 см [1]. Эти конкреции были описаны нами в породах алькесвожской толщи ($Є_3$–O_1al) в зоне Озерного разлома в каре оз. Грубепендиты (высокогорная часть Приполярного Урала, р. Балбанъю, левый приток р. Кожым), где наблюдается зона межформационного контакта двух крупнейших тектонических комплексов: рифей-вендского (доуралиды) и палеозойского (уралиды) (рис. 1). В низах комплекса уралид залегает терригенная континентальная алькесвожская толща, для которой характерно присутствие метаморфизованных продуктов ближнего переотложения древней (кембрийской) коры выветривания комплекса доуралид [4]. Особенность участка "Озерный" заключается в чрезвычайном разнообразии обнаруженных здесь (в неясных соотношениях, вызванных плохой обнаженностью) горных пород и минералов, в числе которых такие уникальные образования, как марганцовистые редкоземельные стяжения с пьемонтитом, арденнитом, черновитом, гаспаритом, скородитом и другими редкими минералами и гигантокристаллические стяжения, сложенные хлоритоидом, пирофиллитом, гематитом и турмалином [2, 5, 6].

В строении конкреции наблюдается отчетливая зональность: существенно гематитовое ядро и пирофиллитовая внешняя зона. Согласно описанию Я. Э. Юдовича [1, с. 236], под микроскопом видны первичный мелкозернистый матрикс и многочисленные проявления эпигенетического минералообразования: полосы сплошных масс гематита (некоторые из них будинированы) и плойчатой микрокристаллической хлоритоид-серицит-пирофиллитовой массы, в которой имеются прожилки чистого пирофиллита-2 и хлоритоида-2. Нормативный перечет показал, что в составе лейкоксен (3). Минералогический анализ тяжелой фракции протолочки выявил циркон, рутил, монацит, пирит, несколько знаков золота (низкопробное с Ag и средне-высокопробное с Cu, Ag и Pd; золото описано в статье [2]).

Иттрокразит встречен в виде красно-коричневых зерен (размером до 300 мкм) изометричного облика в слабоэлектромагнитной фракции. Исследование состава минерала было проведено нами в Силезском университете Польши (г. Сосновец) на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30 с приставкой ЭДС типа Sapphire, а также на микрозонде Cameca SX100 в Варшавском университете. Химический состав иттрокразита представлен в таблице.

Вычисленная эмпирическая формула иттрокразита выглядит следующим образом: ($Y_{0.56}U_{0.07}Th_{0.07}REE_{0.30}$)($Ti_{1.88}Nb_{0.10}W_{0.02}Fe_{0.01}$)$O_5$(OH). Анализ полу-

Тип приставки	WDS		EDS	Справочные данные [4, 5]
Режим	15 kV, 20 nA	15 kV, 40 nA	25 kV	
Число анализов	2	5	3	
Y_2O_3	16.60	16.22	18.01	
La_2O_3		0.08		
Ce_2O_3		1.00		
Nd_2O_3	2.78	3.20	4.07	
Sm_2O_3	2.12	2.56	2.87	
Eu_2O_3		1.16	0.56	
Gd_2O_3	3.65	3.97	3.83	
Dy_2O_3	4.13	4.28	4.75	
Ho_2O_3	0.64	0.81	1.42	
Er_2O_3	2.03	1.68	3.26	
Yb_2O_3	0.94	0.65		
? TR_2O_3	16.29	19.39	20.76	
? TR_2O_3+Y	32.89	35.61	38.77	28.60
TiO_2	39.86	40.33	44.61	49.72
ThO_2	4.20	3.11	6.27	8.75
UO_2	3.42	1.94	3.44	2.62
Fe_2O_3	0.24	0.38	0.85	1.44
Nb_2O_5	2.90	2.45	3.31	
WO_3	1.14	0.82	2.74	1.87
CaO				1.83
MnO				0.13
PbO				0.48
CO_2				0.68
H_2O				4.46

Примечание. WDS — волновой дисперсионный спектрометр, EDS — энергетический дисперсионный спектрометр.

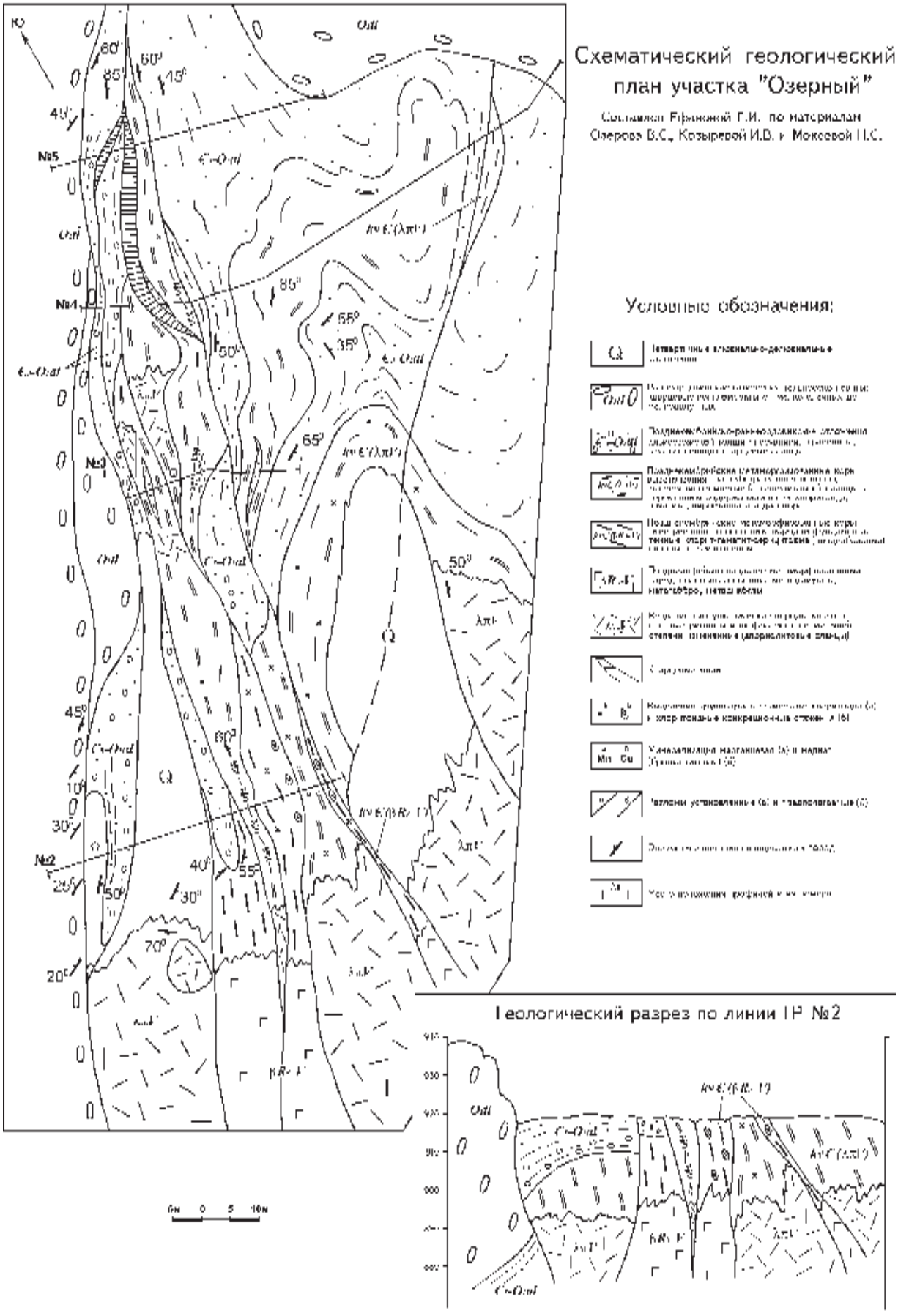


Рис. 1. Схематический геологический план участка “Озерный”.

ченных и справочных данных показывает, что минерал, обнаруженный нами, по составу несколько отличается от того, что был найден в США: наш иттрокразит менее титанистый, но при этом в нем заметно больше лантаноидов и иттрия и присутствует ниобий. Не были зафиксированы также примеси CaO, MnO, PbO.

Зерна имеют скрытокристаллическое строение и состоят из двух фаз (рис. 2). Светлая фаза имеет неравномерную плотность, что проявляется в различных оттенках на электронно-микроскопическом снимке, и по составу соответствует иттрокразиту. Серая фаза представлена TiO_2 — по нашему мнению, это рутил (обогащенный Nb, Th и U), о чем свидетельствуют характерные для этого минерала сагенитовые сростки в виде треугольников и шестиугольников, кроме того, наблюдаются удлиненные призматические субкристаллы.

Обнаружение иттрокразита в заведомо аутигенных и, скорее всего, гидротермальных образованиях – гематит-пирофиллитовых конкрециях позволяет судить о его генезисе: минерал является новообразованным. Источником элементов, входящих в состав иттрокразита, служили вмещающие породы алькесвожской толщи, обогащенные продуктами переотложения древней коры выветривания по субстрату базальтов и риолитов [1].

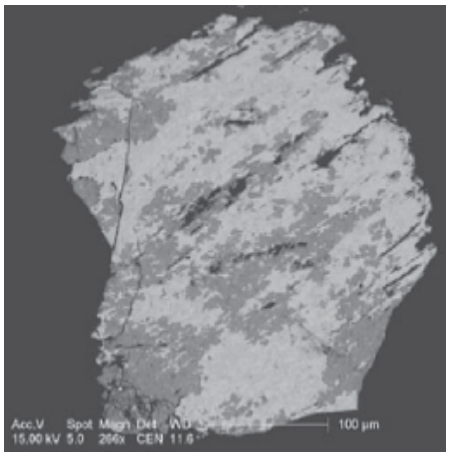


Рис. 2. Иттрокразит — светло-серая фаза, рутил — темно-серая, черное в зерне — просвечивающая поверхность

Авторы признательны д. г.-м. н. Я. Э. Юдовичу за конструктивные замечания, редакторскую правку и финансовую поддержку исследований.

Литература

1. Геохимия древних толщ Севера Урала / Под ред. акад. Н. П. Юшкина (ред.-сост. Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис). Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с.

2. Гигантокристаллический хлоритоид Приполярного Урала // Записки Всеросс. минералог. об-ва, 2005, №4. С. 71—82.

3. Золото в глиноземистых и железистых стяжениях Озерного разлома, Приполярный Урал / И. В. Козырева, И. В. Швецова, Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис / Доклады АН, 2001, т. 377, № 6, с. 817—820.

4. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я. Э.Юдович, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова и др. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 97 с.

5. *Козырева И. В., Швецова И. В., Кетрис М. П.* Находка Mn-скородита в метаморфических сланцах Приполярного Урала // Доклады АН, 2001, т. 376, № 2. С. 224—228.

6. Марганцовистые редкоземельные стяжения в метаморфических сланцах на Приполярном Урале / Я. Э. Юдович, И. В. Козырева, И. В. Швецова и др. / Доклады АН, 2000, т. 370. № 5. С. 658—660.

7. Минералы. Справочник. Том II. Выпуск 3. М.: Наука, 1967. С. 377.

8. *Семенов Е. И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). М.: ГЕОС, 2001. С. 157.

ИНДИКАТОРНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АПАТИТА ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ РАЗНОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ

С. И. Коноваленко
Томский государственный университет, Томск

Минералы группы апатита — самые распространенные фосфаты гранитных пегматитов. Они встречаются во всех по специализации типах жил в качестве характерной акцессорной фазы, впервые появляющейся на стадии начальной кристаллизации остаточного раствора-расплава, затем в ходе развития комплексов замещения и, наконец, на завершающих этапах становления в процессе формирования друзовых агрегатов миароловых пустот. Изучен апатит редкометально-мусковитовой, редкометальной и миароловой формаций Средней и Центральной Азии и Енисейского кряжа. Окраска минерала меняется от серо- и травяно-зеленой до бледно-зеленой. Такой апатит обычен в редкометально-мусковитовых пегматитах, где он связан с кварц-мусковитовым комплексом. В редкометальных жилах встречается главным образом голубой или синий апатит, иногда приобретающий фиолетовый оттенок. Он приурочен к альбитовым комплексам замещения и ассоциирует, помимо альбита, с кварцем, лепидолитом, рубелли-

том, касситеритом. Более редок в данных пегматитах желто-зеленый и зеленый апатит, связанный с краевыми зонами и кварц-мусковитовым парагенезисом. Апатит миароловых пегматитов чаще всего бесцветен, либо имеет молочно-белую, желтоватую или сероватую окраску. Он приурочен к миароловым пустотам и в разных жилах ассоциируется с разными минералами. Среди них кварц, полевые шпаты (ортоклаз и альбит), биотит, мусковит, шерл, алюмодравит, ильменорутил и др. В субредкометальных миароловых пегматитах наблюдались прозрачные сиренево-розовые кристаллы характерной таблитчатой формы, ассоциирующие с эльбаитом, лепидолитом и топазом.

Микрозондовые исследования химического состава апатитов показали, что они почти без исключения относятся к фторапатиту с минимально проявленным замещением фтора на гидроксильную группу. Предельно фтористыми являются апатиты миароловых пегматитов с акцессорной редкометальной минерализацией. Близки к ним по фтористости и апатиты редкометальных пегматитов. А наименьшую фтористость обнаруживает апатит редкометально-мусковитовых жил. Единственное исключение среди всех изученных апатитов дают представители двух миароловых жил залегающих в доломитовых и магнезитовых мраморах. В них установлена постоянная и заметная примесь хлора, особенно высокая у кристаллов из занорышей жилы Музейной известного Кугиляльского месторождения благородной шпинели на Юго-Западном Памире. В последних хлор даже преобладает над фтором, и они относятся уже к крайне редкому в пегматитах хлорапатиту.

В еще большей степени типохимизм апатитов определяет марганец. Самыми высокими концентрациями элемента отличаются апатиты редкометальных пегматитов, в которых содержание MnO не опускается ниже 1 %, а в пределе доходит до 12 %. Корреляции между содержанием элемента и степенью редкометальности жил не наблюдается. Близки к предыдущей группе по содержанию марганца и апатиты субредкометальных миароловых жил. В то же самое время, другие миароловые пегматиты обнаруживают очень низкие концентрации элементы (0.2—0.3 %), падающие даже ниже уровня содержания MnO в апатитах редкометально-мусковитовых жил (0.4—0.8 %).

Показательна постоянная примесь в изученных апатитах иттрия, достигающая максимальных значений (0.8—1.0 % Y_2O_3) в миароловых пегматитах с редкоземельной иттровой специализацией, которую представляют геландит и ортит. В субредкометальных миароловых пегматитах эти содержания падают до 0.1—0.3 %, т.е. уровня концентрации Y_2O_3 в апатите редкометальных жил, а апатит редкометально-мусковитовых пегматитов содержит в среднем 0.35—0.40 % Y_2O_3. Легкие лантаноиды определяются в исследованной выборке только с помощью спектрального анализа, показывая приблизительно на порядок более низкие концентрации, чем иттрий. Натрий и магний в качестве видообразующих компонентов не проявляются. Железо встречается спорадически и наиболее часто обнаруживается в апатите редкометальных пегматитов, где его концентрация может доходить до 0.5 % FeO. Главные элементы-примеси в апатитах Sr, Ti, Pb, Zn и Zr. Наиболее типоморфным является Sr, содержания которого последовательно растут в минерале от малоглубинных миароловых пегматитов к глубинным редкометально-мусковитовым, где концентрация элемента доходит до 0.08—0.10 %. В этом же апатите обнаруживаются и самые высокие содержания Ti, Pb, Cu, Zn.

Спектры рентгенолюминесценции апатитов отличаются большой сложностью в связи с одновременным присутствием многочисленных центров излучения (Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{2+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}). Резко доминирующим, однако в большинстве случаев является примесный центр Mn^{2+}, который одинаково характерен для поздних генераций апатитов всех типов изученных пегматитов. Его интенсивность в спектрах обычно не коррелируется с содержанием Mn^{2+} или даже растет с падением содержания элемента в минерале. Апатит наиболее глубинных в выборке редкометально-мусковитовых пегматитов обычно обнаруживает “редкоземельный” спектр, в котором доминирует Sm^{3+} при подчиненной роли Ce^{3+}, Nd^{3+} и, особенно, Eu^{2+} и Tb^{3+}. Существенно “самариевый” тип спектра характерен и для ранних генераций апатита редкометальных пегматитов.

Выполненные исследования подтверждают четко проявленный типоморфизм апатита в гранитных пегматитах различной специализации, указывая на принадлежность минералов группы к числу наиболее интересных минеральных индикаторов.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОН РАЗГРУЗОК ГЛУБИННЫХ РАСТВОРОВ В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕРХНЕКАЗАНСКОГО ПОДЪЯРУСА СЮКЕЕВСКОЙ СТРУКТУРЫ

Э. А. Королев, И. А. Хузин
Казанский государственный университет, Казань

Образование месторождений битумов чаще всего связывается с восходящей миграцией водонефтяных флюидов, инициируемой активизацией глубинных разломов, из нижерасположенных углеводородных скоплений. Попадая в зону гипергенеза углеводороды (УВ) окисляются, что и приводит к формированию битумных залежей. При этом и в процессе миграции и в результате окисления УВ идет выделение из водонефтяных флюидов сопутствующих им водных растворов, насыщенных органическими кислотами и углекислым газом. Вследствие высокой агрессивности по отношению к вмещающим породам эти растворы обогащаются различными химическими элементами, которые выносятся ими к земной поверхности. Периодические активизации разломов приводят к дегазации, а значит и изменению химического равновесия, водных растворов, следствием чего является формирование зон разгрузок, приуроченных к битуминозным залежам.

Обнаружение зон разгрузок обычно весьма затруднено вследствие их локального развития и плохой обнаженности битумных месторождений. Однако, в ряде случаев, там где битуминозные залежи находятся практически у земной поверхности, можно воочию наблюдать следствия внедрения в породы минерализованных водных растворов, генерируемых углеводородсодержащим флюидом. Одним из известных битумных месторождений, залежи которого расположены вблизи земной поверхности, на территории Республики Татарстан является Сюкеевское месторождение.

Согласно исследованиям Троепольского В. И. [1] Сюкеевское месторождение состоит из двух битумных залежей, локализованных в карбонатно-сульфатных отложениях эвапоритового комплекса верхнеказанского подъяруса казанского яруса верхнего отдела пермской системы. Обе залежи приурочены к доломитовым слоям, перекрытых сверху мощными (до 11.0 м) пластами гипсовых пород. Над гипсовой покрышкой верхней битумной залежью наблюдается закономерное переслаивание доломитов, доломитовых мергелей и гипсов общей мощностью до 25.0 м. Именно в них и фиксируются локальные зоны разгрузки минерализованных водных растворов.

Обычно зонами разгрузки являются тектонические трещины, рассекающие карбонатно-сульфатные отложения в субвертикальном направление. Подобные трещины разгрузки выявляются по интенсивной вторичной минерализации не характерной для эвапоритовых отложений и имеющей локальное распространение.

В идеальном случае зоны разгрузки представляют собой субвертикальные трещины раскрытостью от 5.0 до 40.0 см, полости которых частично выполнены кремнистыми желваками изометричной и эллипсоидной формы размером от 2.0 до 40.0 см. Стенки трещин несут следы воздействия агрессивных растворов в виде полостей и вертикальных борозд выщелачивания. Поверхности выщелаченных участков покрыты натечными корочками кальцита желтого цвета. Такими же натечными кальцитовыми корочками покрыта поверхность кремнистых стяжений.

От основного вертикального канала, как правило, отходят оперяющие его горизонтальные ответвления, внедряющиеся по границам литологических разностей пород, либо по трещинам расслоения между плитчатыми отдельностями доломитовых мергелей. В ответвлениях также соблюдается аналогичная последовательность отложения минералов, что и в вертикальном канале. Ближе к подводящему каналу отлагаются кремнистые стяжения, которых по мере удаления от источника питания постепенно уменьшаются в размерах. Далее по простиранию кремнистые стяжения сменяются корочками, желваками и различными по форме натеками медово-желтого кальцита.

Все слои биохемогенных доломитов и доломитовых мергелей вблизи зон разгрузок глубинных флюидов несут следы воздействия агрессивных растворов в виде различных эпигенетических преобразований. Причем в некоторых случаях область, затронутая процессами преобразования, характеризуется хорошо выраженной минералогической зональностью. От питающего канала в боковые стороны последовательно сменяются зоны окремнения > кальцитизации > выщелачивания гипсовых линзочек из доломитовых порода. Переход выщелаченных доломитов в неизмененные породы достаточно резкий, фиксируется по наличию гипсовых линзочек в доломите.

Литература

1. Троепольский В. И., Гордеев Е. В. История изучения, современное состояние и перспективы Сюкеевского месторождения битуминозных пород как объекта возможной комплексной разработки для использования в народном хозяйстве. Казань: Изд-во Казанского университета, 1990. 155 с.

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ И ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ОБЛАСТЯХ ГУМИДНОГО ЛИТОГЕНЕЗА

Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук
Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), Мирный

Источниками вновь образующихся осадочных толщ являются слагающие континентальные блоки Земли различные изверженные, ранее накопившиеся осадочные, а также метаморфические породы, которые могут быть подразделены, включая образующиеся на них почвенно-элювиальные покровы, на две группы: ультраосновных-основных и средних-кислых, или меланократовых и лейкократовых. В средних горизонтах профилей выветривания каждого из этих четырёх типов пород в их бесслюдистых разностях, в зависимости от петрохимической природы протопород возникают различные смектиты, а в слюдистых — гамма смешанослойных образований с содержанием более 40 % разбухающих слоёв в их структуре. Последние быстро преобразуются в относительно устойчивый в зоне гипергенеза крупно-, либо мелкокристаллический каолинит и далее в полуторные оксиды Al, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Каолинит иногда ассоциирует с образующимся по пертитовым вросткам в олигоклазе гидро- (10-Е) и метагаллуазитом (7-Е).

При изменении тектонического положения территории с развитой на ней корой выветривания, в случае повышения базиса эрозии и заболачивания элювиальных толщ, каолинит по мере редукции восстановительной обстановки, на основе структурной преемственности замещается бертьерином. При понижении базиса эрозии мобилизованный на суше материал подвергается размыву и посредством переноса пресными водами временных потоков и постоянных речных артерий поступает с водосборных площадей в конечные области осадконакопления.

Учитывая стадиальный механизм литогенеза и цикличность изменения отложений, по мере достижения в их толще критических, в каждом случае, условий, связанных с повышением P-T параметров среды, С. Г. Саркисян и Д. Д. Котельников ещё в 1980 году подразделили осадочный чехол земной коры на 4 зоны: диагенеза (ДГ)-протокатагенеза ($ПК_{1-3}$), начальных этапов мезокатагенеза ($МК_{1\ и\ 2}$), заключительных этапов мезокатагенеза ($МК_{3-5}$)-апокатагенеза ($АК_{1-4}$) и метагенеза (МГ). Первые 2 зоны, включая ДГ, условно относятся к раннему, а третья — к позднему катагенезу.

При накоплении в пресных водоёмах глинистого осадка, последний на стадии ДГ переходит в породу и далее на стадии ПК и подстадиях $МК_{1\ и\ 2}$ в различно уплотнённые глины. Поэтому, содержащиеся в них компоненты в закрытой системе минералообразования при низких значениях P и, особенно, T, а также унаследованном от зоны гипергенеза гидрогеохимическом характере среды, подвергаются, в основном, автоконсервации. Накопление в аналогичных гидрохимических условиях песчано-алевритовых осадков определяет возможность дополнительного синтеза в них каолинита.

При седиментации глинистого осадка в морской среде вместе с ним происходит захоронение унаследуемых седиментационных вод. Это способствует тенденции последовательного развития редукционной направленности катионного обмена в структуре минералов с лабильными межслоевыми промежутками, что приводит к образованию уже на стадии ПК примеси Mg-Fe-хлорита I-ой генерации. В процессе накопления в идентичных условиях песчано-алевритового материала, благодаря открытой системе, на стадии ПК, за счёт трансформации каолинита и разбухающих минералов, возникают крустификационные каёмки, соответственно, бертьерина, либо Mg-Fe-хлорита. При погружении этих отложений в зону, соответствующую подстадиям $МК_{1\ и\ 2}$, в центральных частях пор начинается кристаллизация тонких узких пластинок удлинённого габитуса, т.е. “удлинённочешуйчатого монтмориллонита”.

Повышение в зоне позднего катагенеза термобарических параметров приводит к переходу глин в аргиллиты, а песчано-алевритовых отложений в различно сцементированные песчаники и алевролиты. Это сопровождается также снижением содержания лабильных слоёв в структуре разбухающих минералов во всех литологических типах пород до < 40 %.

На стадии АК каолинит в аргиллитах пресноводного типа трансформируется в псевдоизометричнопластинчатую гидрослюду. Соответственно, в аналогичных породах морского генезиса он переходит в гидрослюду с примесью хлорита.

Переотложенные в пресноводной среде каолинитовые отложения в песчано-алевритовых разностях при унаследованном характере среды также сохраняют стабильность, вплоть до поздних этапов стадии АК. Наиболее существенные изменения связанны с рекристаллизацией в песчано-алевритовых отложениях, накапливавшихся в морских условиях, “удлинённочешуйчатого” монтмориллонита в удлинённопластинчатую гидрослюду, ассоциирующую с примесью хлорита.

При переходе отложений в зону МГ аргиллиты преобразуются в глинистые сланцы, а алевролиты и песчаники — в различно зернистые кварциты. В этой зоне каолинит в первично грубозернистых отложениях пресноводного типа переходит в пирофиллит, а гидрослюды и ассоциирующие с ними смешанослойные образования в аргиллитах аналогичного фациального типа — в серицит. Вследствие выноса Fe и Mg из структуры, как слюдистых минералов, так и переходящего на этой стадии в хлорит бертьерина с адсорбцией Mg ранее закономерно образовавшимся в отложениях морского генезиса хлоритом, последний становится более магнезиальным и относится ко II-ой его генерации.

СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ И ГОРНОМ ХРУСТАЛЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Е. Н. Котова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
enkotova@geo.komisc.ru

На основе использования метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведено изучение примесных дефектов в жильном кварце и горном хрустале приполярноуральских месторождений. Задачей исследований являлась оценка содержания основных структурных элементов-примесей в промышленных и потенциально промышленных типах жильного кварца. К таковым относятся гигантозернистый молочно-белый и прозрачный жильный кварц, в том числе его высокопрозрачные разности, гранулированный кварц, первично-мелкозернистый кварц, а также горный хрусталь. В рабочую коллекцию было включено около сотни образцов кварца, отобранных на месторождениях (Желанное, Николайшор, Центральная Лапча, Центральный и Верхний Парнук) и некоторых кварцевожильных проявлениях Верхнекожимского района.

Спектры ЭПР порошковых препаратов кварца регистрировались на серийном спектрометре X-диапазона SE/X-2547 (RadioPAN, Польша). Содержание структурных примесей алюминия и германия в кварце оценивалось по стандартной методике на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров [7]. Такие центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесями алюминия и германия ионов кремния в структуре минерала. Активация примесных дефектов и перевод их в парамагнитное состояние осуществлялись отжигом проб с последующим гамма-облучением. Так, выявление примесей алюминия в структуре кварца производилось следующим образом: пробы кварца отжигались в течение часа при температуре 500 °С и облучались дозой гамма-лучей в 30 Мрад. Такая процедура приводит к интенсивному захвату дефектами свободных электронов, или дырок и обеспечивает переход регулярных алюмощелочных комплексов в парамагнитные $[AlO_4]^0$-центры, их концентрация — C_1. Кроме того, проводился высокотемпературный отжиг проб при температуре 1000 °С, в течение часа, с последующим облучением дозой 30 Мрад. Как отмечается в ряде работ, при этом в кварце происходит заметное возрастание содержания алюминиевых парамагнитных центров [1, 5, 6 и др.]. Для активации германиевых парамагнитных центров применялся отжиг проб при 500 °С с последующим низкодозовым γ-облучением (0.5 Мрад).

Результаты оценки содержания структурных примесей алюминия и германия в изученном кварце приведены в таблице. Большой интерес представляет природа возрастания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб. Ранее отмечалось, что это может быть связано либо с присутствием в кварце алюминия в неструктурной форме, который при высоких температурах входит в кристаллическую структуру, либо с присутствием структурного алюминия, остающегося в непарамагнитной форме при облучении отожженных при 500 °С проб [1, 5]. Рассчитанные нами коэффициенты термической активации алюминиевых центров $K_T=C_2/C_1$, отражают степень их возрастания при высокотемпературном отжиге (см. таблицу). Замечено, что чем больше общее содержание алюминиевых центров (C_2), тем выше значение K_T (рис. 1). Максимальный эффект возрастания этих центров в результате высокотемпературного отжига характерен для дымчато-цитриновых кристаллов. Эти же кристаллы, как известно, характеризуются наиболее сильным поглощением в инфракрасной области, указывающим на высокое содержание в них ОН-групп. Наиболее вероятной причиной возрастания содержания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб является распад алюмоводородных и других сложных дефектов, связанных с алюминием, и их переход в обычные парамагнитные $[AlO_4]^0$-центры [4]. На диаграмме соотношения содержания алюминиевых центров и коэффициента K_T фигуративные точки, отвечающие различным типам кварца распадаются на две области (рис. 1). В первой области мы

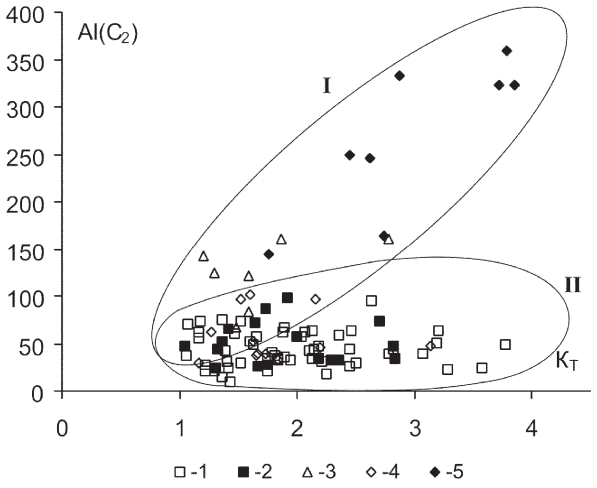


Рис. 1. Соотношение содержания $[AlO_4]^0$-центров в кварце и коэффициента термической активации ($K_T=C_2/C_1$) для различных типов жильного кварца: 1 — гигантозернистый молочно-белый согласных жил, стекловидный, гранулированный, первично-мелкозернистый; 2 — гигантозернистый молочно-белый секущих жил, высокопрозрачный реликтовый; 3 — окологнездовой; 4 — дымчатые кристаллы; 5 — дымчато-цитриновые кристаллы

Содержание структурных примесей в кварце по данным ЭПР

Характеристика кварца	Число проб	$[AlO_4]^0$–центры			Ge/Li, усл.ед.
		C_1, усл.ед.	C_2, усл.ед.	K_T	
Первично-мелкозернистый	11	7-23 13	18-45 32	1.2-3.6 2.5	0-0.4 0.19
Гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный (согласные жилы)	9	12-29 17	25-58 35	1.1.-3.8 1.9	0.03-0.49 0.13
Гигантозернистый стекловидный (высокопрозрачный)	7	30-66 52	55-76 68	1.1-2.1 1.4	0.25-0.39 0.31
Гранулированный	15	1-36 19	10-95 41	1.4-3.2 2.0	0-0.1 0.05
Гигантозернистый молочно- белый слабопрозрачный (секущие жилы)	22	13-41 24	22-64 45	1.3-2.8 2.1	0.10-0.3 0.19
Гигантозернистый высокопрозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце)	9	17-51 39	45-98 65	1.0-2.8 1.8	0.18-0.48 0.35
Гигантозернистый полупрозрачный окологнездовой	7	46-119 76	68-161 123	1.2-2.8 1.7	0.21-0.58 0.36
Горный хрусталь (дымчатые кристаллы)	12	15-63 33	29-101 57	1.2-3.1 1.8	0.22-0.72 0.39
Горный хрусталь (дымчато-цитриновые кристаллы)	8	60-116 90	144-359 268	1.8-3.8 3.0	0.54-0.75 0.63

Примечание. Содержание алюминиевых центров в кварце после отжига 500 °С и облучения дозой 30 Мрад — C_1; после отжига 1000 °С и облучения дозой 30 Мрад — C_2; K_T — коэффициент термической активации алюминиевых центров (C_2/C_1). Над чертой — интервал, под чертой — среднее значение.

наблюдаем прямую корреляционную зависимость между содержанием алюминиевых центров и K_T. Очевидно, что существенный вклад в содержание алюминиевых центров здесь вносят алюмоводородные разновидности дефектов, переходящие в парамагнитное состояние после высокотемпературного отжига и облучения. В эту область попадают окологнездовой кварц и дымчато-цитриновые кристаллы. Для второй области точек характерен широкий диапазон значений K_T при относительно узкой вариации содержания алюминиевых центров и, следовательно, отсутствие корреляционной зависимости между этими величинами. Общему содержанию алюминия во втором случае отвечают в основном алюмощелочные разновидности дефектов. В данную область попадают гигантозернисый молочно-белый, первичный мелкозернистый, стекловидный, гранулированный, высокопрозрачный реликтовый кварц и дымчатые кристаллы.

Содержание структурного германия в изученном кварце, представленного главным образом Ge/Li парамагнитными центрами, в среднем на два порядка ниже, чем алюминия. Отмечаемая ранее во многих публикациях положительная зависимость между содержанием алюминиевых и германиевых центров в кварце различного генезиса [2 и др.], устанавливается и для кварца наших объектов (рис. 2).

На рис. 3 вынесены пределы вариаций и средние значения содержания алюминиевых (C_2) и германиевых центров в жильном кварце и горном хрустале в соответствии со временем их формирования [3]. Наблюдается тенденция возрастания средних значений

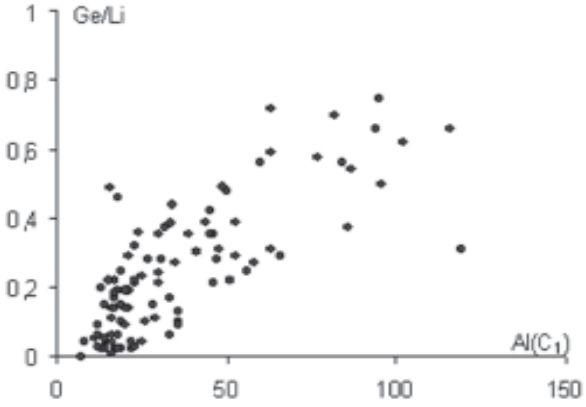


Рис. 2. Соотношение $[AlO_4]^0$- и Ge/Li-центров в кварце

и диапазонов вариаций содержания этих центров от ранее сформированного первично-мелкозернистого жильного кварца к более поздним генерациям дымчатых и дымчато-цитриновых кристаллов горного хрусталя.

Проведенное методом ЭПР исследование основных промышленных типов жильного кварца и горного хрусталя приполярноуральских месторождений показало их дифференцированность по содержанию парамагнитных алюминиевых и германиевых центров. Полученные нами данные о содержании в кварце структурных примесей характеризуют также качество приполярноуральского кварца как сырья для плавки стекла. Менее загрязненным структурными примесями, а потому потенциально перспективным представляется первично-мелкозернистый и гранулированный жильный кварц, достаточно широко раз-

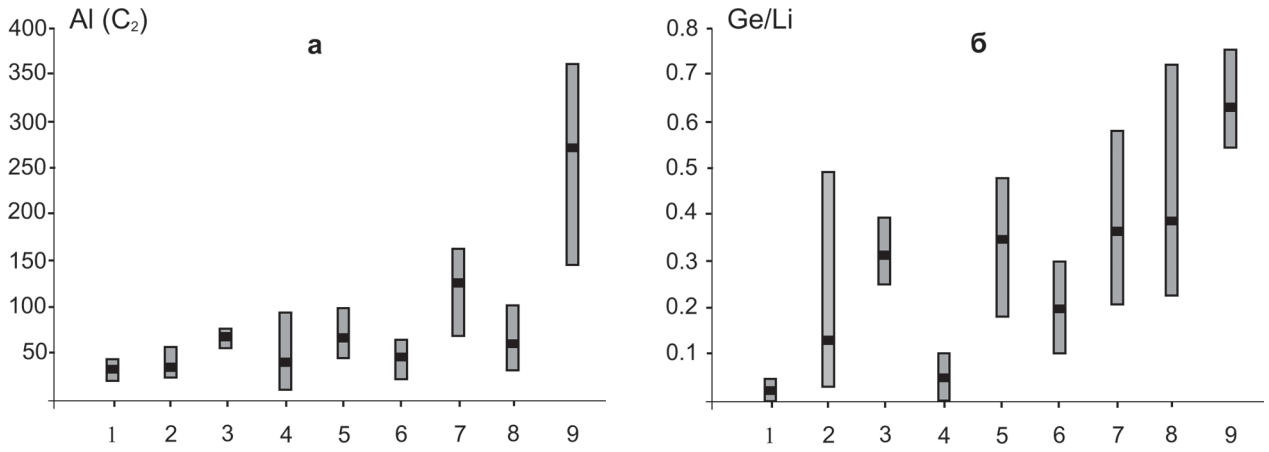


Рис. 3. Диапазоны вариаций и средние значения общего содержания алюминиевых (а) и Ge/Li-центров (б) в различных промышленных типах кварца.

1 — первичный мелкозернистый кварц, 2 — гигантозернистый молочно-белый кварц (согласные жилы), 3 — гигантозернистый стекловидный кварц, 4 — гранулированный жильный кварц, 5 — прозрачный реликтовый кварц, 6 — гигантозернистый молочно-белый кварц (секущие жилы) 7 — окологнездовой кварц, 8 — дымчатые кристаллы, 9 — дымчато-цитриновые кристаллы

витый в пределах приполярноуральской кварцево-жильной провинции.

Работа поддержана грантами Президента РФ "Молодые кандидаты наук" МК-1044.2005.5 и РФФИ (06-05-08054).

Литература

1. *Вахидов Ш. А., Гасанов З. М., Самойлович М. И., Яркулов У.* Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: ФАН, 1975.188 с.

2. *Кузнецов С. К., Лютоев В. П.* Закономерности распределения примесных парамагнитных центров в кварце гидротермальных жил. Сыктывкар, 1993. 16 с. (Научные доклады / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 309).

3. *Кузнецов С. К.* Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.

4. *Лютоев В. П.* Особенности вхождения примесей алюминия в кристаллическую структуру минералов кремнезема // Материалы Междунар. семинара "Кварц, кремнезем". Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 28—31.

5. *Раков Л. Т.* Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография. 1983. Т. 34, вып. 1. С. 260—262.

6. *Раков Л. Т., Плескова М. А., Моиссев Б. М.* Парамагнитный центр в термообработанном кварце // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 4. С. 962—965.

7. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991.

МЕХАНИЗМЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗИСА И ТРЁХМЕРНАЯ СТРУКТУРА ВТОРИЧНЫХ СЛЮД ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Г. А. Кринари, М. Г. Храмченков
Казанский государственный университет, Казань

Предложенный ранее механизм консолидации 2:1 слоёв в ходе иллитизации смектита при низких PT параметрах [1] не рассматривает процессов, задающих их взаимную ориентацию. Он явно недостаточен для формирования 3D упорядоченной структуры, исследование которой требует анализа трёхмерной дифракции. Основную информацию содержат рефлексы зоны 13L-20L, инвариантные к регулярным дефектам [2]. Именно в ней начинают появляться на любой глубине залегания осадочных пород небазальные рефлексы вторичных слюд, которые фиксируются методом сканирования обратного пространства текстур [1]. Их амплитуда, возрастая с уровнем катагенеза, так же зависит от проницаемости пород и природы исходного смектита, как видно из рис. 1. Особенно ярко это проявляется на участке зоны 13L-20L, где локализованы рефлексы 13-3 (202) и 133 (20-4) $2M_1$ политипа, 131 (20-2) и 13-2 (201) 1M политипа. Происходит резкое перераспределении интенсивностей в этом дублете, что видно из сопоставления спектров образца J_3, где нет вторичных слюд (рис. 1, c) и перехода от J_3 к T_1 (рис. 1, b). Наложения рефлексов хлорита не могут объяснить конфигурацию спектра на рис. 1, b, его низкая концентрация подтверждается соотношением интенсивностей отражений 060 (рис. 1, d). Ещё меньше обломочных фаз в прослое вулканического пепла, однако главный вклад в дифракцию и здесь даёт $2M_1$ структура (рис. 1, a). Показано [3], что ни смена вакансий, ни любые регулярные дефекты в ориентации слоёв для гомогенных $2M_1$

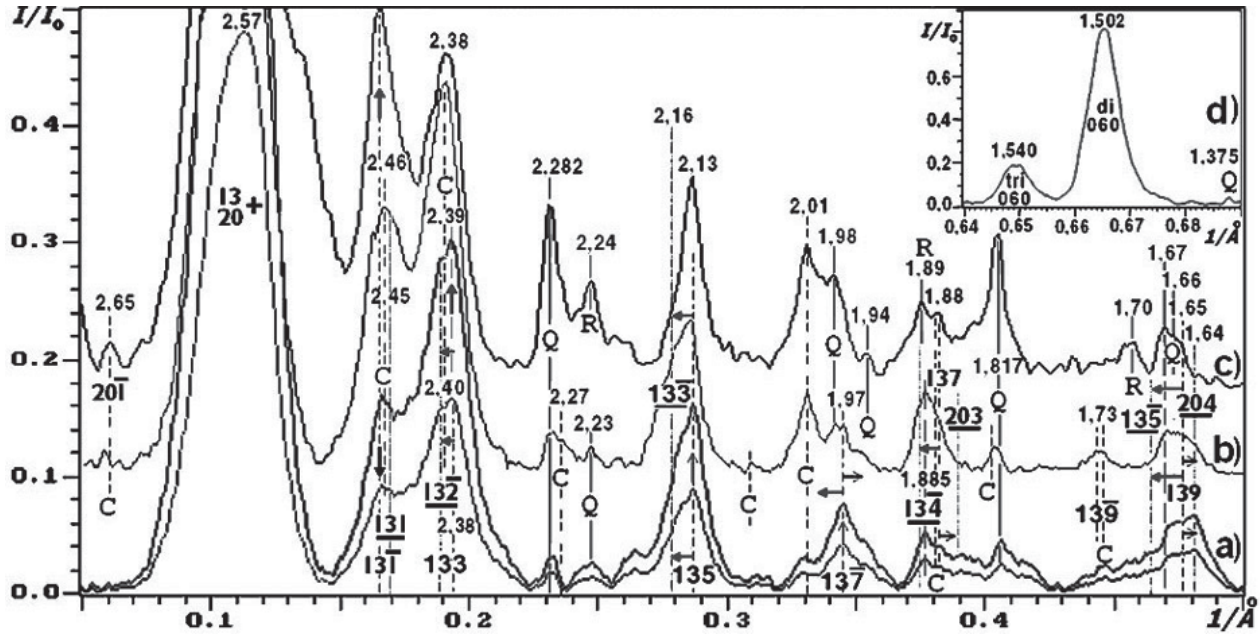


Рис. 1. Дифракционные спектры сканирования зоны 13L — 20L образцов.

a) пеплового прослоя в известняке верейского горизонта Татарстана — в двух масштабах, ранний катагенез; b) р. Покша, скв. 45, глубина 17 м, кровля T_1, алевролит глинистый; c) там же, глубина 13 м, J_3, глина; d) отражения 060 образца "b". Символы отражений слюды политипа $2M_1$ и слюды 1M — подчёркнуты; стрелки указывают направления смещений и уширений рефлексов за счёт эффекта трёхмерной смешанослойности. Обозначения остальных отражений: C — хлорит, Q — кварц, R — роценит, индикатор окислительного Eh

и 3T политипов так же не могут объяснить подобных искажений дифракционных картин. Вместе тем конфигурация спектров дифракции зоны 13L-20L, кроме рефлексов обломочного мусковита, указывает на переслаивание блоков из $2M_1$ и 1M политипов. Отражения смещены или уширены в соответствии с правилом трёхмерной дифракции от смешанослойных структур Меринга-Дрица [2]. Рефлексы 13L ($2M_1$) смещены к 13L (1M), а сдвиги 13L ($2M_1$) к 13L или 20L (1M) выражены слабее, что соответствует преобладанию поворотов элементарной ячейки $2M_1$ на — 60° по отношению к ячейке 1M.

Турбостратическая структура смектита термодинамически мало устойчива, и в ходе консолидации последовательность пакетов слюды стремится избавиться от случайных ориентаций соседних слоёв. Даже при простой замене катионов обменного комплекса, если осадок не литифицирован, возможны развороты слоёв смектита, повышающие степень трёхмерного порядка его структуры. Очевидно, что при фиксации калия этот процесс должен интенсифицироваться. Если угол взаимного разворота соседних слоёв или меньше 90° либо больше 270°, то новая ориентировка будет соответствовать 1M политипу. Если этот угол лежит в пределах от 90° до 180°, то следующая совокупность слоёв будет отвечать $2M_1$ политипу с поворотом элементарной ячейки на — 60°. Наличие "переходного слоя", принадлежащего обоим политипам, сохранит гомогенность блока. Углы взаимного разворота от 180° до 270° приводят к последовательности любого политипа. Процесс сопровождается снижением удельной поверхности системы, что существенно меняет величину её поверхностной энергии. Источником дополнительной энергии при иллитизации становится само исчезновения смектита как фазы, и расчёты показывают, что она сопоставима с энергией Гиббса. При наличии катагенеза разворот слоёв невозможен и неизбежно появление механических напряжений. Они снимаются только разложением исходной и образованием новой структуры по дислокационному механизму. В этом случае тождество Гиббса-Дюгема приобретает вид: $d\sigma \equiv (d\sigma/dr)dr$, где r — толщина частиц слюды, созданных дислокационным механизмом, σ — плотность их поверхностной энергии. Известное выражение для удельной энергии дислокации: $d\sigma / dr = [G / kT\,4\pi(1-\nu)]\ln(r/\rho)$, где ν — коэффициент Пуассона, ρ — величина, обратная плотности дислокаций, G — модуль сдвига, позволяет рассчитать предельную толщину блоков дислокаций (более 200 Е) как функцию kT и показать, что их размеры отвечают логнормальному закону распределения. Это соответствует экспериментальным данным по толщине "фундаментальных частиц", формируемых только дислокационным путём.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ, проект № 2364.

Литература

1. *Кринари Г. А., Храмченков М. Г.* Низкотемпературная иллитизация смектита как биокосный процесс // ДАН, 2005. Т. 403. С. 664—669.

2. *Drits, V. A., & Tchoubar, C.* X-ray Diffraction of Disordered Lamellar Structures. Theory and Application to Microdivided Silicates and Carbons: Springer Verlag, 1990. 371 p.

3. *Drits V. A., & Sakharov B. A.* Potential problems in the interpretation of powder X-ray diffraction patterns from fine-dispersed $2M_1$ and 3T dioctahedral micas // Eur. J. Min. 2004. V. 16, p. 99—110.

МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОИДОВ ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

С. К. Кузнецов, М. Б. Тарбаев, Т. П. Майорова, М. Ю. Сокерин, Г. В. Чупров, В. Н. Филиппов
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

На севере Урала и Тимане минералы золота, серебра и платиноидов известны в месторождениях различных геолого-генетических типов, как коренных, так и россыпных. Кадастр минералов благородных металлов, обнаруженных разными авторами включает около 95 минеральных видов и разновидностей [1—3, 5, 6, 8, 10 и др.].

Золото широко распространено в аллювиальных, аллювиально-делювиальных россыпях, гидротермальных золото-сульфидных, золото-сульфидно-кварцевых, золото-фукситовых месторождениях, корах выветривания. Оно отмечается в магматических породах и древних терригенных отложениях. Сведения о золоте и золоторудной минерализации изложены в многочисленных работах [3, 4, 7 и др.]. Наряду с собственно золотом известны аурикуприд, электрум, тетрааурикуприд, кюстелит, купроаурид, амальгама золота, калаверит, креннерит.

В последнее время нами дополнены сведения о золоте коренных и россыпных проявлений региона. Наиболее детально изучено золото Кожимского района Приполярного Урала. Для гидротермальных золото-сульфидных и золото-сульфидно-кварцевых проявлений характерно золото с присутствием серебра в количестве до 10—15 мас. %. В западной части района имеются золоторудные проявления, важнейшей особенностью которых является ассоциация золота с платиноидами: мертиитом, атенеитом и др. [10]. В золоте месторождения Чудного, связанного с фукситовыми прожилками, образующими штокверковидные тела в риолитах, кроме серебра часто присутствуют медь, ртуть, палладий. Содержание ртути достигает 12 мас. %, палладия — 2 мас. %. На глубоких горизонтах этого месторождения в андезито-базальтах нами обнаружено золото в ассоциации с сульфидами, в котором из примесей присутствует серебро и в единичных случаях — ртуть (рис. 1). Большой интерес представляет золото в позднекембрийско-раннеордовикских кварцевых гравелитах (проявления Нестеровское, Балбанты, Самшитовое, Амфитеатр и др.). Оно отличается весьма незначительным содержанием примесей. При этом медь преобладает над серебром, иногда отмечаются ртуть и палладий. Такое золото встречается в кварцевых гравелитах не только на Алькесвожском участке, но и на правобережье р.Балбанъю. Россыпное золото Кожимского района в общем наследует состав коренного золота, но отличается от него более высокой пробностью. В пределах Кожимского района можно выделить две зоны с существенно различным золотом. Для западной зоны характерна Au-Ag-Cu-Hg-Pd геохимическая специализация, для восточной — Au-Ag. Особенностью локализации проявлений медисто-ртутисто-палладистого золота является их приуроченность к Малдинскому глубинному разлому и межформационному контакту уралид и доуралид. Присутствие в золоте меди, ртути, палладия, ассоциация золота с платиноидами свидетельствует о глубинности источ-

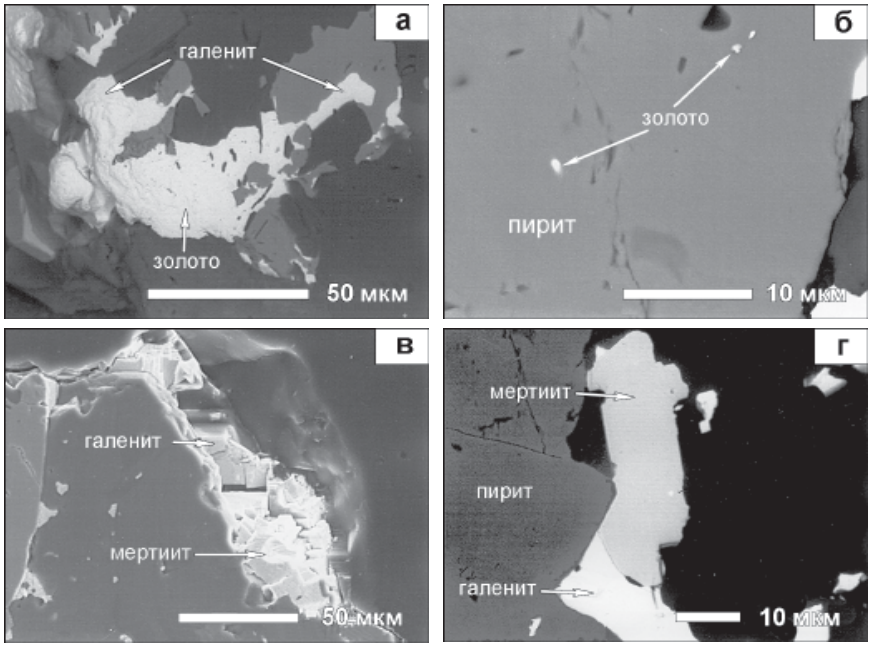


Рис. 1. Золото, минералы палладия и сульфиды в андезито-базальтах месторождения Чудного. Электронномикроскопические изображеняе в режиме упругоотраженных электронов

ников вещества и связи оруденения со щелочным базит-ультрабазитовым магматизмом.

В северной части Войкаросынинского ультрабазитового массива на проявлении Озерном нами обнаружена необычная медно-золото-платиноидная минерализация. В ассоциации с халькопиритом и борнитом находится медистое золото, аурикуприд, золотистая медь, золотистое серебро (рис. 2). Из платиноидов присутствует мертиит. Кроме того, отмечаются зерна микронной величины, имеющие сложное строение и неоднородный состав, отвечающий системе Pd-Bi-Te. Фиксируется наличие двух фаз, одна из которых соответствует меренскиту, другая — майченериту. В одном из таких зерен определен самородный теллур.

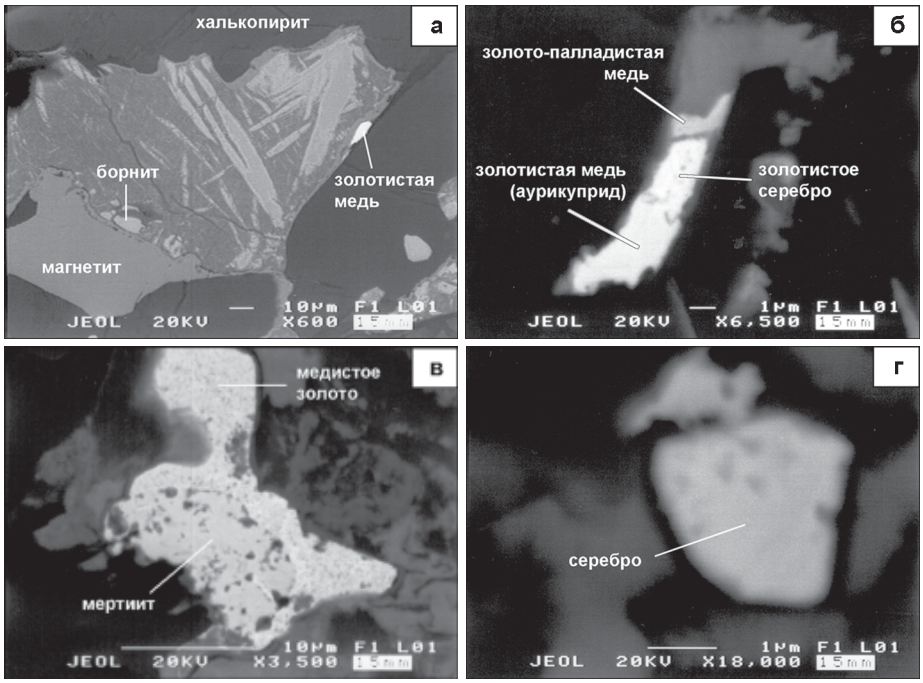


Рис. 2. Минералы золота, палладия и меди в медно-золото-палладиевых рудах проявления Озерного. Электронномикроскопические изображения в режиме упругоотраженных электронов

Для многих золоторудных, полиметаллических и меднорудных проявлений характерно повышенное содержание серебра. Известно более 30 минералов серебра. Самородное серебро установлено на серебряно-урановом месторождении Ясном на Приполярном Урале. Здесь оно находится в прожилках, секущих риолиты и сложенных флюоритом, кальцитом, гематитом, баритом. В ассоциации с серебром отмечаются уранинит, халькопирит, борнит, халькозин, акантит, ленаит, сульфосоли серебра, золото [9].

Минералы платиновых металлов встречаются в аллювиальных отложениях на восточном и западном склонах севера Урала, на Тимане, в ультрабазитах на Полярном Урале. Наиболее характерны платиноиды Pt-Fe и Os-Ir-Ru состава [1, 2, 5 и др.]. Другие минеральные фазы устанавливаются редко. Кроме того, как мы уже отмечали, платиноиды в ассоциации с золотом присутствуют в гидротермальных месторождениях. Однако для таких месторождений, в отличие от ультрабазитов, характерны платиноиды Pd-Pt состава.

Формирование благороднометальной минерализации севера Урала и Тимана связано с проявлением магматических, гидротермальных и экзогенных процессов на разных стадиях геологического развития региона. Особенностью благороднометальной минерализации Урала по сравнению с Тиманом является широкое разнообразие минеральных видов. Чрезвычайно важно обнаружение золото-платиноидных проявлений на Полярном и Приполярном Урале, что расширяет перспективы Тимано-Североуральского региона.

Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов между УрО и ДВО РАН “Онтогенез благородных металлов в природе, эксперименте и технологии”, “Золото и платиноиды Тимано-Североуральского региона”.

Литература

1. *Аникина Е. В.* Платиноиды в хромовых рудах Полярного Урала. Сыктывкар, Геопринт, 1995, 38 с.

2. *Гурская Л. И., Смелова Л. В.* Платинометальное минералообразование и строение массива Сыум-Кеу (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений, 2003, т. 45, № 4, с. 353—371.

3. *Кузнецов С. К., Тарбаев М .Б., Майорова Т. П. и др.* Благородные металлы западного склона севера Урала и Тимана. Сыктывкар, Геопринт, 2004, 46 с.

4. *Майорова Т. П.* Минералогия россыпного золота Тимано-Североуральского региона. Екатеринбург, 1998, 148 с.

5. *Макеев А. Б., Крапля Е. А., Брянчанинова Н. И.* Платиноиды в аллювии и россыпях — ключ к поискам коренных месторождений платины в Республике Коми. Сыктывкар, Геопринт, 1996, 44 с.

6. *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.

7. *Силаев В. И.* Коренная золотоносность Полярноуральского региона // Руды и металлы, 1996, № 5, с. 5—17.

8. *Силаев В. И., Юхтанов П. П., Плоскова С. И. и др.* Кадастр минералов европейского Северо-востока Росиии как отражение минеральной организации геологических комплексов. Сыктывкар, Геопринт, 2003, 76 с.

9. *Сокерин М. Ю.* Серебряная минерализация U-Ag-TR рудопроявления Ясное на Приполярном Урале // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы. Сыктывкар, Геопринт, 1995, с. 29—38.

10. *Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К., Моралев Г .В. и др.* Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, с. 15—30.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ПЛАВКИ СТЕКЛА

С. К. Кузнецов, В. П. Лютоев, Е. Н. Котова, Г. В. Чупров, С. Н. Шанина
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kuznetsov@geo.komisc.ru

Качество жильного кварца как сырья для плавки стекла определяется его многими минералого-технологическими особенностями, прежде всего содержанием газово-жидких и минеральных включений, элементов-примесей. Возросшие в последнее время требования высокотехнологичных отраслей промышленности к качеству кварцевого стекла обусловливают необходимость более глубокого изучения состава, структуры и свойств жильного кварца, выявления особо чистых разностей сырья [1—3].

Приполярноуральская кварцевожильно-хрусталеносная провинция относится к числу крупнейших в России. В ее пределах имеются месторождения и проявления пьезооптического кварца, горного хрусталя и жильного кварца. В связи с проблемой особо чистого сырья нами проведено изучение основных типов жильного кварца: молочно-белого, прозрачного, гранулированного и первично мелкозернистого.

Молочно-белый крупно-гигантозернистый кварц наиболее широко распространен в пределах провинции. Им сложены многочисленные жилы разной мощности, занимающие как согласное, так и секущее положение относительно сланцеватости вмещающих пород. Качество молочно-белого кварца относительно низкое из-за высокого содержания газово-жидких включений. Молочно-белый кварц может использоваться как сырье для варки стекла и синтеза монокристаллов.

Более качественным является прозрачный гигантозернистый кварц. Такой кварц обычно находится вместе с молочно-белым в одних и тех же жилах. Светопропускание прозрачного кварца составляет более 40 %. В одних случаях прозрачный кварц близок к молочно-белому кварцу, в других — к совершенно прозрачному горному хрусталю. Выход прозрачного кварца из жильной массы колеблется в широких пределах. В сланцах пуйвинской свиты среднего рифея встречаются согласные линзовидные жилы почти полностью сложенные высокопрозрачным (часто дымчатым) стекловидным кварцем. Полоса развития жил стекловидного кварца протягивается с юга на север вдоль всей провинции к западу от нижнепротерозойского няртинского комплекса. Прозрачный кварц пригоден для плавки стекла и синтеза монокристаллов.

Гранулированный кварц слагает линзовидные или плитовидные жилы, согласные сланцеватости вмещающих пород. Жилы с гранулированным кварцем тяготеют к кристаллическим сланцам и гнейсам няртинского комплекса и его ближнему сланцевому окружению. Грануляция (перекристаллизация) ранее гигантозернистого кварца связана с процессами регионального и дислокационного метаморфизма, в ходе которого происходило значительное повышение давления и температуры. В основной массе гранулированного кварца нередко отмечаются относительно крупные пластически сильно деформированные реликтовые зерна. Гранулированный кварц в крупке обладает высокой прозрачностью (светопропускание более 60 %). Из минеральных примесей в нем нередко отмечается мусковит.

Первично мелкозернистый кварц встречается в разных породах. В частности, многочисленные мелкие линзовидные жилы и прожилки мелкозернистого кварца характерны для кристаллических сланцев няртинского комплекса и рифейских сланцевых толщ. Во многих случаях они похожи на линзы и прослои кварцитов. Для первично мелкозернистого кварца характерно большое количество минеральных примесей, таких как мусковит, хлорит, кальцит, биотит, полевой шпат. В то же время светопропускание его бывает довольно высоким, сопоставимым со светопропусканием гранулированного кварца.

В табл. 1 приведены результаты газохроматографического анализа жильного кварца, отражающие состав и содержание газово-жидких включений. Основными компонентами являются пары воды и CO_2. Наименьшей газонасыщенностью наряду с горным хрусталем отличаются гранулированный, первично мелкозернистый и высокопрозрачный гигантозернистый жильный кварц. Методом электронного парамагнитного резонанса, как отмечалось нами ранее, в жильном кварце устанавливаются различные структурные примеси: алюминий, германий, титан, литий, натрий, калий и др. [3]. К числу основных относятся алюминиевые парамагнитные центры. Самое низкое содержание алюминия и других примесей отмечается в гранулированном и первично мелкозернистом кварце. Эти разности кварца, при условии удаления минеральных примесей, являются химически наиболее чистыми.

В ОАО Полярный кварц проведено обогащение отобранных нами лабораторных проб различных типов жильного кварца с использованием методов магнитной сепарации и кислотной обработки. В табл. 2 приведены данные о химической чистоте обогащенной кварцевой крупки фракции 0.2—0.4 мм. Относительно слабопрозрачный гигантозернистый жильный кварц, представляющий собой основную массу кварцевого сырья месторождения Желанного и других приполярноуральских месторождений, по химической чистоте соответствует высокосортному сырью для

Таблица 1

Результаты газохроматографического анализа жильного кварца

Характеристика кварца	Кол-во проб	Содержание, мкг/г		
		H_2O	CO_2	Сумма газов
Крупно-гигантозернистый молочно-белый, слабопрозрачный жильный кварц	14	204 – 455 / 310	8 – 27 / 13	217 – 476 / 331
Крупно-гигантозернистый высокопрозрачный жильный кварц (реликты в слабопрозрачном кварце)	5	71 – 237 / 152	2 – 18 / 10	77 – 273 / 174
Крупно-гигантозернистый стекловидный высокопрозрачный жильный кварц (согласные линзовидные жилы)	4	62 – 93 / 74	1 – 10 / 4	70 – 109 / 83
Гигантозернистый полупрозрачный окологнездовый кварц	4	84 – 155 / 116	4 – 8 / 6	98 – 163 / 129
Гранулированный мелкозернистый жильный кварц	5	77 – 147 / 124	3 – 13 / 8	86 – 170 / 137
Первично мелкозернистый жильный кварц	3	140 – 154 / 145	17 – 61 / 34	168 – 218 / 189
Горный хрусталь	8	71 – 195 / 94	1 – 7 / 4	79 – 201 / 102

Примечание. Анализы выполнены С. Н. Шаниной на установке “Цвет-800”. Кварцевая крупка фракции 0.2—1.4 мм нагревалась до 1000 °С. Наряду с H_2O в CO_2 в кварце присутствуют H_2, N_2, CO, CH_4 и тяжелые углеводороды. Над чертой — минимальное и максимальное значения, под чертой — среднее значение.

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в обогащенных кварцевых концентратах

Характеристика кварца, место опробования	Содержание элементов-примесей, ppm												
	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ti	Zr
Слабопрозрачный гигантозернистый (м-е Желанное)	18	0.14	0.57	0.00	0.01	0.19	1.97	0.81	0.06	0.03	5.9	0.45	0.00
Высокопрозрачный реликтовый (м-е Желанное)	12	0.09	0.01	0.00	0.00	0.13	0.25	1.20	0.00	0.00	2.48	0.54	0.00
Стекловидный (Игшорская площадь)	9.7	0.09	0.02	0.00	0.00	0.02	0.08	1.16	0.00	0.00	0.53	0.64	0.00
Гранулированный (Верхнекожимский район)	5.2	0.14	0.60	0.00	0.00	0.15	0.57	0.19	0.12	0.01	0.30	0.62	0.00
Первично мелкозернистый (Верхнекожимский район)	15	0.12	12	0.01	0.12	4.5	2.2	0.15	0.67	0.45	1.3	1.2	0.02
Горный хрусталь (Западная зона м-я Желанного)	9.4	0.04	0.13	0.01	0.01	0.13	0.05	1.43	0.02	0.00	0.11	0.34	0.00

Примечание. Обогащение кварца проведено в ОАО Полярный кварц. Содержание элементов-примесей оценено методом ICP–OES.

синтеза монокристаллов и близок к кварцу высокой чистоты для плавки стекла (сорт КГО-4), а также к кварцу сорта Iota-std фирмы Юнимин (США). Недостатком качества слабопрозрачного кварца, как особо чистого сырья, является повышенное содержание натрия и калия, иногда алюминия, кальция, что обусловлено присутствием большого количества газово-жидких включений, остающихся в обогащенном в кварце. Кроме того, часть алюминия, натрия, лития, возможно, калия находится в кристаллической структуре кварца. Высокопрозрачный реликтовый жильный кварц, наблюдающийся в основной массе молочно-белого кварца и высокопрозрачный стекловидный жильный кварц химически более чистые по сравнению со слабопрозрачным кварцем. По качеству высокопрозрачный жильный кварц близок к горному хрусталю. Тем не менее, содержание натрия и лития в таком кварце часто превышает требования, предъявляемые к особо чистому сырью.

Гранулированный кварц отличается самым низким содержанием алюминия, лития и других примесей. По содержанию элементов-примесей гранулированный

кварц близок к кварцу ультравысокой чистоты (сорт КГО-6) и кварцу сорта Iota-4 и даже Iota-6. Качество обогащенного сырья ограничивается относительно высоким содержанием бора, калия, магния. Эти примеси вряд ли находятся в кристаллической структуре кварца и, вероятно, могут быть удалены при проведении дополнительных обогатительных операций. Первично мелкозернистый кварц по содержанию элементов-примесей, в частности, алюминия, кальция, магния не соответствуют сортовому высококачественному сырью.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что Приполярный Урал, в пределах которого сосредоточены значительные запасы прозрачного жильного кварца и горного хрусталя, является перспективным регионом в отношении особо чистого кварцевого сырья для плавки стекла, отвечающего современным промышленным требованиям. Прозрачный жильный кварц и горный хрусталь представляют собой высококачественное сырье для синтеза монокристаллов и плавки стекла разного назначения. Однако для получения особо чистых кварцевых концентратов на основе слабопрозрачного гигантозернистого кварца необходимо его глубокое обогащение с использованием методов, способствующих удалению газово-жидких включений. Перспективным потенциально промышленным видом жильного кварца, пригодным для производства особо чистых кварцевых концентратов, является гранулированный кварц, широко развитый в восточных районах Приполярноуральской провинции. Заслуживают внимания подвергшиеся метаморфизму и перекристаллизации первично мелкозернистый кварц и кварциты.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ НШ-5191.2006.5 и МК-1044.2005.6.

Литература

1. *Мусафронов В. М., Серых Н. М.* Сырьевая база природного особо чистого кварца // Минеральные ресурсы России. 1977. № 2. С. 7—12.

2. *Серых Н. М., Борисов Л. А., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д.* О перспективах использования МСБ кварцевого сырья в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 17—20.

3. *Кузнецов С. К., Лютоев В. П., Котова Е. Н. и др.* Проблема особо чистого кварцевого сырья России // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 5. С. 5—9.

ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

А. Ф. Кунц
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Влияние вмещающих пород на формирование гидротермально-метасоматических месторождений стратиформного типа исключительно велико и обусловлено как их вещественным составом, так и физико-механическими свойствами в период процессов рудообразования. Перенос рудообразующих компонентов обычно происходит с помощью растворов, заполняющих поровые пространства вмещающих пород. Геологической практикой установлено, что существуют оптимальные для развития оруденения значения пористости, которые находятся в интервалах между низкой и повышенной пористостями. В связи с гидротермальной проработкой (околорудным изменениям в результате перекристаллизации минеральных агрегатов, растворения тех или иных минералов и т. д.) она заметно повышается.

Экспериментальными методами проведено системное изучение основных закономерностей преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях интервале температур 100—400 °С и давлений до 1000 атм. При этом минеральные агрегаты кальцита и доломита претерпевают значительные структурные преобразованиям, которые прежде всего выражаются в укрупнении минеральных индивидов и повышении гранулометрического разнообразия. Ведущая роль в преобразовании минеральных агрегатов принадлежит температурному фактору, максимальное укрупнение зерен соответствует 250—400 °С. При метасоматическом замещении карбонатных пород рудными минералами перекристаллизация минеральных агрегатов с укрупнением зерен происходит на фронте метасоматоза.

Структурные преобразования в минеральном агрегате могут происходить без предварительной деформации, только за счет внутренних термоупругих напряжений, возникающих в нем при нагревании. На примере доломитаустановлено, что термическое воздействие на карбонатные породы приводит к возникновению внутренних термоупругих напряжений, вызывающих структурные преобразования минеральных агрегатов, которые выражаются в искажениях кристаллической решетки и укрупнении блоков. Предварительная деформация карбонатных пород не является необходимым условием статической твердофазной перекристаллизации.

Определена роль температуры и гидростатического давления в разуплотнении карбонатных пород. Предложена обобщающая модель твердофазной перекристаллизации в системе минеральный агрегат, позволяющая однозначно рассматривать ее признаки и отличать от других природных процессов.

Определены количественные характеристики изменения физических свойств (открытой пористости и водопроницаемости) в зависимости от термобари-

ческих условий, состава и кислотности — щелочности воздействующих гидротермальных растворов. Пористость карбонатных пород резко реагирует на изменение термобарических условий рис. 1, 2). Повышение температуры от 20 до 400 °С сопровождается значительным (в пределах порядка) возрастанием открытой пористости и водопроницаемости, связанным с разуплотнением пород. Внешнее гидростатическое давление может как способствовать, так и препятствовать свободному температурному разуплотнению. Изменение показателя pH не отражается на процессах разуплотнения (рис. 3, 4).

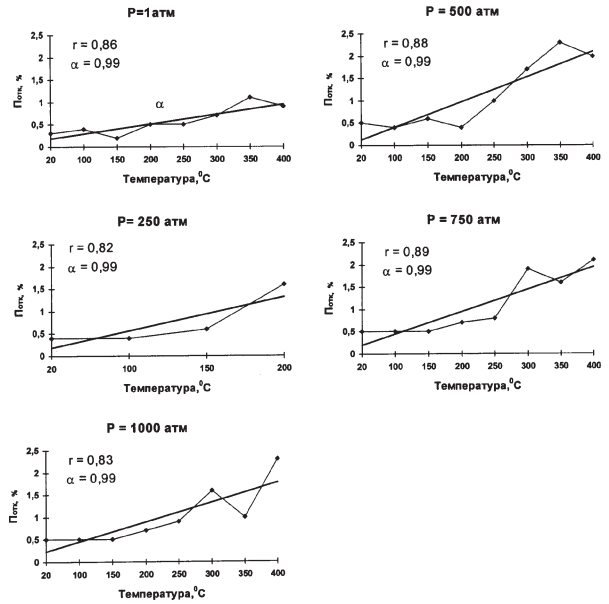


Рис. 1. Изменение открытой пористости мрамора в зависимости от P-T условий воздействия гидротермальных растворов

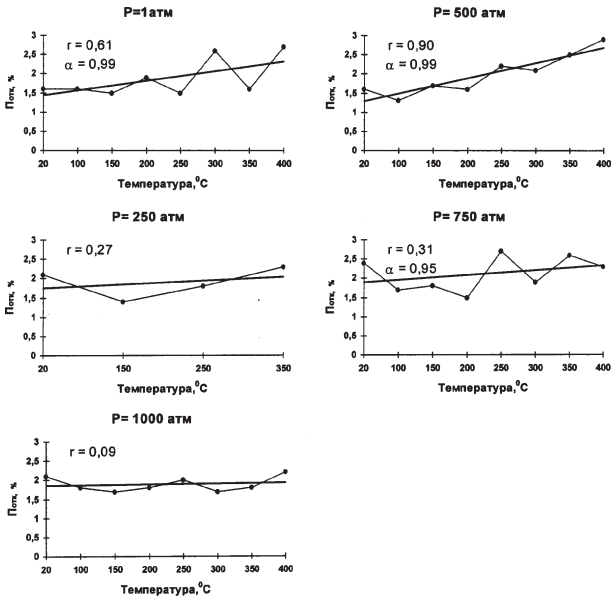


Рис. 2. Изменение открытой пористости доломита в зависимости от P-T условий воздействия гидротермальных растворов

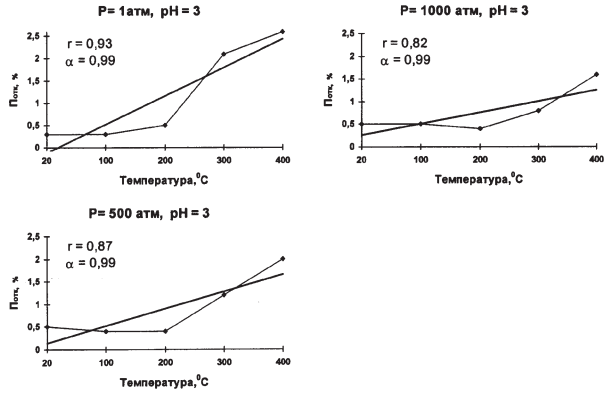


Рис. 3. Изменение открытой пористости мрамора в зависимости от P-T и pH условий воздействия гидротермальных растворов (pH=3)

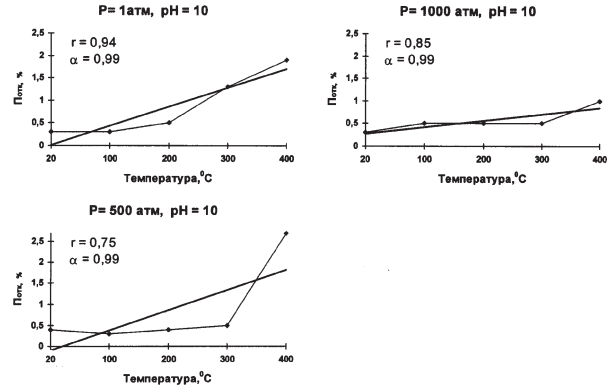


Рис. 4. Изменение открытой пористости мрамора в зависимости от P-T условий воздействия гидротермальных растворов (pH=10)

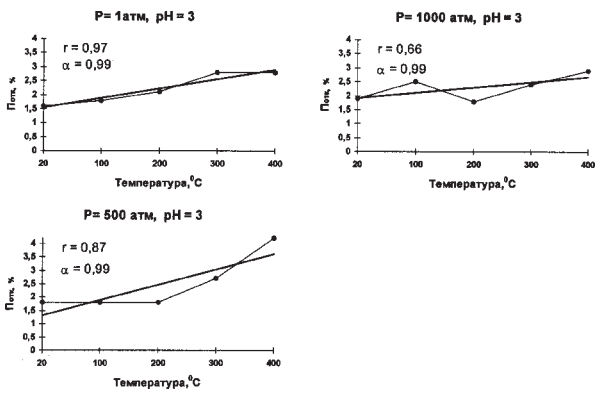


Рис. 5. Изменение открытой пористости доломита в зависимости от P-T условий воздействия гидротермальных растворов (pH=3)

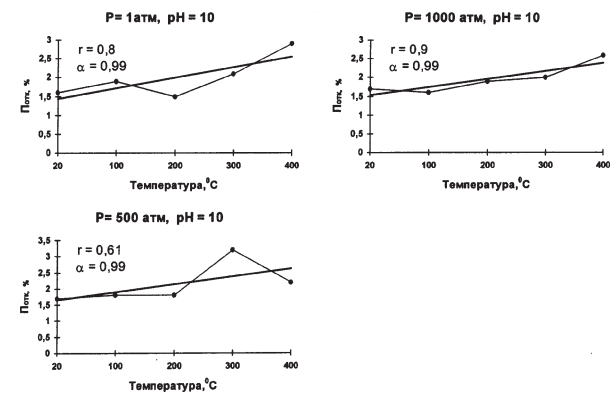


Рис. 6. Изменение открытой пористости доломита в зависимости от P-T условий воздействия гидротермальных растворов (pH=10)

МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЕРМАКОВСКОГО ФЛЮОРИТ-БЕРИЛЛИЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов
Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье) по особенностям геологического строения и уникальному богатству минеральных ассоциаций заслуживает статуса геологического памятника всемирного значения. Здесь в тесных парагенезисах находятся минералы (бертрандит, фенакит, эвдидимит, мелинофан, лейкофан, миларит, бавенит, гельвин), которые встречаются на месторождениях, связанных с магматическими породами, состав которых контрастно варьирует от нормальных кислых гранитов до нефелиновых сиенитов, и pH образования которых варьирует от 4 до 11. Месторождение расположено в юго-восточной части рифтогенной Кижингино-Кудунской впадины, где приурочено к блоку (10—12 км^2) метаморфических пород PR_3, сохранившемуся в виде реликтового останца среди PZ гранитоидов в приподнятом борту впадины. Метаморфическая толща образует пологую синклиналь, крылья которой сложены доломитами, перекрытыми рудовмещающей пачкой переслаивания кристаллических известняков и сланцев, а мульда складки выполнена пачкой песчаников. Между двумя пачками залегает межпластовое тело кембрийских габброидов, игравшее важную экранирующую роль при формировании оруденения. Рудоносные интрузивы представлены щелочными сиенитами и гранитами T_3. Флюорит-бериллиевое оруденение образует преимущественно послойные зоны, приуроченные к пластам карбонатных пород в пачке переслаивания известняков со сланцами. Их размещение контролируется участками сгущения межпластовых тектонических нарушений в узлах их пересечения с дайками и разрывами СВ простирания. Каждая рудная зона характеризуется сложным внутренним строением и своеобразной позицией по отношению к трещинным структурам, рудоносным гранитоидам и вмещающим породам, поэтому зоны существенно различаются по своему масштабу и минеральным парагенезисам. Главная масса руд во всех зонах представлена апоизвестняковыми метасоматитами. Существенную долю руд составляет также жильное выполнение зон крупнообломочных брекчий. Апоскарновые разности руд играют подчинённую промышленную роль, но представляют большой минералогический интерес. Главными промышленными минералами бериллия служат фенакит (рис. 1, 2) и бертрандит (рис. 3) (92—93 % запасов). На долю других бериллиевых минералов (бавенита (рис. 4), миларита (рис. 5), мелинофана (рис. 6, 7), лейкофана, эвдидимита (рис. 8—10) и гельвина (рис. 10) приходится около 8—7 % BeO. Бериллосиликаты — лейкофан, эвдидимит, мелинофан, гельвин — развиваются на участках, где рудообразование протекало при повышенной активности щелочей.

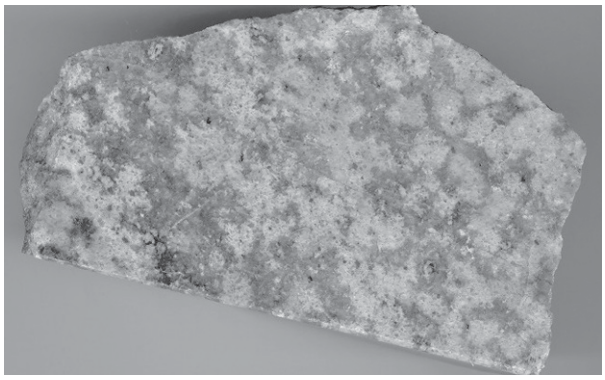


Рис. 1. Богатая апокарбонатная флюорит-фенакитовая руда пятнистой текстуры (природный концентрат). Фото штуфа. Нат. вел. Светло-серое — фенакит, фиолетовое — флюорит

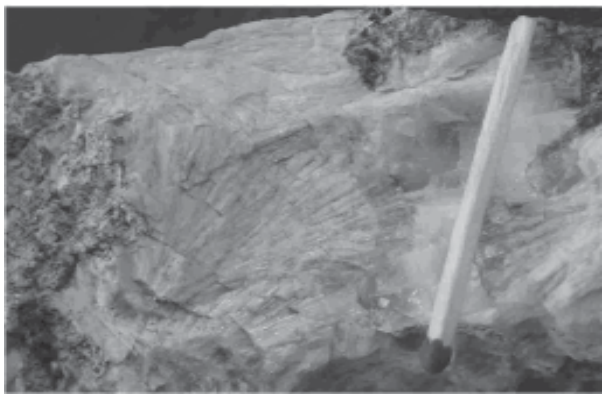


Рис. 2. Сферолиты фенакита с ромбоэдрическими головками в кальцит-микроклиновом цементе макробрекчии. Обр. 2/5

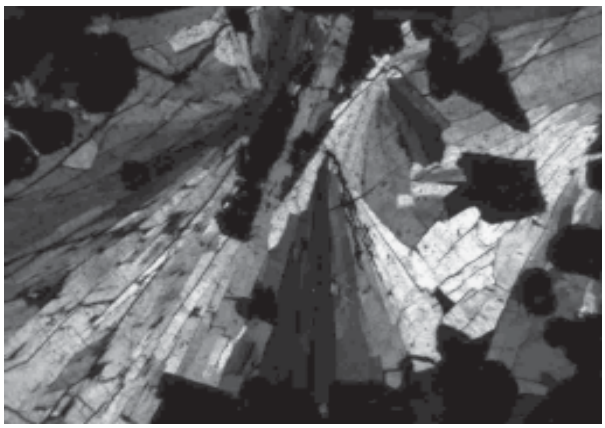


Рис. 3. Сферолиты бертрандита среди флюорита в апокарбонатной руде. Фото шл. 2744. николи X

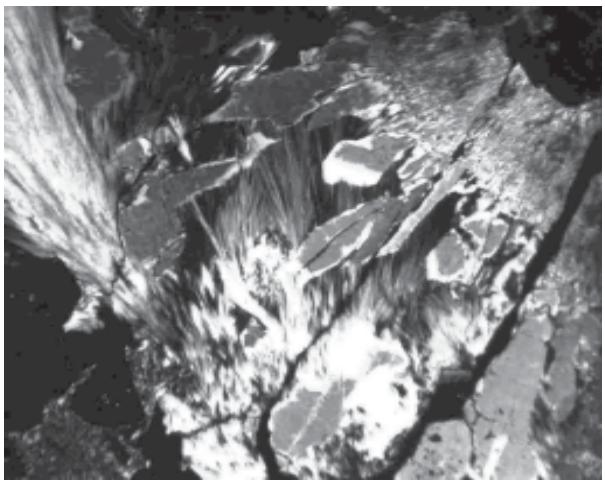


Рис. 4. Сноповидные сростки бавенита замещают сферолиты фенакита. Фото шл. 2620. николи X

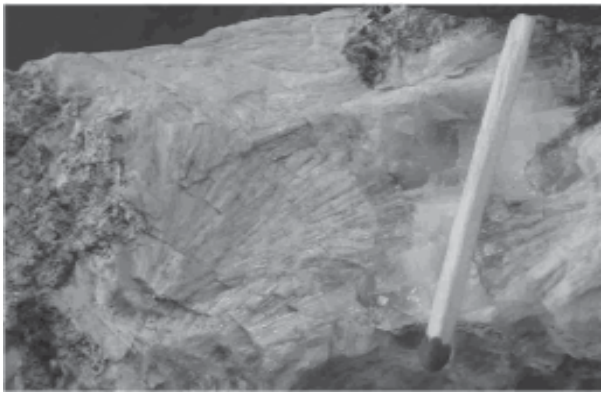


Рис. 5. Крупные радиально-лучистые сростки частично карбонатизированного миларита

Рис. 6. Гнездо мелинофана с микроклином в рихтеритовом апоскарне. Фото обр. 4493. Ув. 2 X

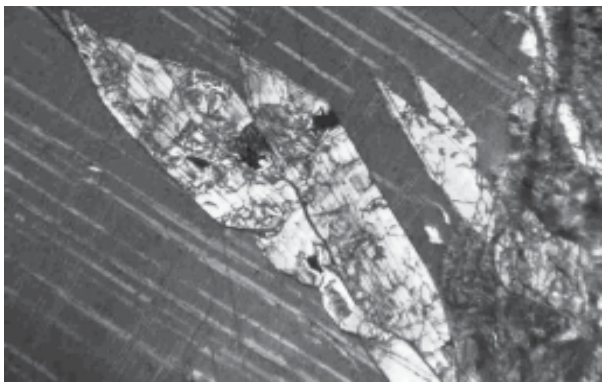


Рис. 7. Кристаллы мелинофана в карбонате. Фото шл. 4588, николи X

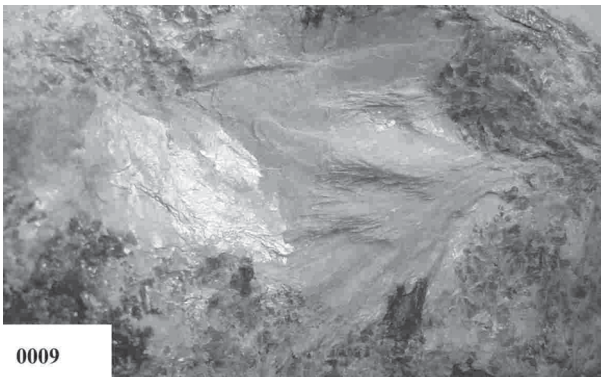


Рис. 8. Пластинчато-сноповидный агрегат эвдидимита. Фото шл. 5505-1, николи X

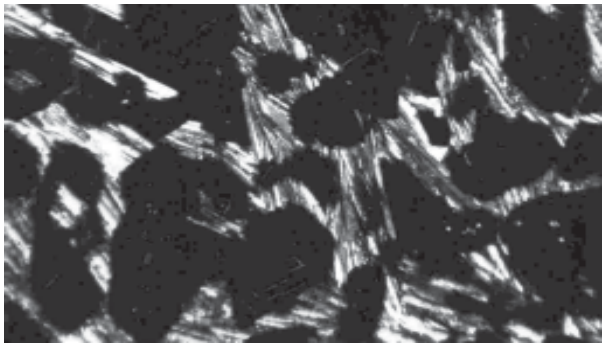


Рис. 9. Эвдидимит-флюоритовая руда ячеистой структуры. Фото шл. 1480, николи X

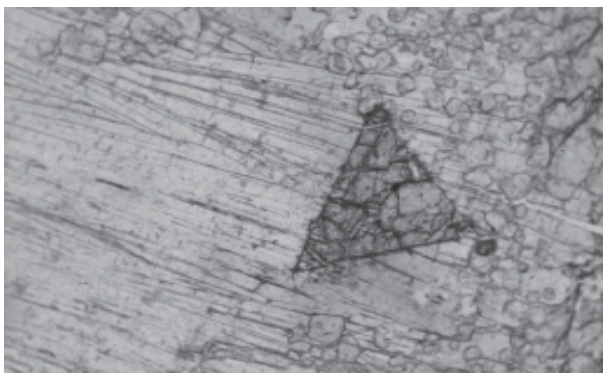


Рис. 10. Тетраэдр гельвина среди эвдидимита. Округлые зёрна — флюорит. Фото шл. 5741, николи ||

ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В КАРБОНАТИТАХ УЧАСТКА ВЕСЕЛЫЙ (СЕВЕРНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Е. И. Ласточкин
Институт геологии СО РАН, Улан-Удэ

В последние годы в Северном Забайкалье обнаружены проявления карбонатитов [1]. Возраст карбонатитов участка Веселый (U/Pb по циркону) ложится в интервал нижнего венда (593±3.5 млн лет).

На площади распространения карбонатитов вмещающие породы сложены существенно кварц-слюдисто-полевошпатовыми кристаллическими сланцами. Метаморфический парагенезис, определенный Rb/Sr изохронным методом сформировался 550±14 млн лет назад. Минеральные ассоциации его соответствуют фации зеленых сланцев (эпидот-мусковит-хлоритовой субфации). Породы сложены альбитом, калиевым полевым шпатом, кварцем, слюдой. В подчиненных количествах в них присутствуют эпидот, алланит, биотит, хлорит. Метаморфизму подверглись также распространенные на площади карбонатиты, ультрабазиты, дайки габброидов и доломитовые мраморы.

Сланцы представляют собой мелкозернистые породы, полосчатой текстуры с маломощными полосами, обогащенными слюдой. Слюда в них относится к фенгиту, содержащему от 4 до 7 мас. % FeO и обычно более 2 мас. % MgO. Суммарное количество Fe и Mg достигает 0.5 ф. е. В минерале присутствует барий (0.21—0.49 мас. %), фтор (от 0.31 до 0.55 мас. %). Во всех анализах фенгита установлено повышенное содержание кремния (3.25—3.45 ф. е.), что свидетельствует о повышенном давлении при образовании минералов. При температуре около 450—470° согласно геобарометру [2] давление соответствует 7.5—10 Кбар.

Карбонатиты представлены дайками массивных средне- и мелкозернистых пород с отчётливо выраженной полосчатой текстурой, ориентированной параллельно контактам. Полосчатость определяется единой ориентировкой зерен апатита, доломита и полосами, обогащёнными магнетитом.

Карбонатиты сложены в основном (объёмные %) доломитом (75—80 %), апатитом (15—20 %) и кальцитом (5—15 %). В числе второстепенных минералов в породе присутствуют магнетит (1—2 %), рутил (1—2 %), флогопит (до 1 %) и щелочные амфиболы (до 1 %). Среди акцессорных установлены циркон, монацит, алланит.

Карбонатиты также как и вмещающие породы испытали процессы регионального метаморфизма. Метаморфические изменения обусловили образование новых минералов, перекристаллизацию пород, очищение минералов от примесей, образование карбонатных прожилков.

В число минералов, образовавшихся в метаморфическую стадию, входит фенгит, тальк, хлорит, кварц, тремолит-актинолит, алланит. Фенгит слагает чешуйки и пластинки размером от 0.2 до 0.8 см. Они тяготеют к зонам трещиноватости и полосчатости пород. В основном фенгит ассоциирует с кварцем. Состав слюды подобен фенгиту из вмещающих сланцев. И только в участках, содержащих минералы с повышенной хромитоносностью (обычно это скопления хромсодержащего рутила) в фенгите появляется до 1.72 мас. % Cr_2O_3. Количество алюминия варьирует от 27.57 до 30.55 мас. %, железа 2.31—3.72 мас. %, магния 1.87—3.13 мас. % (таблица). Около 0.5 ф. е. приходится на магний и железо. Содержание кремния в тетраэдри-

Новообразованные минералы в карбонатитах участка Веселый

№ п/п	SiO_2	CaO	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	K_2O	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	P_2O_5	Сумма
1	46.43	-	0.27	30.55	1.12	2.31	1.87	11.95	-	-	-	-	-	99.21
2	48.71	-	0.79	26.44	1.72	3.72	2.56	11.96	-	-	-	-	-	95.90
3	48.95	-	0.39	27.86	-	3.04	2.93	11.31	-	-	-	-	-	100.15
4	49.25	-	0.34	27.57	-	3.18	3.13	11.45	-	-	-	-	-	100.55
5	27.47	-	0.04	21.22	-	18.83	21.46	-	-	-	-	-	-	100.02
6	28.55	-	0.05	20.18	-	17.54	22.50	-	-	-	-	-	-	100.50
7	30.42	-	0.04	17.68	-	13.12	26.72	-	-	-	-	-	-	99.97
8	30.94	10.58	1.10	11.62	-	17.25	-	-	4.44	12.54	1.83	5.73	-	96.03
9	31.31	11.22	0.53	13.16	-	17.59	-	-	6.38	11.01	0.86	3.55	-	95.61
10	32.21	10.67	-	10.91	-	15.53	-	-	6.79	11.39		2.01	-	92.81
11	-	1.08	-	-	-	-	-	-	16.48	33.81	3.88	12.63	30.34	98.68
12	-	1.37	-	-	-	-	-	-	14.74	31.43	4.14	15.66	30.87	101.49
13	-	0.69	-	-	-	-	-	-	19.27	35.22	3.75	9.28	32.18	101.66

Примечание. Пробы: 1—4 фенгит, 5—7 хлорит, 8—10 алланит, 11—13 монацит.

ческой позиции достигает 3.25—3.35 ф. е.

С метаморфизмом связано также оталькование карбонатитов. Тальком замещаются магнезиорибекит и доломит. В некоторых случаях тальк слагает маломощные (1—5 мм) мономинеральные прожилки. Как и в случае с фенгитом оталькование приурочено преимущественно к участкам окварцевания пород. Для талька отмечены повышенные содержания железа (до 6 мас. % FeO).

Разноориентированые хлоритовые прожилки большей частью встречены в контактовой зоне со сланцами и имеют мощность 0.5—1 см. В минерале содержится (от 13.12 до 18.83 мас. % железа), магния (от 21.46 до 26.72 мас.%) (таблица). В составе прожилков обычно присутствует кварц.

Кварц представлен прожилково-линзовидными выделениями и агрегатными скоплениями неопределенной формы. Прерывисто-прожилковые выделения кварца не имеют чётких контуров. Участками минерал образует в доломите пойкилитоподобные включения. В таких участках нередко отмечается фенгит, тальк.

Еще одна ассоциация минералов представлена доломитовыми, кальцитовыми, доломит-кальцитовыми прожилками. В отличие от доломита и кальцита из карбонатитов в их составе отсутствует стронций и понижено содержание железа. Мощность прожилков обычно не превышает 1 см. В ассоциации с карбонатами встречаются барит и барито-целестин.

Другим следствием метаморфизма явилась частичная перекристаллизация пород, рафинирование минералов от присутствующих в них примесей и некоторое переотложение минерального вещества. Преобразования проявились в выделении монацита (таблица) и стронцианита из апатита.

Литература

1. *Рипп Г. С., Бадмацыренов М. В., Дорошкевич А. Г., Изродин И. А.* Новая карбонатитоносная площадь в Северном Забайкалье//Петрология, 2005, т. 13, № 5. С. 538—547.

2. *Massone S., Schreyer W.* Stability fuld of the higt — pressure assenllage tall — phengite and two new phengite barometers // Eur/ Y Mineralogy. 1989 № 1 P. 391—410.

ПОРОДЫ С АССОЦИАЦИЕЙ ОРТОПИРОКСЕН + СИЛЛИМАНИТ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЛАПЛАНДСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО ПОЯСА КАК РЕЗУЛЬТАТ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СДВИГОВЫХ ЗОНАХ

С. А. Бушмин, Д. В. Доливо-Добровольский, Ю. М. Лебедева
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Важнейшим процессом, влияющим на формирование и эволюцию гранулитовых комплексов, является приток глубинных флюидов. Особенности геологии и петрологии ортопироксен-силлиманитовых пород юго-восточной части Лапландского гранулитового пояса в районе Порьей губы свидетельствуют в пользу интенсивной фильтрации существенно водных флюидов, аналогичных предложенным в [3], вызвавших метасоматическое перераспределение и перемещение петрогенных элементов в пространстве.

При надвигообразовании (около 1.9 млрд лет) в одной из сдвиговых зон в Порьегубском блоке гранулитов вблизи его северо-восточного края, недалеко от границы с зоной меланжа, при бластомилонитизации возникли высокомагнезиальные ортопироксен-силлиманитовые породы. Одни исследователи считают их продуктами изохимического метаморфизма [2], другие рассматривают как метасоматические образования [1]. Породы с парагенезисом Opx + Sil обнаружены на трех участках (остров Паленый и район острова Горелый), в пределах сдвиговой зоны северо-западного простирания шириной около 100 метров (на острове Паленом) и установленной протяженностью около 15 километров. На острове Паленом они образовались при изменении слабо мигматизированных пироксеновых кристаллических сланцев и плагиогнейсов (Grt: X_{Mg} = 0.45-0.59, X_{Ca} = 0.17-0.20; Opx: X_{Mg} = 0.60-0.63, Al =0.20-0.22)[1] .

Среди ортопироксен-силлиманитовых пород преобладают Al-Si-Mg богатые кварцем породы и кварциты с силлиманитом, высокомагнезиальными ортопироксеном и гранатом, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и поздними кордиеритом и биотитом. Они обладают пятнисто-полосчатой, иногда тонкополосчатой текстурой, так как обладают всеми признаками бластомилонитов со “струйчатым” распределением минералов и отличаются неоднородным отчетливо зональным распределением минералов от поли-

[1] Обозначения минералов как в работе [4]. Grt: $X_{Mg,Ca}$=Mg,Ca/(Mg+Fe+Mn+Ca); Opx,Crd,Bt: X_{Mg}=Mg/(Mg+Fe); Bt: X_{Al}=Al/(Al+Si); Opx: Al – формульный коэффициент.

минеральных до мономинеральных зон. Зональность представлена парагенезисами, в которых число минералов по мере их последовательного замещения и растворения (выщелачивания) закономерно уменьшается вплоть до образования гранат-ортопироксен-силлиманитовых, (Grt: X_{Mg} = 0.57—0.68; Opx: X_{Mg} = 0.76—0.81, Al = 0.36—0.42), гранат-силлиманитовых (Grt: X_{Mg} = 0.60—0.66), ортопироксен-силлиманитовых (Opx: X_{Mg} = 0.77—0.79, Al = 0.37—0.40) и силлиманитовых кварцитов с участками кварцевого и силлиманитового состава. В кварцитах с ортопироксеном и гранатом присутствуют зерна шпинели, контактирующие с кварцем.

С кварцевыми ортопироксен-силлиманитовыми породами пространственно связаны разнообразные по составу богатые основаниями и щелочами (Fe, Mg, Ca, Na, K) порфиробластические и жильные породы: силлиманит-ортопироксен-гранатовые (Grt: X_{Mg} = 0.57—0.71; Opx: X_{Mg} = 0.77—0.82, Al = 0.38—39) и силлиманит-кордиерит-ортопироксеновые, а также гранатовые (Grt: X_{Mg} = 0.39—0.44), скаполит-диопсидовые, силлиманит-биотитовые, биотит-ортопироксеновые, калишпат-биотитовые.

В ортопироксеновых породах с силлиманитом и Al-Si, и Fe-Mg состава встречается магнезиальный кордиерит (X_{Mg} = 0.87—0.93), который кристаллизовался самостоятельно при метасоматических реакциях или входил в состав минеральных оторочек и симплектитов. Образование поздних симплектитов Opx + Crd наблюдается и вокруг матричного граната и вокруг более ранних симплектитовых срастаний ортопироксена и силлиманита. Обычно присутствие и позднего магнезиального биотита (X_{Mg} = 0.82—0.94, X_{Al} = 0.32—0.33), сконцентрированного в отдельных участках, линейных зонках и прожилках.

Особенности и характерные черты минеральной зональности, конституции минералов, минеральных замещений и реакционных структур в породах с ассоциацией Opx + Sil позволяют считать, что главным процессом при их возникновении явился инфильтрационный метасоматоз с выносом (выщелачивание) / привносом (переотложение) петрогенных элементов, т. е. протекание аллохимических (метасоматических) минеральных реакций. Эти реакции выражены в структурах растворения, замещения, кристаллизации матричных минералов, возникновении ветвящихся прожилков и порфиробластезе при заметном изменении содержаний минералов.

Второстепенным процессом формирования парагенезиса Opx + Sil был распад высокомагнезиального матричного граната с образованием симплектитов. По гранатам разной магнезиальности возникали симплектиты с разным составом ортопироксена:

Grt (X_{Mg} = 0.65—0.68) > Opx (X_{Mg} = 0.83—0.84, Al = 0.32—0.38) + Sil

Grt (X_{Mg} = 0.58—0.61) > Opx (X_{Mg} = 0.78—0.80, Al = 0.26—0.37) + Sil

Изредка при замещении зерен граната (X_{Mg} = 0.57—0.60) среди симплектитов встречаются включения более магнезиального граната (X_{Mg} = 0.61—0.65) и появляется сапфирин (X_{Mg} = 0.87). Часто встречаются струи, сложенные грубозернистыми срастаниями ортопироксена, силлиманита и кварца, иногда с калиевым полевым шпатом.

Присутствие парагенезиса Spl + Qtz в гранат-ортопироксен-силлиманитовых кварцитах, еще не содержащих симплектиты Opx + Sil и поздний кордиерит, указывает на очень высокие температуры (около 900 °C и выше) при давлениях около 10 кбар. Это подтверждают оценки P-T параметров образования ортопироксен-силлиманитовых пород методом TWEEQU (Berman, 1991) по базе данных [4]. Для гранат-ортопироксен-силлиманит-кварцевой породы (с плагиоклазом и биотитом) из зоны выщелачивания получены T = 870 °C, P = 10.1 кбар (обр. БЛГ-2) и для силлиманит-ортопироксен-гранатовой Fe-Mg породы (с кварцем, плагиоклазом, биотитом) на контакте с зоной выщелачивания — T = 924 °C, P = 10.2 кбар (обр. 1902б, [1]).

Таким образом, интенсивные инфильтрационные метасоматические процессы при поступлении высокотемпературных флюидов начались уже при пиковых значениях температур и давлений (870—924 °C и 10.1—10.2 кбар) в период надвигообразования, которые были заметно выше P-T параметров предшествующего этапа гранулитового метаморфизма (T = 740—800 °C, P = 6—7.5 кбар). Симплектиты Opx + Sil, образовавшиеся при снижении температуры и/или давления, широко развиты в породах, еще не содержащих более поздних ортопироксен-кордиеритовых симплектитов, указывающих на заметную декомпрессию. Следовательно, развитие сдвиговых зон сопровождалось как охлаждением, так и спадом давления. Замещение ранних матричных минералов ортопироксен-силлиманитовых пород поздними симплектитовыми коронами отражает значительное снижение интенсивности флюидного потока и/или недостаток водного флюида и кристаллизацию в диффузионном режиме из малоподвижного флюида при высокой степени неравновесности системы на позднем этапе минералообразования в сдвиговых зонах на уровне гранулитовой фации метаморфизма.

Литература

1. *Беляев О. А.* В кн.: Метасоматоз и метасоматиты в метаморфических комплексах докембрия. Апатиты: Изд.Кол.ФАН СССР, 1981. С. 10—19.

2. *Крылова М. Д., Прияткина Л. А.* // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 3. С. 661—664.

3. *Aranovich L. Y., Newton R. C.* // Contrib. Miner. and Petrol. 1996. V. 125. P. 200—212.

4. *Berman R. G., Aranovich L. Ya.* // Contrib. Miner. and Petrol. 1996. V. 126. P. 1—24.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ РАЗРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

(НА ПРИМЕРЕ ВУКТЫЛЬСКОГО НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛА)

О. И. Леухина
Филиал ООО “ВНИИГАЗ”-“Севернипигаз”, Ухта

В настоящее время прогностическое направление гидрогеологических исследований особо актуально для решения задач солеобразования в системах “Вода-порода-углеводороды (УВ)”: обоснование причин (факторов) и возможностей прогнозирования новообразований, отлагающихся при разработке и эксплуатации нефтегазовых объектов; возможность качественного и количественного прогноза состава осадков; оценка изменения гидрогеохимического облика природных и техногенных вод. Благодаря теоретической обоснованности и методической оснащенности фундаментальных исследований, заложенных работами американских и российских ученых, решение поставленных задач осуществляется комплексно на стыке различных научно-практических направлений (промысловых гидрогеологических, физической химии и геохимии, коррозионных, геофизических и др. при приоритете гидрогеологических) [1—4].

Учитывая многофакторность и многокомпонентность флюидальной системы, включающей породы-коллекторы и неколлекторы с насыщающими их флюидами (газ, нефть, вода), осадкообразование при техногенезе зависит, в первую очередь, от физико-химических равновесий в системе “Вода-порода-УВ”, состава контактирующих вод различного генезиса (природных, технических и их смесей), вступающих во взаимодействие между собой, породами коллектора и УВ-составляющей залежи в процессе разработки объектов нефти и газа, что зачастую приводит к изменению химического состава выносимых из эксплуатационных скважин жидкостей. Неорганические осадки представлены рядом солей (карбонатов и сульфатов кальция; карбонатов, сульфатов и хлоридов натрия, калия и магния и др.); продуктами коррозии (окислы и гидроокислы сульфаты и сульфиты а также карбонаты железа и алюминия и др.) и терригенными частицами. Изменение термобарических условий при техногенном воздействии влияет на растворимость присутствующих в растворе соединений, обусловливает выделение газов из раствора, способствует испарению подземных вод, насыщенных солями и поступающих в скважину с уменьшением давления и увеличением влагоемкости газа; соль при этом кристаллизуется и осаждается на стенках труб [4]. При незначительных объемах вод в залежи их частичное испарение значительно увеличивает концентрацию растворенных солей в оставшейся жидкой фазе с приближением к пределу растворимости; приток воды в скважину с более низким давлением обусловливает дополнительное испарение, достижение или превышение предельного содержания некоторых солей в воде, вызывая перенасыщение солеобразующими компонентами и процессам солеобразования-солеотложения в скважине и наземных коммуникациях [3—4].

Разработанные на основе применения аппарата равновесной термодинамики к гетерогенным геологическим средам компьютерные технологии позволяют осуществить моделирование геолого-гидрогеохимических процессов, происходящих в системе “Вода-порода-УВ” и связанных с переносом вещества и тепла водным и УВ-флюидами в разных гидрогеохимических, гидродинамических и термобарических условиях; химическими реакциями между флюидами и вмещающей породой; повысить эффективность и точность прогнозов техногенного солеобразования [2—4]. Применение методов термодинамического моделирования осадкообразования показано для условий Вуктыльского промысла на основе изучения геохимических процессов (растворение, кристаллизация, ионный обмен и пр., взаимодействия природных, в т.ч. попутных вод месторождения и горных пород, представленных в разрезе). Моделирование выполнено в трехфазных системах (12 моделей): водный раствор — 3 типа вод; газовая фаза — 10 компонентов; твердая фаза — 5 компонентов. Выпадение солей связано со смешиванием природных вод и технических жидкостей: антигидратным ингибитором (метанолом); фильтратами бурового раствора и жидкостями, используемыми при глушении скважин; продуктами реакций солянокислотных обработок скважин, вызывающих выщелачивание карбонатных пород (известняков и доломитов) коллектора и образование больших количеств хлоридов Ca и Mg, воды и свободной углекислоты, способствующих усилению изучаемых процессов. В рамках каждой прогнозной модели, контролируемой совместным действием гидродинамики и геохимии водной среды в присутствии пород коллектора и УВ-составляющей (метан) основной разрабатываемой залежи, установлены взаимосвязь выпадения твердых осадков, изменение концентраций основных компонентов солевого состава природных и технических вод и их миграционных форм в зави-

симости от кислотно-щелочного состояния системы и термобарических условий окружающей среды, что позволяет прогнозировать состав формирующихся растворов, тип и количество выпадающих осадков в техногенных условиях [5—7]. Смена форм миграции элементов связана с изменением растворимости пород коллектора при взаимодействии с жидкостями, поступающими в пласт, далее в скважину и в транспортную сеть.

Интерпретация полученных данных показала, что в твердых фазах происходит частичное или полное разрушение гипса и ангидрита; деструкция кальцита и доломита (при приближении к температурному минимуму растворимости); активизируется новообразование карбонатов в области с меньшей растворимостью твердой фазы. Это может обеспечить формирование вторичной пористости и вызвать кольматацию продуктивных отложений карбонатными минералами. При поступлении в скважину вод различного генезиса состояние равновесия системы в исследуемых растворах свидетельствует о возможности образования в условиях разработки месторождения преимущественно карбонатных, в меньшей мере, сульфатных осадков и гематита; в процессах осадкообразования отмечается активная роль ионов кальция и магния.

Литература

1. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия/Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии. М.: Мир, 1968. Т. 5. 368 с.

2. *Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Шваров Ю. В.* Возможности и ограничения физико-химического моделирования на ЭВМ взаимодействия вода — порода при решении вопросов химического состава подземных вод. Геохимия, 1983. № 9. С. 1342—1359.

3. *Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

4. *Карцев А. А., Никаноров А. М.* Нефтегазопромысловая гидрогеология. М.: Недра, 1983. 199 с.

5. *Леухина О. И.* Физико-химическое ЭВМ-моделирование влияния pH и температуры на растворимость карбонатных и сульфатных пород в системе “Вода-порода-газ”// Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений: Докл. Юб. конф. Т.1. СПб: ВНИГРИ, 1999. С. 339—347.

6. *Леухина О. И.* К вопросу физико-химического моделирования процессов смешивания попутных вод в системе “Вода-порода-газ”//Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений: Докл. Юб. конф. Т. 2. СПб: ВНИГРИ, 1999. С. 372—381.

7. *Леухина О. И.* К проблеме техногенного солеобразования на объектах нефтегазовой отрасли. — Маркшейдерия и недропользование. № 3, 2005. С. 35—42.

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ГИПЕРГЕННЫХ СЕРЕБРЯНО-ЗОЛОТЫХ АМАЛЬГАМ В РОССЫПЯХ НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ РОССИИ

И. С. Литвиненко

Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, Магадан

На Северо-Востоке России ртутисто-серебряно-золотые образования выявлены в россыпных месторождениях Западной Чукотки [3, 7], Анадырско-Корякского [6] и Верхне-Колымского [2] регионов. Они представлены компактными или ажурно- и зернисто-пористыми самостоятельными выделениями, с содержание ртути до 20 %, а так же пленками, корками и наростами на золотинах, концентрации ртути в которых достигают 64 %.

Низкортутистые (менее 18 %) амальгамы, очевидно, являются твердыми растворами, но с фиксированными уровнями концентрации ртути. Их совпадение с уровнями концентраций ртути в ртутистом золоте других россыпных и рудных объектов [4] указывает на существование определенной закономерности в формировании кристалло-химических связей таких образований. Высокортутистые золотые и серебристо-золотые амальгамы представляют собой стехиометрические соединения преимущественно двух фаз: $(Au,Ag)_3Hg$ и $(Au,Ag)_5Hg_4$ [2] или $(Au,Ag)_2Hg$ и $(Au,Ag)_5Hg_4$ [6]. Менее распространены фазы $(Au,Ag)_2Hg_3$, $(Au,Ag)_3Hg_2$ [2].

При определении природы золото-серебряно-ртутистых соединений обычно опираются на работы В. В. Мурзина с соавторами [6]. Признаками гипогенной природы амальгам являются: а) низкая проба, б) монолитное плотное строение, в) равномерное распределение примеси ртути в объеме золотины или ее сосредоточение в периферийных частях и прожилках; в) прямопропорциональная зависимость между содержаниями серебра и ртути, г) не высокий уровень концентрации ртути: от долей процентов до 15 % (редко более). Продукты же амальгамации золотин жидкой ртутью характеризуются: а) независимостью интенсивности амальгамации от исходного состава золота, б) их резкой обедненностью серебром по сравнению с исходным золотом, в) отсутствием прямой корреляции примеси серебра и ртути, г) пористым строением; д) содержанием ртути от долей процента до 30 % и более.

Согласно этим положениям, наряду с типично гипергенными амальгамами у части исследованных серебряно-ртутисто-золотых образований из россыпей Западной Чукотки и Верхне-Колымского региона отмечаются вышеизложенные признаки гипогенного генезиса, хотя по морфологическим особенностям и парагенетическим ассоциациям они являются явно гипергенными.

Анализ особенностей строения, состава, морфологии и парагенетических ассоциаций серебряно-золотых амальгам в россыпях на Западной Чукотке и в Верхне-Колымском регионе [2, 3], связанных с ними золотин, самородного золота коренных источников (среди которого не обнаружено высокортутистых разностей) позволяет высказать представление о двойной природе гипергенных амальгам.

В посторогенный период в длительно и прогрессивно развивающихся зонах окисления рудных тел этапа конденудационных поднятий [1], высвобождающаяся из окисляющихся сульфидов и растворяющихся золотин ртуть могла выпадать в подзоне вторичного золотого обогащения, как в виде самостоятельных выделений [7] (в том числе и на золотинах с последующим их амальгамированием), так и участвовать в образовании из золото-серебряно-ртутных растворов интерметаллических золото-серебряно-ртутных соединений, отлагавшихся на золотинах или в виде самостоятельных зерен. Глубина физико-химических процессов, существовавших в зоне окисления рудных тел, нашла отражение в строении и составе таких серебряно-ртутисто-золотых образований, несущих признаки гипогенных.

Таким образом, в россыпных месторождениях на Северо-Востоке России присутствует два типа гипергенных серебряно-золотых амальгам: первичные — формировавшиеся в процессе совместного выпадения в подзоне вторичного золотого обогащения зоны окисления золота, серебра и ртути из растворов на золотины, служившими “затравкой”, и вторичные — образовавшиеся в результате амальгамирования выделений самородного золота самородной ртутью.

Литература

1. *Литвиненко И. С.* Морфолитогенетические условия образования россыпей золота в северо-западной части Олойской складчатой зоны: Автореф. дис... канд. геол.-минер. наук. Магадан. 1995. 20 с.

2. *Литвиненко И. С.* Серебряно-золотые амальгамы в россыпях Утинского узла (Северо-Восток России) // Вестник ДВО РАН. 2004. № 5. С. 100—109.

3. *Литвиненко И. С.* Ртутистое золото в россыпях Олойской складчатой зоны // Наука Северо-Востока России — начало века: Материалы Всероссийской научной конференции. Магадан: СВНЦ ДВО РАН. 2005. С. 180—184.

4. *Москвитин С. Г., Анисимова Г. С., Жданов Ю. Я. и др.* Самородное золото Якутии (Куларский район). Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. 1997. 198 с.

5. *Мурзин В. В., Малюгин А. А.* Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 96 с.

6. *Сандомирская С. М., Яблокова С. В., Прейс В. К.* Изучение распределения и форм нахождения ртути в самородном золоте методом локального рентгеноспектрального анализа // Труды ЦНИГРИ. 1983. Вып. 178. С. 25—33.

7. *Тренина Т. И., Шумилов Ю. В.* Природная амальгама золота в некоторых россыпях Билибинского района // Колыма. 1970. № 2. С. 40—41.

ГЛАУКОНИТ БЕЛОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Р. В. Лобзова[1], И. М. Марсий[2], Г. В. Ладыгина[3], В. Н. Лыгач[3]
[1]Российский университет дружбы народов, Москва
[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
[3]Институт комплексного исследования минерального сырья, Москва

Исследования были проведены с целью выявления состава и минералого-геохимических особенностей глауконитовых песков и концентратов глауконита в различных классах крупности для отработки технологической схемы обогащения и использования в качестве пигмента. Глауконитовые пески исследуемого месторождения приурочены к меловым отложениям. В исходной пробе (проба № 4) содержание глауконита составляет около 45 %. Глауконит темный буровато-зеленый среднезернистый. Форма зерен овальная, округлая с матовой неровной (бугорчатой, почковидной) поверхностью с сетью микротрещин, выполненных тонкозернистым белым агрегатом, иногда окрашенным окислами железа. Сростки с полевым шпатом обычны. Полевой шпат белый каолинизированный (альбит) и красно-бурый (микроклин). Кварц неравномернозернистый окатанный и полуокатанный прозрачный, иногда в железистой рубашке. Из акцессорных — циркон, рудный минерал и биотит. По данным рентгенофазового анализа (РФА) в исходной пробе кроме глауконита, кварца, мусковита и кальцита присутствуют такие глинистые минералы как иллит и селадонит. Мусковит представлен тремя политипами: 1M, 1M (Md) и M (У). Рентгеновский анализ некоторых классов и отдельных глауконитовых зерен фракции (–0.18+0.15) показал, что распределение минеральных фаз по проанализированным классам несколько различается. Всего было выявлено 13 фаз (глауконит, кварц, мусковит, селадонит, альбит, кальцит, иллит, бейделлит, сапонит, нонтронит, монтмориллонит, стильпномелан, глаукофан). В классе крупности — 0.074+0.05 (проба № 2) кроме кварца, глауконита, альбита выявлены бейделлит 12 (E), сапонит 13 (E), нонтронит 15 (E), монтмориллонит 22 (E) и 18 (E). В классе 300 меш (проба 1) присутствует наибольшее число минеральных видов и их политипов. Кроме глауконита, обычного для анализируемых проб в этой фракции выявлен глауконит 1M (Cr). Монтмориллонит присутствует в двух модификациях 14 (E)

и 15 (Е). Из новых минералов обнаружен стильпномелан и глаукофан. Анализ отобранных зерен глауконита из пробы № 5 (класс –0.18 + 0.15) показал наличие в них кроме глауконита, селадонита, галлуазита 10 (Е) двух модификаций мусковита 1М и 3Т, стильпномелана, кальцита, кварца и альбита. Надо отметить, что присутствие селадонита может влиять на качество краски зеленых оттенков, улучшая чистоту цвета, в то время как стильпномелан может придавать ей грязноватый тон. Спектральным анализом было выявлено 27 породообразующих элементов и микроэлементов. В исходной пробе обнаружено 19 элементов, в меньшем количестве по сравнению с другими классами находятся алюминий, железо магний и кальций, а также ванадий, хром, медь и бериллий. В пробе № 3 (класс –0.25+0.18) выявлен 21 элемент, набор микроэлементов аналогичен исходной пробе, но содержание их более высокое. В пробе № 2 (класс –0.074+0.05) определено еще большее количество элементов (25) по сравнению с предыдущими. Повышенные содержания отмечаются для железа (до 7—9 %). натрия, фосфора, бора, циркония, а также для ванадия, никеля, кобальта и хрома. В пробе № 1 (класс 300) содержится максимальное количество алюминия (до 3—4 %), сохраняется повышенное содержание фосфора, аналогичное предыдущему классу, Кроме того, отмечается повышение содержания марганца, бария, свинца, иттрия, самое высокое содержание титана и появление олова. Определение микроэлементов в отобранных глауконитовых зернах из пробы № 5 (класс –0.18+0.15) выявило довольно близкие концентрации с двумя предыдущими пробами. Отличия заключаются в повышенном содержании по сравнению с ними бора, галлия и хрома, появление германия. Повышение содержания хрома, видимо, связано с присутствием глауконита 1М (Cr). Рентгеноспектральным анализом в глауконитовых зернах отмечено присутствие ниобия в довольно значительных количествах, которое требует подтверждений другими методами.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЮВИАЛЬНЫХ КАОЛИНОВ

Т. З. Лыгина, Н. И. Наумкина, Б. Ф. Горбачев, С. А. Волкова, Ф. А. Трофимова, А. М. Губайдуллина
ЦНИИгеолнеруд, Казань

Углубленное изучение вещественного состава и структурных характеристик минералов элювиальных каолинов на примере месторождения Журавлиный Лог (Урал, РФ) комплексом физико-химических и физических методов позволило выявить следующие особенности.

Установлено три природных типа элювиальных каолинов: нормальные по граниту, щелочные по граниту и нормальные по гнейсу, хорошо соотносимые с петрографическими типами, для каждого из которых установлены свои минеральные ассоциации. Последние включают в себя различные вариации содержаний минералов группы каолинита, слюды, кварца, полевого шпата, а также микропримеси железосодержащих минералов. В группе каолинита выделяется собственно каолинит и галлуазит. Присутствие галлуазита было подтверждено методами электронной микроскопии и порошковой дифрактометрии. Количественная оценка интегрального эффекта разупорядоченности структуры каолинита осуществлялась по индексу Хинкли и индексу формы Киссенгера. Выявлено характерное для каждой установленной минеральной ассоциации присутствие как высокосовершенных каолинитов с трехмерной упорядоченной структурой и правильным наложением слоев вдоль параметра *c* и особым положением структурно-связанной воды, так и средней степени совершенства структуры каолинита, которая связана с разупорядоченностью структуры каолинита и с присутствием галлуазита. Установлено два морфотипа каолинита: первый — хорошо окристаллизованные полупрозрачные микрокристаллы псевдогексагонального габитуса с четкими очертаниями кристаллографических граней; второй тип — плохо окристаллизованные микрочастицы каолинита с размытыми краями, которые образуют сгустки и являются не прозрачными для электронного луча.

Методами ЭПР и ДТМА. проведена оценка распределения железа между собственно каолинитом (замещение алюминия в октаэдрических позициях) и другими железосодержащими минералами; выявлены фазовые превращения последних при термическом воздействии.

Установленные структурные и минералогические особенности влияют на коллоидно-химические свойства сырьевых материалов на основе каолинов и позволяют осуществить прогнозную оценку качества сырья.

МИНЕРАЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ КОНКРЕЦИЙ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Г. Н. Лысюк[1], А. Ю. Лысюк[1], В. П. Лютоев [1], В. С. Рогов [2]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *cryst@geo.komisc.ru*
[2]ООО "Петротранс", Санкт-Петербург

Исследованные нами образцы конкреций представляют, в основном, сферические образования, средний размер которых колеблется в пределах 0.5—1.5 см. Внутреннее строение конкреций Балтийского моря характеризуется отсутствием ярко выраженной зональности, столь характерной для пелагических конкреций. Такая структура может свидетельствовать о сравнительной однородности условий в процессе роста конкреций, высоких скоростях роста и, как следствие, достаточно молодом возрасте образцов. Во внутренних сколах конкреций наблюдаются включения серого, серовато — бурого цвета, радиально — лучистого распределения. По данным рентгеновского анализа и микрозондовым исследованиям данные включения состоят из смеси глинистого материала и филлипсита $(K,Na)_2Si_{11}Al_5O_{32}{\times}10H_2O$.

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. Среди этой массы можно выделить и как чисто марганцовистые образования, так и чисто железистые. Определены зерна оксида марганца (голландит). 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. Вместе с этим, встречаются железистые соединения с высоким содержанием фосфора. 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.

Детальное изучение поверхности конкреций показало, что железомарганцевые оксиды образуют либо натечные формы, состоящие из наноразмерных чешуек, либо образуют микроглобулы. Наиболее распространены железомарганцевые 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 2 μm. Поверхность глобул состоит из наноразмерных чешуек. Глобулярная структура характерна не только для железомарганцевых образований на поверхности конкреций. Нами были обнаружены многочисленные микроглобулы пирита, поверхность которых, по структуре, не отличается от поверхности железомарганцевых образований, что может свидетельствовать о возможности биогенного образования пирита.

Внутренняя структура конкреций совершенно отличается от структуры поверхностной части. Во внутренних зонах не наблюдается глобулярных образований. Железомарганцевые оксиды образуют наноразмерную "сетку". Процессы минерализации бактерий в данных условиях проходят очень быстро. Это приводит к преобладанию рентгеноаморфных фаз, по сравнению с кристаллическими, что характерно для бактериального минералообразования.

По результатам дифрактометрических исследований установлено, что в исходных образцах в кристаллической форме находятся только марганецсодержащие фазы. Преобладающими фазами являются бернессит, вернадит, асболан и фаза Mn_2O_3. Как на поверхности конкреций, так и во внутренних зонах, обнаружено большое количество минеральных включений (ильменит, альбит, ортоклаз). Во внутренних зонах конкреций обнаружены зерна монацита. Состав зерен (в %): Al_2O_3 — 2.69; SiO_2 —3.44; P_2O_5 — 30.19; K_2O —0.35; CaO —0.31; MnO — 0.90; Fe_2O_3 —2.52; La_2O_3 — 17.38; Ce_2O_3 — 27.76; Pr_2O_3 — 1.85; Nd_2O_3 — 8.04; Sm_2O_3 — 1.37; ThO_2 — 3.10). Довольно часто встречаются зерна барита, как в виде микроразмерных включений неопределенной формы, так и в виде хорошо ограненных кристаллов.

Исследования при использовании мессбауэровской спектроскопии позволили установить фазовое состояние железа в конкрециях. В образцах прогретых при температуре не выше 500 °C 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. Для удовлетворительного описания спектров достаточно модели двух дублетов с примерно равным изомерным сдвигом и различными квадрупольными расщеплениями. 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 аморфных гидроксидов железа (FeOOH). Установлено, что в конкрециях 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 с марганцем. Возможно, в данном случае, ионы железа, ответственные за основной дублет в спектрах ЯГР ЖМК Балтийского моря, локализованы в марганцевой минеральной фазе, например, вернадите — $(MnO_2)(Mn, Fe, Ca, Na)(O, OH)_2{\cdot}H_2O$, или ее безводном варианте.

Судя по полученным спектрам ЯГР, при отжиге сначала 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 °C, а после отжига при 900 °C спектр

становится почти чисто секстетным с небольшим вкладом дублета от второй фазы железа. Конечными продуктами отжига ЖМК является гематит α-Fe_2O_3, обуславливающий магнитную структуру в спектре ЯГР с H_{int} = 502 кЭ, и его марганецсодержащий аналог $(Mn,Fe)_2O_3$, наличию которого обязан второй секстет с H_{int} = 357 кЭ. Причем на долю гематита приходится более 70 % железа.

ВКЛЮЧЕНИЯ ТЕЛЛУРИДА ПАЛЛАДИЯ В РОССЫПНОМ ЗОЛОТЕ ЩУГОРСКОГО РАЙОНА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Т. П. Майорова[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Россыпное золото Щугорского района характеризуется широкими вариациями химического состава с преобладанием высокопробного, основными примесями в нем являются серебро, медь и ртуть, других элементов ранее обнаружено не было [1].

Доизучение россыпного золота из аллювиальных отложений р. Щугор выявило золотину с микронными включениями теллурида палладия. Золотина стержневидная размером 0.2×0.7 мм, средней степени окатанности, с тонкой, четко выраженной высокопробной оболочкой (рис. 1). По химическому составу золото высокопробное с небольшим количеством примесей серебра и меди (табл. 1), других элементов не установлено. Распределение серебра в пределах зерна достаточно равномерное, в высокопробной оболочке оно не обнаружено (табл. 1). Содержание меди невысокое, отмечаются значимые вариации количества примеси в разных точках внутри зерна, ее отсутствие в высокопробной оболочке (табл. 1), но структур распада твердого раствора не наблюдается (рис. 1).

Таблица 1

Состав золота с включениями теллурида палладия, мас.%

Привязка, морфология	Центр/Край*	Au	Ag	Cu	Сумма
р. Щугор	центр (1)	95.70	2.75	1.24	99.69
стержневидная	центр (2)	95.55	2.24	1.57	99.36
золотина	центр (3)	94.95	1.81	0.54	97.30
------*-------	центр (5)	96.02	2.64	1.32	99.98
------*-------	край (2)	97.89	-	-	97.89
------*-------	край (4)	99.76	-	-	99.76

* Цифра — номер точки, в которой проводился анализ.

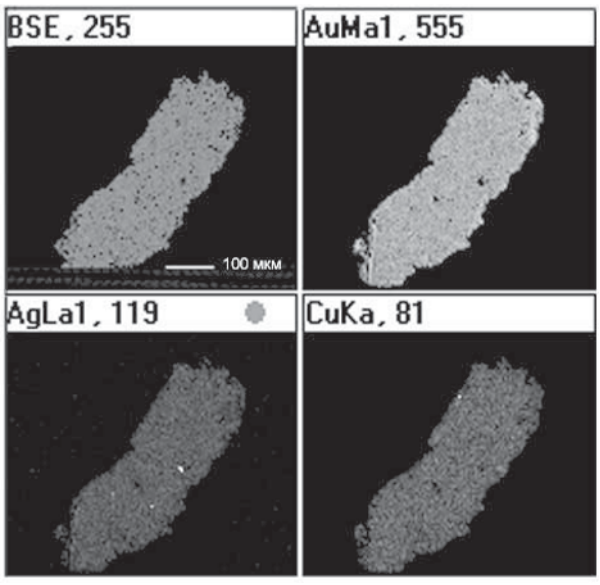


Рис. 1. Характер распределения золота, серебра и меди в золотине: изображения в упругоотраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении

В золотине обнаружено четыре включения теллурида палладия размерами 15×15 (рис. 2, а), 6×7, 5×6, 2×4 мкм. Форма включений изометричная, слабо удлиненная, границы четкие, сильно изрезанные. Включения однофазные, но, по-видимому, имеют зернистую структуру (рис. 2). По данным микрозондового анализа состав включений определяется наличием палладия, платины и теллура, других элементов не установлено (табл. 2).

Пересчет химических анализов на кристаллохимическую формулу показывает, что соотношение атом-

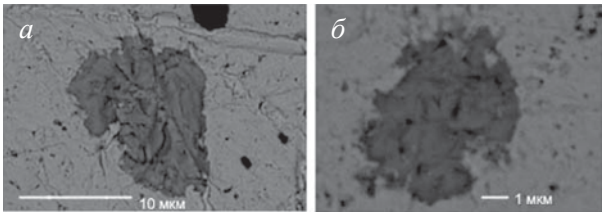


Рис. 2. Включения теллурида палладия в золотине (изображения в упругоотраженных электронах)

Таблица 2

Состав включений теллурида палладия в россыпном золоте р. Щугор, мас.%

Состав	Pd	Pt	Te	Сумма
включение 1	26.29	6.26	67.45	100.00
----*----	25.98	5.57	68.45	100.00
----*----	25.98	5.56	68.46	100.00
----*----	25.68	5.95	68.37	100.00
----*----	26.94	7.51	65.55	100.00
----*----	26.51	6.39	67.10	100.00
включение 2	26.46	5.40	68.14	100.00

Примечание. Суммы компонентов приведены к 100 %

ных количеств палладия, платины и теллура более всего соответствует минералу меренскиту (Pd, Pt) Te_2 [2] и рассчитывается на формулу $(Pd_{0.9}Pt_{0.1})\ Te_{1.97}$. По сравнению с теоретической формулой наблюдается небольшой дефицит теллура, что, по-видимому, объясняется большой погрешностью анализа на теллур и малыми размерами включений этого минерала.

Кроме того, в этой же стержневидной золотине обнаружено включение (2×2 мкм) золотистой меди состава: Cu — 57.97, Au — 39.86 мас. %, с необычными примесями: Mn — 1.15, Ti — 0.72 мас. %, а также включение кварца размером 7×2 мкм.

Находка микровключений теллурида палладия в россыпном золоте из аллювия р. Щугор расширяет представления о металлогении Щугорского района. К настоящему времени на Полярном Урале теллуриды свинца и висмута установлены в Западно-Харбейской рудоносной зоне [3], теллуриды палладия (меренскит и майченерит) в медных платино-золото-палладиевых рудах рудопроявления Озерное (Войкаро-Сынинский массив) [4]. Следует отметить и единичную находку зерна алтаита в аллювии р. Понью в Кожимском золотоносном районе Приполярного Урала [1]. Таким образом, в Шугорском районе возможно обнаружение нового типа рудной минерализации — золото-платиноидно-теллуридной.

Работа выполнена при поддержке программы интеграционных проектов между УрО и ДВО РАН "Золото и платиноиды Тимано-Североуральского региона: уровни концентрации, условия и механизмы формирования, сопоставление с аналогичными типами золотого оруденения Сибири и Дальнего Востока".

Литература

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

2. Минералы благородных металлов: Справочник / О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, Л. Н. Соболева и др. М.: Недра, 1986. 272 с.

3. *Литошко Д. Н.* Топоминералогия медно-молибденовой рудной формации Полярного Урала. Л.: Наука, 1988. 212 с.

4. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Войкаро-Сыньинского массива на Полярном Урале / С. К. Кузнецов, В. Г. Котельников, С. А. Онищенко и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2004. № 5. С. 2—4.

ПАРАСТЕРЕЗИС ЮШКИНИТА

Н. С. Ковальчук, А. Б. Макеев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Юшкинитовая минеральная ассоциация, известная пока только в одном месте на Земле, она уникальна и не многие имели возможность ее изучить, поэтому мы приводим подробное описание всех встреченных минералов.

В первой статье, посвященной открытию нового минерала юшкинита [3], в списке минеральной ассоциации вместе с ним упоминались всего пять минеральных видов: кварц, кальцит, сульванит, флюорит и кадмиевый сфалерит. Более внимательное изучение на микронном уровне юшкинитового парагенезиса через двадцать лет после первого описания с применением современной модификации микрозонда (в нашем случае электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой), привело нас к значительному расширению списка минеральной ассоциации. Обнаружились новые карбонаты: вместе с кальцитом в жилах встречаются доломит, смитсонит, а также три новые фазы $(Zn_{0.75}Cd_{0.25})CO_3$; $(Zn_{0.50}Ca_{0.25}Cd_{0.25})CO_3$; $(Ca_{0.50}Cd_{0.25}Zn_{0.25})CO_3$ в виде тонких корочек на кадмиевом сфалерите, а также барит. На флюорите обнаружены микронные примазки самородных металлов шести видов: Ni, Fe, Fe_4Ni, Ni_4Fe, (Ni, Zn, Cu), (Ni, Cu, Zn) — и выделения битума из включений, а на сульваните — азурит, малахит и ванадиевые охры. В зальбандах кварц-кальцитовой жилы в виде тонких примазок обнаружена силикатная хлоритоподобная фаза с включением в ней патронита (VS_2). Таким образом, от шестивидовой минеральная ассоциация расширилась до двадцати четырех видов, т. е. в четыре раза.

Кадмиевый сфалерит. Сфалерит с весьма высоким содержанием кадмия до 8 мас. % является характерным акцессорным минералом кварц-кальцитовых жил в нижнекаменноугольных серпуховских и среднекаменноугольных отложениях Пайхойского антиклинория. Эта редкая не содержащая Fe и Mn разно-

видность сфалерита, описанная нами еще в 1977 г. [2, 4], она встречается значительно шире, чем собственно юшкинит. Кадмиевый сфалерит окрашен в бледно-желтый цвет и легко по этому признаку диагностируется. Сфалерит образует зернистые скопления с размером зерен от 0.2 до 4—5 мм и их агрегаты до 10 мм, а также редкие кристаллы ромбододекаэдрического габитуса и двойники. Химический состав сфалерита именно из юшкинитовой ассоциации содержит от 4.42 до 5.67 мас. % Cd.

Кадмиевый сфалерит имеет большую плотность и больший параметр элементарной ячейки, чем другие разновидности [2, 4]. В электронном микроскопе он светится под воздействием электронов очень интенсивным голубым и желто-зеленым цветом, ярко фотолюминесцирует оранжевым цветом и имеет характерный двухполосный спектр фотолюминесценции и многополосный спектр фотовозбуждения [2]. Двухвалентный марганец и одновалентная медь ответственны за люминесценцию кадмиевого сфалерита.

Кадмиевый сфалерит вместе с сульванитом и флюоритом можно считать "минералами-спутниками" юшкинита. Именно по этой визуально хорошо диагностируемой и более широко встречающейся минеральной триаде легко искать и находить жилы с юшкинитом.

Проведение исследований зернистых минеральных агрегатов на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 без предварительного изготовления полированных препаратов привело к появлению новых интересных результатов. На поверхности кристаллов сфалерита обнаружены двойниковые швы, ямки травления, другие следы растворения, а также новообразования в виде микрозернистых карбонатных корочек, о которых пойдет речь дальше.

Карбонаты. На поверхности кристаллов сфалерита обнаружены тонкие пленки гипергенных корочек выветривания, представленные микрозернистыми (с размером отдельных зерен 0.3—1.0 мкм) агрегатами новообразованных карбонатов. Получены изображения и определены составы этих фаз. Ранее кроме обычного кальцита никаких других карбонатов в юшкинитовом парагенезисе не наблюдалось. Химические анализы вмещающих жилы известняков и кальцитовых монофракций не давали каких-либо заметных отклонений от состава чистого кальцита, и только микрозондовые исследования позволили обнаружить в составе кварц-кальцитовых жил вблизи пластинчатых агрегатов юшкинита отдельные хорошо окристаллизованные ромбоэдрические кристаллы доломита, явно более поздние, чем кальцит. Можно предположить, что доломит кристаллизовался с юшкинитом близ одновременно в одну стадию. Четыре новые для изучаемого парагенезиса карбонатные фазы были обнаружены в виде тонких 1—2 мкм корочек на сфалерите, и нетрудно догадаться, что одной из таких фаз оказался чистый карбонат цинка — смитсонит, а так как в сфалерите присутствует заметная примесь кадмия, то и часть карбонатных корочек оказалась обогащенной еще и кадмием. Цинк-кадмиевых карбонатных фаз установлено три. Интересно, что в карбонатах наблюдается пятикратное обогащение кристаллохимической формулы кадмием по сравнению с кадмиевым сфалеритом. Четвертая часть атомов металла в этих карбонатах представлена кадмием, т.е. вторая из цинковых карбонатных фаз оказалась кадмиевым смитсонитом, в котором примерно одна четвертая часть атомов цинка замещена на кадмий — $(Zn_{0.75}Cd_{0.25})CO_3$. В строении третьей карбонатной фазы в равных пропорциях с кадмием принял участие кальций, и в новообразованном карбонате $(Zn_{0.5}Ca_{0.25}Cd_{0.25})CO_3$ уже половина всех атомов цинка замещена поровну кальцием и кадмием, а такой состав уже представляет собой новую минеральную фазу. Четвертый карбонат в своем составе содержит половину атомов кальция, четверть атомов цинка и четверть атомов кадмия — $(Ca_{0.5}Cd_{0.25}Zn_{0.25})CO_3$. И эта минеральная фаза могла бы претендовать на открытие её в качестве нового минерала. К сожалению, вещества для дальнейших исследований физических и кристаллохимических свойств карбонатов для их изучения в качестве новых минеральных фаз очень мало — это тонкие корочки, площадью всего в несколько сотен квадратных микронов. Ряд анализов этих карбонатных фаз показал смешанный фазовый состав, что, по-видимому, связано с несколько большим диаметром зонда, чем размер индивидуальных кристалликов одной фазы. На изображениях поверхности пленок видно, что размеры ромбоэдров карбонатов отличаются: смитсонит представлен большими микрокристаллами (~1 мкм), а кальций-кадмий-цинковые карбонатные фазы крайне малы по размерам (0.3—0.5 мкм). Карбонатная пленка на сфалерите одновременно состоит из микрокристалликов всех четырех выше описанных фаз. Эти карбонаты отличаются ярко-красным цветом катодолюминесции. Как известно, ответственным за оранжевую люминесценцию кальцита является двухвалентный марганец, полоса люминесценции цинк-кадмий содержащих карбонатов, вероятно, сдвигается в красную область.

Флюорит. Выделения флюорита в кварц-кальцитовых жилах рассматриваемой ассоциации имеют такие же небольшие размеры, как и сфалерита. Флюорит образует агрегаты кубических кристаллов фиолетово-синего цвета размером до 5–10 мм. Необычных особенностей в химическом составе флюорита не установлено. При микроскопическом исследовании поверхности граней кристалликов флюорита и сколов обнаружено, что на них присутствуют следы растворения, включения вскрытые при вакуумировании, возле некоторых из них обнаружены характерные выделения битума, сгорающие под зондом. Включения битума во флюорите свидетельствуют об участии в процессе минералообразования нефтяных вод. Среди других особенностей следует отметить микровыделения самородных металлов шести видов: Fe, Ni, Ni_4Fe, Fe_4Ni, (Ni, Zn, Cu), (Ni, Cu, Zn). На других минеральных фазах примазок самородных металлов не наблюдалось.

Последовательность минералообразования в юшкинитовой ассоциации

№ п/п	Минеральные фазы	Стадии минералообразования		
		Вулканогенно-осадочная	Гидротермально-метасоматическая	Гипергенная
1	Хлорит (амезит)	⟷		
2	Патронит VS_2	⟷		
3	Кварц SiO_2		⟷	
4	Битум		⟷	
5	Кальцит $CaCO_3$		⟷	
6	Сфалерит (Zn,Cd)S		⟷	
7	Флюорит CaF_2		⟷	
8	Сульванит Cu_3VS_4		⟷	
9	Барит $BaSO_4$		⟷	
10	Доломит $(Mg,Ca)CO_3$		⟷	
11	Юшкинит		⟷	
12	Fe		⟷	
13	Ni		⟷	
14	Ni_4Fe		⟷	
15	Fe_4Ni		⟷	
16	Ni,Zn,Cu		⟷	
17	Ni,Cu,Zn		⟷	
18	Смитсонит $ZnCO_3$			⟷
19	$(Zn_{0.75}Cd_{0.25})CO_3$			⟷
20	$(Zn_{0..50}Ca_{0.25}Cd_{0.25})CO_3$			⟷
21	$(Ca_{0.50}Cd_{0.25}Zn_{0.25})CO_3$			⟷
22	Ванадиевые охры			⟷
23	Азурит			⟷
24	Малахит			⟷

Сульванит. Выделения сульванита всегда представлены правильными кубическими кристаллами, сростками или их обломками размером от 0.1 до 10 мм. При собственном стально-сером цвете кристаллы сульванита макроскопически кажутся окрашенными в зеленый цвет из-за налета вторичных медных минералов (малахита), голубой цвет (азурита) или желтыми из-за налета ванадиевых охр. Поверхность кристаллов сильно корродирована и замещена вторичными мучнистого вида налетами гипергенных минералов. Химический состав сульванита постоянный: Cu — 51.54; V — 13.78; S — 34.68 мас. %, он легко пересчитывается на стехиометрическую формулу Cu_3VS_4.

Хлорит (амезит). В зальбандах кварц-кальцитовых жил по границам с известняком встречаются скопления мелких (0.3–2.0 мм) темно-серых линзовидных чешуйчатых выделений силиката — хлоритоподобной фазы. По химическому составу (главные компоненты — MgO, Al_2O_3, SiO_2 и, возможно, вода) минерал близок к амезиту. В составе хлоритовой фазы в небольших количестве присутствуют цинк, ванадий, сера. На электронно-микроскопических изображениях видно характерное чешуйчатое слюдоподобное строение индивидов хлорита. Обнаружены сростки хлорита с юшкинитом, а также несколько мелких 30—60 мкм включений в хлорите сульфида ванадия патронита VS_2. Полученные нами новые факты о взаимоотношениях этих минералов позволяют иначе взглянуть на механизм образования юшкинита.

Ранее предполагалась мобилизация магния, алюминия, ванадия, серы из вмещающих осадочных пород (ванадия из нефтяных вод) и гидротермально-метасоматический синтез юшкинита. Сопоставляя полученные факты: 1) срастание юшкинита с хлоритом (амезитом), 2) срастание хлорита (амезита) с патронитом, 3) присутствие в составе хлорита примесей серы и ванадия, 4) присутствие небольшой примеси кремнекислоты в юшкините, — мы предлагаем новую схему реакции природного синтеза юшкинита:

VS_2 (патронит) + хлорит (амезит) → $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg, Al)(OH)_2]$ (юшкинит) + SiO_2.

Присутствие небольших количеств кремнекислоты порядка 1–2 % в микрозондовых анализах юшкинита установлено Y. Moëlo и др. [5]. Интерпретация этого факта вызывала большие трудности. Французские исследователи предположили, что кроме сульфидной и бруситовой компонент в межслоевых пакетах юшкинита могут находиться микроламелли силикатов

или что кремний должен входить в бруситовый пакет. Все становится более понятным, если реализуется предлагаемая здесь схема образования минерала. В таком случае кремнекислота является продуктом реакции и может присутствовать в пакетах юшкинита в виде свободной фазы, как неструктурная примесь.

Юшкинитовая минеральная ассоциация, состоящая из карбонатов, сульфидов, самородных металлов, битума и других фаз, очевидно, свидетельствует о том, что главная гидротермально-метасоматическая стадия минералообразования протекала в восстановительной и щелочной среде. Все минералы парастерезиса могли образоваться в три стадии: вулканогенно-осадочную, гидротермально-метасоматическую и гипергенную. По взаимоотношению минералов можно составить представление (таблица) о последовательности образования минеральных фаз.

Литература

1. *Ковальчук Н. С.* Литологическая и геохимическая характеристика пород серпуховской толщи, вмещающей кварц-кальцитовую жилу с юшкинитом // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информационные материалы 14-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 71—74.

2. *Макеев А. Б.* Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л.: Наука, 1985. 128 с.

3. *Макеев А. Б., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В. и др.* Юшкинит, $V_{1-x}S^{*}n[(Mg,Al)(OH)_2]$ — новый гибридный минерал // Минералогический журнал, Киев, 1984. Т. 6. № 3. С. 91—97.

4. *Макеев А. Б., Павлов Л. П.* Новая кадмиевая разновидность сфалерита // Докл. АН СССР, 1977. Т. 236. № 1. С. 208—211.

5. *Moëlo Y., Rouer O., Cario L. and Cervelle B.* Re-examination of yushkinite: chemical composition, optical properties and interlayer charge transfer // Mineralogical Magazine, 1999. Vol. 63(6). P. 879—889.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Б. А. Мальков[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]Коми госпединститут, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Карская астроблема принадлежит к числу крупнейших импактных структур России, занимая по своим размерам (её диаметр ~60 км) третью позицию. Крупнее её только Попигайская (~100 км) и Пучеж-Катункская (~80 км) астроблемы, входящие вместе с Карской в десятку крупнейших земных астроблем [1]. Карская астроблема заслуживает особого внимания в силу относительной доступности, меньшей изученности и нерешённости ряда петрологических проблем. Пока нет полной ясности относительно генезиса алмазов-тогоритов, содержащихся в её импактитах. Практически не изучен минеральный состав тагамитов. Возраст астроблемы оценён лишь, по данным K-Ar метода, в 60±5 млн лет [1]. Карские "апоугольные" тогориты заметно отличаются по изотопному составу углерода и микроструктурным особенностям от других импактных алмазов: попигайских "апографитовых" якутитов и от бразильских "апошунгитовых" карбонадо, чей генезис в отличие от тогоритов надёжно определён [3]. Для обоснования PT-параметров петрогенеза, минералообразования и рудообразования, обусловленных карским импактным событием, требуется глубокое изучение минерального вещества. Поэтому нами предпринята первая попытка изучения локальными методами микроструктурных и вещественных особенностей породообразующих и акцессорных минералов карских тагамитов и комплекса присутствующих в них ксенолитов. Наибольший интерес в стекловатых тагамитах представляют ксенокристы шокированных зёрен циркона, монацита, сфена, ильменита и рутила со следами их прошлой ударной грануляции и последующей резорбции под действием перегретого выше ликвидуса (до 1700 °C) импактного расплава. Такие тагамиты изучались нами в обнажении зювитов на правом берегу Кары в 300 м южнее устья ручья Тогорея (табл. 1). Многочисленные крутопадающие жилочки фиолетовых и чёрных стекловатых тагамитов мощностью от 1 мм до 10 см секут здесь толщу полого залегающих коричневых зювитов. Жилочки извиваются, причудливо ветвятся и вновь соединяются. В них отсутствует визуально различимый ксеногенный материал. Под электронным микроскопом различимо хаотическое расположение призматических микролитов (~ 1—5 мкм) кордиерита, погружённых в стекловатую основную массу, близкую по химсоставу олигоклаз-андезину. Собственные фенокристы в стекловатых тагамитах отсутствуют. Зато хорошо представлены микроксенокристы различных минералов (размером до 100 мкм), захваченных из разнообразных шокированных осадочных и магматических пород, образующих цоколь Карской астроблемы. Это — уже упомянутые нами циркон, бадделеит, монацит, апатит, сфен, ильменит, рутил, барит и другие минералы, а также микроксенолиты апоугольного графита. Особенно интересна в тагамитах микровкрапленность сульфидов железа, никеля, меди и тонкодисперсного купроаурида, чему посвящена наша специальная публикация [Мальков, Филиппов, 2006, в печати].

Неправильной формы порфировидные зёрна-ксенокристы циркона размером ~20—30 мкм, находящи-

Таблица 1

Химический состав тагамитов, микролитов кордиерита и стекловатого мезостазиса, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	54.54	57.97	53.74	51.70	58.74	55.02	45.98	44.85	46.18	47.11
TiO_2	0.82	0.54	0.72	-	1.04	-	1.97	1.14	0.80	0.77
Al_2O_3	15.55	12.08	10.83	9.05	12.76	11.07	21.66	15.59	18.64	16.26
Fe_2O_3	5.35	3.39	1.84	0.86	3.52	0.57	14.93	15.10	12.67	16.46
FeO	(3.52)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	1.97	1.34	1.86	1.89	1.57	1.51	0.59	0.31	0.25	0.54
MgO	4.12	3.27	0.92	-	2.13	-	12.73	21.97	21.17	21.33
MnO	0.062	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	3.41	4.69	5.49	2.56	4.56	3.61	-	-	-	-
K_2O	1.04	0.92	0.66	-	0.73	0.81	0.67	-	-	-
P_2O_5	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	0.62	-	0.34
П.п.п.	12.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.69	84.09	76.05	66.06	85.04	72.38	99.16	99.86	99.61	102.81
H_2O	5.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO_2	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. 1 — тагамит стекловатый, полный силикатный анализ; 2 — стекловатый мезостазис тагамита (Ф-3), анализ зондом по площади; 3 — стекловатый мезостазис, вмещающий золотину в форме гусеницы (Ф-51); 4 — стекловатый мезостазис, вмещающий ксенолит апоугольного графита (Ф-52); 5 — стекловатый мезостазис, вмещающий микролиты кордиерита (Ф-1); 6 — стекловатый мезостазис, вмещающий рутиловый ксенокрист и микролиты кордиерита (Ф-1); 7 — призматический микролит железистого кордиерита; 8, 9 — микролиты кордиерита призматической (Ф-562) и таблитчатой квадратной (Ф-561) формы; 10 — призматический микролит кордиерита (Ф-401). Анализы 2—10 микрозонд (оператор В. Н. Филиппов). * — Закисное железо, включённое в сумму общего.

еся в стекловатом матриксе, гранулированы и обладают характерной мозаичной структурой. Участки циркона разного состава, наблюдаемые в режиме отражённых электронов, отличаются светлыми и более тёмными тонами. Микроанализ устанавливает в цирконе постоянную изоморфную примесь HfO_2 (до 2.5 мас. %), а в светлых участках минерала зафиксировано нарушение нормальной "цирконовой" стехиометрии, выражающееся в появлении явного молекулярного избытка ZrO_2 при отношении ZrO_2/SiO_2 = = 1.2÷1.3 вместо 1 в норме (табл. 2). Такой избыток связан с диссоциацией циркона при температурах выше 1950 K и частичным новообразованием бадделеита. Полное ударное плавление циркона с превращением его в бадделеит и кремнезём — известное явление, наблюдаемое в тектитах и в импактных стёклах [6, 2]. Так, в стёклах астроблемы Рис, ФРГ, бадделеит установлен вместе с оплавленными зёрнами рутила, магнетита, пирротина и халькопирита [1], т.е. в такой же ассоциации, как и в образцах карских стекловатых тагамитов. Каёмки бадделеита присутствуют и на поверхности кимберлитовых цирконов, где они являются результатом реакций мантийных мегакристов циркона с протокимберлитовой магмой [8]. В нашем случае наблюдается мозаичная структура ксенокристаллов циркона и их частичная резорбция в тагамитовом расплаве. Мозаичность многих минералов, включая и циркон, — хорошо известный феномен, наблюдаемый в шокированных породах цоколя астроблем при быстром спаде пиковых давлений. Мозаичность возникает и в мегакристах мантийных цирконов и бадделеитов при быстрой декомпрессии в поднимающейся с больших глубин к поверхности кимберлитовой магме [8]. В данном случае, цирконы, как и другие минералы с мозаичной структурой, заимствованы перегретым тагамитовым расплавом из шокированных пород мишени. Ксенокристы монацита с мозаичной структурой имеют направильную форму и размеры в 5–10 мкм. Сумма редких земель в них достигает 60 мас. %. Присутствует также ThO_2 в количестве до 0.76 мас. % и примесь чуждого монациту кремнезёма до 6.6 мас. % SiO_2 (табл. 3). Встречаются ксенокристы и обычного апатита в виде неправильных зёрен размером до 40 мкм (табл. 3).

Ксенокристаллы сфена в виде "расползающихся" резорбированных зёрен неправильной формы размером до 30×90 мкм содержат заметную примесь ванадия до 0.7 мас. % V_2O_5 и глинозёма до 1.7 мас. % Al_2O_3 (табл. 4). Тагамитовый стекловатый матрикс, в который погружены ксенокристы сфена, имеет химический состав, отвечающий олигоклаз-андезину № 26-30 с некоторым избытком свободного кремнезёма. Очень эффектно выглядят оплавленные ксенокристы ильменита. Мы наблюдаем монолитные и гранулированные зёрна ильменита неправильной формы размером до 15—30 мкм. В монолитных зёрнах наблюдается структура его фазового распада с выделением доменов рутила, обогащённого ванадием (до

Таблица 2

Химический состав циркона из ксенокристов в тагамитовых жилах, мас.%

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	25.10	25.79	23.49	28.88	25.98	24.99	28.46	32.65	28.55
ZrO_2	61.02	54.79	57.17	59.02	64.47	64.44	62.13	62.98	60.28
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	0.92	-
Fe_2O_3	0.80	1.03	1.09	1.13	0.78	1.23	1.20	1.09	0.75
CaO	-	0.23	-	-	-	-	-	-	0.25
HfO	0.79*	0.57*	0.50*	1.58	1.81	2.13	2.50	1.06	1.41
Сумма	88.08	83.03	82.88	90.61	93.05	92.80	94.29	98.70	91.24

Примечание. 1 — мозаичный циркон-ксенокрист неправильной формы размером 30×60 мкм, его светлый участок с избытком ZrO_2 над SiO_2 (K = 1.19); 2 — тёмный участок того же циркона с нормальной стехиометрией (K = 1.04); 3 — светлый участок того же мозаичного циркона с заметным избытком ZrO_2 над SiO_2 (K = 1.19); 4 — тёмный участок того же циркона с нормальной стехиометрией: K = 1.01; 5, 6 — светлые участки того же зерна с нарушенной стехиометрией: K = 1.23 и K = 1.28; 7 — тёмный участок того же зерна: K = 1.09; 8, 9 — неправильное мозаичное "расползающееся" зерно ксеногенного циркона с тёмными (K = 0.94) и светлыми (K = 1.03) участками, размер зерна 15×30 мкм. Микрозонд. Оператор В. Н. Филиппов.

Таблица 3

Химический состав монацита и апатита из жильных тагамитов, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5
Al_2O_3	2.37	-	-	-	-
SiO_2	6.61	-	-	-	-
P_2O_5	23.62	21.22	23.68	28.96	37.25
CaO	0.41	-	-	-	52.32
Fe_2O_3	0.85	0.88	-	-	0.69
La_2O_3	9.34	11.41	11.87	21.03	-
Ce_2O_3	30.93	31.34	35.40	34.20	-
Pr_2O_3	4.24	2.72	4.12	-	-
Nd_2O_3	13.16	12.17	13.59	5.16	-
Sm_2O_3	1.63	1.10*	-	-	-
ThO_2	0.56*	0.76	0.77*	0.78*	-
SrO	-	-	-		1.04
Сумма	93.72	81.59	89.45	90.13	91.38

Примечание. 1, 2 — монацит, мозаичное зерно неправильной формы 10×6 мкм: его краевая (1) и центральная (2) зоны (образец Ф-27); 3 — монацит, зерно округлой формы диаметром 11 мкм, трещиноватое (образец Ф-52); 4 — монацит, монолитное зерно округлой формы диаметром 5 мкм, локализованное в каверне стекловатого матрикса (образец Ф-54); 5 — апатит, неправильное изометричное зерно поперечником 40 мкм, локализованное в стекле (образец Ф-202). Микрозонд. Оператор В. Н. Филиппов. Следовые содержания компонентов отмечены звёздочкой.

0.9 мас. % V_2O_5) и оксидами железа (до 11.6 мас. % Fe_2O_3). Сам ильменит содержит изоморфную примесь марганца, до 0.7 мас. % MnO (табл. 4). Выделения рутила всегда приурочены к внутренней части зёрен ильменита. В рутиловых доменах изредка встречаются микронные включения самородного медистого золота — купроаурида. Гранулированные зёрна ильменита выглядят иначе и напоминают грозди винограда, где каждая ильменитовая "ягода" содержит внутри себя рутиловую сердцевину. Рутил, как и в предыдущем случае, обогащён ванадием (до 1.2 мас. % V_2O_5) и оксидами железа (до 16 мас. % Fe_2O_3). Промежутки между ильменитовыми "ягодами" в составе грозди заполняет стекловатый тагамитовый матрикс. Микроксенолиты апоугольного графита размером в 10×30 мкм имеют характерную гранулированную ячеистую текстуру. В них присутствуют причудливой формы микронные выделения купроаурида, такого же состава, как у всех других золотин в стекловатом матриксе и в ксенокристаллах рутила и ильменита: 61—65 мас. % Au, 26—32 мас. % Cu, 6—9 мас. % Ag.

Большой интерес представляют каплевидные микронные выделения сульфидов из группы пентландита, купропентландита, халькопирита с варьирующими атомными отношениями никеля, железа, меди и изоморфной примесью кобальта (Мальков, Филиппов, 2006, в печати). Это застывшие ликвационные выделения сульфидных жидкостей, промежуточного между пентландитом и халькопиритом (талнахитом) состава, из перегретого импактного расплава. Такие богатые никелем и медью сульфиды характерны для пирротин-пентландит-халькопиритовых вкрапленных и массивных руд месторождения Садбери, возникших в результате ликвации и докристаллизационной дифференциации перегретого импактного расплава с обособлением тяжёлой сульфидной жидкости в придонной части гигантского импактного кратера [4, 5, 7]. Сульфидные руды такого же типа можно ожидать в придонных частях наиболее мощных пластообразных тагамитовых залежей Карской астроблемы.

Заслуживают особого внимания некоторые общие минеральные, петрографические и петрохимические особенности карских стекловатых тагамитов. И прежде всего необычность их химического состава, отличного от всех известных магматических пород с таким же или близким содержанием кремнезёма (табл. 1). От основных и средних пород они отличаются низким содержанием фемических компонентов: Fe_2O_3 + + MgO < 10 мас. %, а, с другой стороны, характеризуются натровым типом щёлочности с отно-

Таблица 4

Химический состав ильменита, рутила, сфена, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	1.65	2.75	0.83	10.51	2.40	5.79	3.21	28.65	28.98
TiO_2	54.77	55.82	80.97	47.06	71.55	47.91	76.60	38.34	36.92
V_2O_5	-	-	0.93	-	1.23	0.89	0.83	0.67	-
Al_2O_3	-	1.09	-	4.87	2.94	2.76	1.44	0.76	1.68
Fe_2O_3	42.64	36.15	11.57	31.46	16.05	39.90	14.25	0.62	1.18
MnO	0.65	0.71	-	0.97	0.94	1.00	0.47	-	-
CaO	-	-	-	0.20	-	0.41	-	27.89	25.57
MgO	-	3.34	0.84	6.14	2.12	3.08	2.44	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	0.21	0.23	-	-
Сумма	101.33	99.84	94.53	101.20	97.21	101.95	99.48	96.39	93.57

Примечание. 1 — изометричный угловатый гомогенный ильменит-ксенокрист поперечником ~6 мкм; 2 — угловатый ксенокрист ильменита размером 6×13 мкм, претерпевший фазовый распад с выделением доменов рутила; 3 — рутиловый домен внутри того же зерна ильменита; 4 — ильменитовый ксенокрист, лейкоксенизированный и оплавленный, напоминающий гроздь винограда, размером 10×30 мкм; 5 — рутиловая сердцевина ильменитовой "ягоды" в гроздевидном агрегате; 6 — амёбообразный со "щупальцами" ильменит-ксенокрист поперечником 3×6 мкм; 7 — овальный мозаичный и дырчатый "расползающийся" ксенокрист рутила размером 15×25 мкм; 8, 9 — неправильной формы мозаичный ксенокрист сфена размером 40×100 мкм. Микрозонд. Оператор В. Н. Филиппов.

шением Na_2O/K_2O = 3÷8. Быстрая кристаллизация такого расплава приводит к появлению необычного для эндогенных пород парагенезиса кордиерита и среднего плагиоклаза. В тагамитовом стекловатом матриксе, близком по химсоставу олигоклаз-андезину, присутствуют обильные (~30—50 об. %) микролиты железистого кордиерита (секанинаита), который иногда встречается как первичный магматический минерал в очень горячих лавах. Поэтому понятно, что чаще всего он присутствует в тагамитах — продуктах кристаллизации перегретых импактных расплавов. Ранее присутствие кордиерита вместе с микролитами олигоклаз-андезина и гиперстена уже отмечалось в "дацитах" докембрийской астроблемы Янисъярви в Южной Карелии и в стекловатых тагамитах Попигайской астроблемы [1]. Правда, генезис микролитов кордиерита трактуется неоднозначно. Высказано предположение, что в попигайских тагамитах он, как и кислый плагиоклаз, является результатом поздней перекристаллизации их стекловатой основной массы [1]. На дифрактограммах карских тагамитов присутствуют характерные рефлексы секанинаита и вторичного продукта его изменения — прохлорита. Важная геохимическая особенность карских стекловатых и массивных тагамитов заключается в слабой окисленности в них железа, что обусловлено исключительно высокими температурами перегретых импактных расплавов, способствующих восстановлению окисного железа в расплаве до закисного. Очень характерны для стекловатых тагамитов и большие потери при прокаливании, связанные с высоким содержанием в них вторичной воды, обязанной действию постимпактных гидротерм. Изученные нами тагамиты воспроизводят в миниатюре процессы импактного петрогенеза и рудогенеза, характерные для уникального расслоенного базитового комплекса Садбери с его "придонными" залежами пирротин-пентландит-халькопиритовых руд, обогащённых платиноидами, серебром и золотом.

Авторы признательны министру промышленности и энергетики Республики Коми Н. Н. Герасимову за организационное и материальное обеспечение полевых работ на Карской астроблеме.

Литература

1. Геология астроблем / В. Л.Масайтис, А. Н.Данилин, М. С.Мащак и др. Л.: Недра, 1980. 231 с.

2. *Годовиков А. А.* Минералогия. М.: Недра. 1983. 647 с.

3. *Мальков Б. А.* Бразильские карбонадо — самые барофильные и тугоплавкие горные породы на Земле // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. № 4. С. 5—6.

4. *Dietz R. S., McHone J. F.* Noril'sk / Siberian plateau basalts and Bahama hot spot: impact triggered? // Pap. Present. Int. Conf. Large Meteorite Impact and Planet. Evol., Sudbury, Aug. 31 — Sept. 2, 1992. Houston (Tex.), 1992. P. 22.

5. *Jones A. P.* Meteorite impacts as triggers to Large Igneous Provinces // Elements, 2005. Vol. 1, No 5, pp. 277—281.

6. *Heaman L. M., LeCheminant A. N.* Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO2) // Chemical Geology. 1993. V. 110. P. 95—126.

7. *Mungall J. E., Ames D. E., Hanley J. J.* Geochemical evidence from the Sudbury structure for crustal redistribution by large bolide impacts // Nature, 2004. Vol. 429, pp. 546—548.

8. *Scharer U., Corfu F., Demaiffe D.* U-Pb and Lu-Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite: constraints on the subcontinental mantle // Chemical Geology, 1997. Vol. 143. P. 1—16.

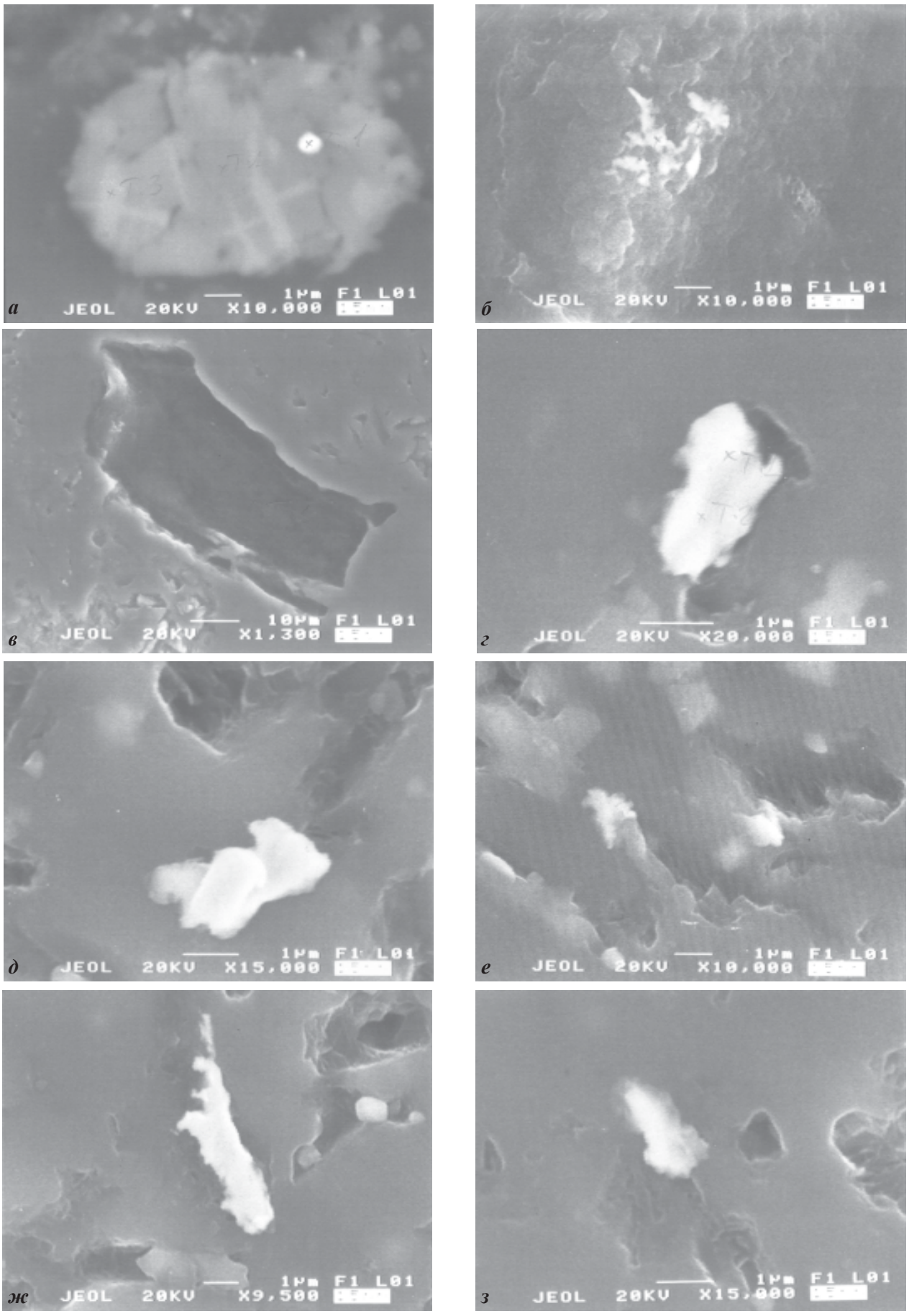
КУПРОАУРИД В ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТАХ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Б. А. Мальков[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]Коми госпединститут, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В жильных тагамитах Карской астроблемы, прорывающих толщу коричневых зювитов в береговом обнажении на правом берегу р. Кары, южнее устья ручья Тогорея [6], под электронным микроскопом наблюдаются многочисленные микронные выделения серебристого купроаурида, содержащего 61—65 мас. % Au, 26—32 мас. % Cu и 6—9 мас. % Ag (табл. 1). Большая часть микроскопических золотин неправильной изометричной иногда жилообразной формы находится в стекловатом матриксе тагамитов, отвечающем составу среднего плагиоклаза (рис. 1, г-к). Меньшая часть золотин приурочена к ксенолитам и ксенокристам вмещающих пород. Обращает на себя внимание выдержанный, почти постоянный, состав золотин. Представляют особый интерес микронные изометричные включения купроаурида в рутиловых доменах претерпевших фазовый распад ксенокристаллов ильменита (рис. 1, а) и семейство неправильных микронных включений купроаурида в ксенолитах апоугольного графита (рис. 1, б, в).

Генезис купроауридной минерализации в жильных тагамитах не связан с эндогенными процессами, а инициирован импактными событиями, когда источником рудного вещества оказалось расплавленное коровое вещество пайхойской мишени и астероида-импактора. В перегретом выше ликвидуса до ~1700 °С импактном расплаве происходило ликвационное обособление сульфидных и золото-медных расплавов, их гравитационная аккумуляция и одновременное осаждение тугоплавких ксенокристов циркона, бадделеита, тогорита, сфена, ильменита, рутила [6]. Инъекция импактного расплава в вертикальные и пологие трещины ещё горячих зювитов завершилась его быстрой кристаллизацией, так что в стекловатых тагамитах сохранились оплавленные ксенокристы тугоплавких минералов: циркона, сфена, ильменита, рутила. Кристаллизация капель сульфидного расплава привела к образованию в тагамитах микровкрапленности купропентландита и халькопирита (талнахита) [6]. Генезис купроауридной минерализации в тагамитах до конца не ясен. Но медь и золото, без сомнения, были заимствованы перегретым импактным расплавом из пород пайхойской мишени, а купроауридная ликвационная эмульсия могла проникать внутрь захваченных им (расплавом) ксенолитов и ксенокристов. Автометасоматическая переработка жильных тагамитов привела к появлению комплекса вторичных минералов и, возможно, к переотложению рудного вещества. Циркуляция рудных растворов, связанных генетически с импактным разогревом корового вещества мишени, могла быть очень эффективной около 1 млн лет. Такие оценки сделаны при изучении гидротермальных процессов в импактитах астроблемы Шарлевуа в Канаде [10], имеющей почти такой же (~54 км) диаметр, как и Карская астроблема (~60 км).

Мы не находим в минералогических справочниках [7, 8] близких аналогов карскому купроауриду в других месторождениях. Так, палладистый купроаурид из Талнахского месторождения обогащён платиноидами и имеет состав (в %): Au ~ 62; Cu ~ 25; Pd ~ 8 %; Rh ~ 2.5; Pt ~ 2; Ag ~ 0.7; Bi ~ 0.6 [2]. Напротив, карский серебристый купроаурид не содержит ощутимого количества платиноидов, но зато имеет повышенную примесь серебра до 6-9 мас. % Ag (табл. 1). Такие составы более характерны для коровых месторождений, например, для купроаурида из месторождения Карабаш в Челябинской области (в %): Au ~ 74.33; Cu ~ 20.39; Ag~ 4.49; H.o.~ 0.26; Сумма ~99.47 [8]. Различия в составе примесей купроаурида из разных коренных месторождений обусловлены, в первую очередь, мантийной или коровой природой источника рудного вещества. Карский “магматогенный” и карабашский гидротермальный купроаурид связаны несомненно с коровыми источниками. Норильские и талнахские месторождения медно-сульфидных и платинометалльных руд имеют мантийный эндогенно-плюмовый источник [4], связанный с крупным тектоно-магматическим событием 250 млн лет назад. Источником рудного вещества для них были обогащённые платиноидами силикатно-сульфидные расплавы — продукты дифференциации мантийной магмы в промежуточных очагах. В изученном нами случае породы пайхойской мишени, как и сам Карский астероид-импактор, были источниками золота, меди, серебра, никеля, кобальта и ряда других “метеоритных” и “неметеоритных” элементов. Существует определённое геохимическое сходство миниатюрных карских золоторудных и сульфидных проявлений и уникальных медно-никелевых сульфидных руд комплекса Садбери, импактное происхождение которого после долгих дебатов, тянувшихся с 1972 года [9], наконец-то, признано геологическим сообществом. Источником рудного вещества в месторождении Садбери служила полностью расплавленная астероидным импактом земная кора и частично вещество самого астероида-импактора [5, 9]. Геохимических признаков участия в формировании комплекса Садбери мантийного вещества не обнаружено [5]. Перегретые выше ликвидуса коровые импактные расплавы подверглись ликвационной и кристаллизационно-гравитационной дифференциации, в результате чего сформировались уникальные по масштабам богатые платиноидами сульфидные пирротин-халькопирит-пентландитовые залежи в основании мощного (до 3 км) расслоенного базитового комплекса Садбери. Здесь же в массивных сульфидных рудах кроме платины присутствует примесь серебра и золота, которые в



Микровключения купроаурида в ксенокристах, ксенолитах и в стекловатом матриксе жильных тагамитов.
а — "микронник" купроаурида в рутиловом домене ильменитового ксенокриста; б, в — семейство золотин в ксенолите апоугольного графита; г—з — "микронники" купроаурида разнообразной формы, включённые в стекловатый матрикс тагамита

заметных количествах (десятки т) извлекаются из них попутно вместе с колоссальным количеством никеля и меди (сотни тыс. т) [2, 3]. Концентрация платиноидов в массивных сульфидных рудах импактного месторождения Садбери сравнима с наблюдаемой в аналогичных рудах эндогенных месторождений Норильска и Талнаха. Поэтому комплекс Садбери остаётся главным продуцентом платиноидов в Канаде. На руднике "Виктор" на глубине около 3 км при разведочном бурении были встречены пентландит-халькопиритовые руды мощностью более 4 м, содержащие до 100 г/т МПГ, очень похожие на руды месторождений Талнах и Октябрьское [3]. Диц оказался прав, когда впервые в 1972 году предположил импактное происхождение структуры Садбери. Но космогенное, по его мнению, происхождение рудного вещества в её уникальных месторождениях осталось не доказанным [9]. Основным источником меди, никеля и платиноидов комплекса Садбери, как показали геохимические исследования [5], было всё-таки расплавленное при импакте вещество коры. Огромная (~3—6 км) первоначальная мощность линзы перегретого выше ликвидуса импактного расплава способствовала полному отделению и придонной аккумуляции "тяжёлого" сульфидного ликвата, обогащённого никелем, медью, платиноидами, золотом и серебром. В миниатюрных жилах карских стекловатых тагамитов мы наблюдаем только начальные стадии зарождения рудных сульфидных и золото-медных ликватов, прерванные и не получившие развития из-за быстрой кристаллизации расплава. Практический интерес на купроауридное оруденение в Карской астроблеме могут, вероятно, представлять приподошвенные зоны самых мощных долго остывавших линзообразных тел массивных тагамитов, изучение которых нами будет продолжено.

Литература

1. Геология астроблем / В. Л.Масайтис, А. Н. Данилин, М. С. Мащак и др. Л.: Недра, 1980. 231 с.

2. *Годовиков А. А.* Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.

3. *Додин Д. А.* Мировой минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов // Платина России. Т. V. М.: Геоинформмарк, 2004. С. 38—63.

4. *Додин Д. А., Дюжиков О. А.* Крупные и уникальные платиносодержащие месторождения вулканогенно-плутоногенных комплексов: геодинамика, металлогения, модели формирования // Платина России. Т. V1. М.: Геоинформмарк, 2005. С. 150—165.

5. *Лайтфут П. С., Зотов И. А.* Геология и геохимия магматического комплекса Садбери (Онтарио, Канада) и генезис сульфидно-никелевой минерализации, связанной с импактным расплавом // Геология рудных месторождений, 2005. Т. 47, № 5. С. 387—420.

6. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Циркон и монацит в жильных импактитах Карской астроблемы / Теория, история, философия и практика минералогии: 4-ый Международный минералогический семинар. Сыктывкар, 2006.

7. Минералы: справочник. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 618 с.

8. Справочник-определитель рудных минералов в отражённом свете / Т. Н. Чвилёва, М. С. Безсмертная, Э. М. Спиридонов и др. М.: Недра, 1988. 504 с.

9. *Dietz R. S.* Sudbury astrobleme splash emplacement sublayer and possible cosmogenic ores. Spec. pap. Geol. Assoc. Canada, Toronto, 1972, No 10, pp. 29—40.

10. *Trepmann C. A., Gotte T., Spray J. G.* Impact-related Ca-metasomatism in crystalline target-rocks from the Charlevoix structure, Quebec, Canada // The Canadian Mineralogist 2005. Vol. 43, part 2, pp. 553—567.

СУЛЬФИДЫ НИКЕЛЯ И МЕДИ В ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТАХ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Б. А. Мальков[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]Коми госпединститут, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В Карской астроблеме тагамиты встречаются значительно реже зювитов. На их долю, по оценке В. Л. Масайтиса с коллегами [3], приходится не более 3—5 % общего объёма карских импактитов. Наиболее значительные выходы тагамитов, интрудирующих вмещающие зювиты, известны и описаны близ устья р. Кары в северной части Карской астроблемы в районе м. Полковник и в её юго-восточной части в бассейне реки Анароги. В первом случае, тагамиты слагают пластообразные и неправильной формы тела мощностью до 10—12 м и протяженностью до 100 м, залегающие в приподошвенной части зювитов, реже крутопадающие дайкообразные и жилообразные тела мощностью до 1—2 м; во втором случае, они образуют пологолежащие линзообразные тела мощностью 1—20 м и протяжённостью до 100 м [3]. Мы обнаружили ещё один район распространения жильных тагамитов в южной части астроблемы в долине реки Кары, в 300 м южнее устья ручья Тогорея. Здесь в правобережном обрыве р. Кары, сложенном толщей пологозалегающих зювитов, присутствует серия маломощных (1—10 см) крутопадающих жилообразных тел стекловатых тагамитов своеобразного петрографического состава, содержащих уникальный по разнообразию комплекс ксеногенных рудных (сфен, ильменит, рутил) и редкометалльных (циркон, бадделе-

ит, монацит) минералов. Помимо них в тагамитах под электронным микроскопом обнаружена микровкрапленность купроаурида, позволяющая предполагать его генетическую связь с тагамитами [9]. Такой вывод сделан на том основании, что золотины микронного размера и самой разнообразной формы встречаются не только в стекловатом тагамитовом матриксе, но и внутри ксенокристаллов ильменита и в микроксенолитах апоугольного графита. Купроаурид обнаруживает во всех случаях выдержанный состав золотин (% мас.): Au ~61-65, Cu ~26-32, Ag ~6-9 [9]. Наибольший, с нашей точки зрения, интерес представляет обнаруженная под электронным микроскопом микровкрапленность разнообразных сульфидов железа, меди, никеля, кобальта, позволяющая предполагать их ликвационное происхождение из перегретых импактных расплавов. Источником рудного вещества служили горные породы пайхойской мишени и самого Карского астероида-импактора. В тагамитах присутствуют две контрастные разновидности сульфидных фаз: "пентландитовая" и "халькопиритовая". Первая — равно богатая никелем, железом и в меньшей степени медью, вторая — очень богатая медью и железом при следовых содержаниях никеля. В первой фазе одновременно и примерно в равных весовых количествах содержатся Ni, Fe, очень характерна и существенна примесь Cu и следы Co. Отношение Fe/Ni в ней такое же, как в пентландите, а повышенное (до 1—8 мас. %) содержание Cu очень напоминает медистые пентландиты — купропентландиты, содержащие до 7.0 мас. % Cu [12]. Последние, в частности, установлены в сплошных талнахит-кубанитовых и моикухит-кубанитовых рудах Талнахского месторождения, где замещают зёрна железистого пентландита. Медистые пентландиты-узники известны также в алмазах из кимберлитов Накынского поля в Якутии [11]. Вторая сульфидная фаза близка минералам семейства халькопирита и его кубическим разновидностям: талнахиту и путораниту [2, 17], хотя весовые содержания никеля в ней заметно ниже, чем в последних (табл. 1). Эти различия и вариации состава сульфидных фаз вполне ожидаемы, если иметь ввиду, что ликвационные обособления в тагамитовом расплаве были представлены в начале, скорее всего, моносульфидными фазами каких-то промежуточных составов. При кристаллизации сегрегаций сульфидного расплава полного их разделения на пентландит и халькопирит-талнахит-путоранит не происходило. Микронный размер сульфидных глобул и зёрен, к сожалению, не позволяет однозначно диагностировать их видовую минеральную принадлежность. Возможно, позднемагматический или постмагматический генезис имеет какая-то часть халькопирита с повышенным (до 4.5 мас. %) содержанием свинца и следовыми содержаниями золота (табл. 1). Носителем свинца могут быть микронные включения шадлунита или галенита, известные, например, как поздние минералы норильских пентландит-кубанит-талнахитовых руд.

В ассоциации с халькопиритом в карских тагамитах обнаружены изометричные микровключения сульфоарсенида железа и никеля с содержаниями до 14—15 мас. % Fe, до 17—19 мас. % Ni и до 4 мас. % Co. Примесь меди (5,0 — 5,5 мас. %) и какая-то небольшая часть железа, вероятно, обязаны присутствию окружающего халькопирита, прилежащего к зерну данного арсенида (таблица). Известно, что богатые никелем арсениды группы никелина и маухерита встречаются в медно-никелевых месторождениях Садбери в ассоциации с пирротином, халькопиритом, пентландитом и другими минералами [10], по отношению к которым арсениды оказываются поздними магматическими или гидротермальными минералами.

Понятно, что сульфидная ликвационная минерализация в тагамитах имеет возраст самих тагамитов. Чуть моложе постимпактная гидротермальная сульфидная минерализация, представленная халькопиритом и галенитом. Абсолютный возраст тагамитов, определённый K-Ar, методом составляет 60±5 млн лет [3]. Это значит, что кроме сульфидной минерализации, связанной на Пай-Хое с дифференцированными диабазами позднедевонского возраста, можно ожидать и аналогичную более молодую ремобилизованную при импакте из пород пайхойской мишени медно-никелевую минерализацию (палеогенового возраста), связанную с расплавными импактитами Карской астроблемы. Лучшей и хорошо изученной моделью формирования крупных месторождений медно-никелевых сульфидных руд ликвационного происхождения из перегретых импактных расплавов, сформировавшихся из корового вещества при гигантском импакте 1850 млн лет назад, служит месторождение Садбери в Канаде [16]. Здесь громадные залежи массивных пирротин-пентландит-халькопиритовых руд залегают в подошве расслоенного "базитового плутона" Садбери. Эти руды в середине прошлого века давали по 125 тыс. т Ni, 150 тыс. т Cu, 78 т Ag, около 8 т платиноидов, 2.5 т Au в год [4]. Примерно такие же объёмы добычи сохраняются там и сегодня [6]. Неоднократно высказывались предположения о такой же импактной или триггерной природе Норильских траппов и связанного с ними уникального медно-никелевого сульфидного оруденения [14, 15]. Российские геологи, однако, полностью исключают такой сценарий и придерживаются эндогенно-плюмовой модели формирования рудоносных базитовых и связанных с ними самостоятельных силикатно-сульфидных интрузий норильских месторождений [5, 6, 7]. Напомним, что мощность уникальных массивных сульфидных рудных тел на месторождении Талнах достигала когда-то 40 м, сейчас не более 15 м [7]. И они сложены преимущественно (на 60—70 %) халькопиритом или талнахитом.

Напомним, что импактный генезис рудоносного "расслоенного базитового плутона" Садбери был признан геологическим сообществом не сразу и потребовал долгого, почти тридцатилетнего, обоснования с момента появления "крамольной" импактной идеи, высказанной Дитцем в 1972 году. Понятно, что в Карской астроблеме, учитывая небольшие объёмы тага-

Химический состав сульфидов в жильных тагамитах Карской астроблемы, % мас

Анализ	Образец	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	As	S	Сумма
1	Ф-532	19.68	4.40	31.26	1.77	-	-	2.97	39.91	99.99
2	Ф-531	21.83	2.48	32.07	1.16	-	-	-	42.45	99.99
3	Ф-131	23.98	0.77	27.03	8.34	-	-	-	39.88	100.0
4	Ф-132	25.30	1.38	21.16	15.95	-	-	-	36.22	100.0
5	Талнах	41.2	-	17.7	7.0	-	-	-	33.3	99.2
6	Б-43	37.63	0.47	21.46	3.64	-	-	-	35.45	98.65
7	Б-16	32.23	0.56	27.92	0.99	-	-	-	36.47	98.17
8	Садбери	30.25	0.85	34.23	-	-	-	-	33.42	99.42
9	Норильск	33.4	1.3	32.6	-	-	-	-	33.5	100.8
10	Теорет.	32.6	-	34.2	-	-	-	-	33.2	100.0
11	Ф-501	14.89	3.96	17.39	5.51	-	-	37.04	21.22	100.0
12	Ф-503	14.04	3.81	18.75	4.99	-	-	37.44	21.00	100.0
13	Ф-421	38.33	0.31*	-	35.50	-	-	-	25.67	99.82
14	Ф-412	29.75	0.11*	0.24	34.99	0.32*	-	-	34.56	99.97
15	Ф-413	31.07	0.21*	0.20*	35.72	-	-	-	32.85	100.0
16	Ф-411	28.18	0.32*	-	32.41	4.49	-	-	34.34	99.74
17	Талнах	29.10	-	0.75	37.15	-	-	-	33.31	100.31
18	Талнах	29.8	-	0.7	36.8	-	-	-	34.0	101.3
19	Талнах	30.00	-	1.57	33.80	-	2.24	-	30.80	98.41
20	Талнах	32.13	-	1.70	32.44	-	-	-	33.32	99.58
21	Ф-541	30.30	-	-	36.00	-	-	-	33.72	100.2
22	Ф-511	31.68	-	-	37.02	-	-	-	31.29	99.99
23	Ф-512	32.14	-	-	35.47	-	-	-	32.42	100.03
24	Ф-502	31.09	-	-	34.09	-	-	-	34.80	99.98
25	Ф-504	30.02	-	-	34.54	-	-	-	35.41	99.97
26	Теорет.	30.52	-	-	34.56	-	-	-	34.92	100.0

Примечание. 1—2 — пентландитовая глобула диаметром 2 мкм с примесью Cu, Co, As; 3—4 — купропентландитовая глобула диаметром ~1—2 мкм, зональная по содержанию Cu, анализ в двух соседних точках; 5 — медистый пентландит (купропентландит) из сульфидных руд Талнахского месторождения [12]; 6 — медистый пентландит-узник алмаза из кимберлитовой трубки Ботуобинская [11]; 7 — пентландит- узник алмаза из кимберлитовой трубки Ботуобинская [11]; 8 — пентландит из сульфидных руд месторождения Садбери, в сумму включены неопределённые элементы 0.67 % [10]; 9 — пентландит из месторождений Норильской группы [12]; 10 — пентландит, теоретический состав [10]; 11—12 — глобула (меньше 1 мкм) сульфоарсенида никеля и железа с добавкой Co, Cu; 13—15 — халькопиритовое или талнахитовое обособление (“рог изобилия”) размером 4´6 мкм с небольшими содержаниями Ni и Co в стекловатом тагамите; 16 — халькопирит с микровключением галенита <1 мкм и следовыми содержаниями золота; 17 — талнахит из Талнахского рудника, среднее из 5 микрозондовых анализов [17]; 18 — талнахит из сульфидных руд Талнахского месторождения [12]; 19 — талнахит из руд Талнахского месторождения [1]; 20 — никелистый путоранит из сульфидных руд Талнахского месторождения [12]; 21 — халькопиритовая глобула диаметром 1.5 мкм в стеклофазе; 22—23 — идеальный по составу халькопирит из полуглобулы диаметром 1 мкм; 24—25 — халькопирит из самого центра облакообразного выделения возле микроглобулы сульфоарсенида никеля и железа; 26 — халькопирит, теоретический состав [10]. Анализы: 1—4, 11—16, 21—25 — выполнены на микрозонде (оператор В. Н. Филиппов). Соответствующие им образцы отобраны из жильных тагамитов на р. Кара, южнее устья ручья Тогорея. * Следовые содержания элементов.

митов, ожидать крупных масштабов ликвационной медно-никелевой минерализации не приходится. Но вполне очевидное генетическое сходство позволяет прогнозировать в импактитах других, уже известных и предполагаемых, гигантских астроблем и криптоастроблем существование крупных сульфидных медно-никелевых месторождений аналогичного немантийного генезиса. Правда, при этом, в первую очередь, следует учитывать размеры реальных или предполагаемых импактных структур. Так, первоначальный диаметр рудоносной астроблемы Садбери ~250 км [16] примерно в четыре раза превосходит её нынешний (не более 60 км), как и диаметр практически безрудной Карской астроблемы (~60 км). И хотя качественно ликвационные процессы в импактных (тагамитовых) расплавах всех астроблем протекают одинаково, масштабы платиноидно-медно-никелевого сульфидного оруденения всегда пропорциональны,

в первую очередь, масштабам импактного события. Понятно, что гигантские импактные структуры типа Садбери характерны в основном для раннего докембрия и в большинстве случаев бывают настолько сильно эродированы, что их диагностика сложна и не всегда возможна. Сама структура Садбери сегодня имеет форму эллипса длиной около 60 км при поперечнике ~27 км, то есть астроблема была не только эродирована, но и сильно дислоцирована. И если расслоенный плутон Садбери имеет доказанное импактное происхождение, то становится вероятным, что и некоторые другие докембрийские гигантские расслоенные плутоны с платиноидно-медно-никелевым сульфидным оруденением могут в принципе иметь импактное или триггерное происхождение.

Что касается генезиса уникальной Норильско-Талнахской группы месторождений, то больше всего поражает её компактность: между Норильским и Талнахским месторождениями расстояние не более 60 км при уникальной рудонасыщенности интрузий сульфидным платиноидно-медно-никелевым веществом. Такая компактность связывается геологами с проявлением горячего мантийного плюма, проплавившего вещество очень мощной в данном районе земной коры. Горячие сульфидно-силикатные расплавы поступали на уровни сульфатно-карбонатных и угленосных пород платформенного чехла. Именно высокие температуры расплава и в определённой степени реакции сульфуризации привели к длительному ликвидусному состоянию рудообразующей системы в восстановительных условиях [7]. Сравнение двух уникальных рудных гигантов импактного (Садбери) и эндогенного (Норильско-Талнахского) показывает, что процессы рудогенеза могут быть конвергентными, если исходные объёмы горячих эндогенных или перегретых выше ликвидуса импактных расплавов очень велики. Это благоприятствует ликвации (отделению) сульфидных жидкостей и их локализации в придонных частях магматических камер и самостоятельному внедрению сульфидно-силикатных магм во вмещающие породы осадочного чехла или кристаллического фундамента. Гигантские импакты при тотальном плавлении вещества земной коры генерируют очень большие объёмы перегретых выше ликвидуса (примерно до 1700 ?C) расплавов, обогащённых разнообразными “коровыми” рудными компонентами, включая Fe, Cu, Ni, Co, Au, Ag, платиноиды, а также As и S. Именно перегретость импактных расплавов при их коровой сульфуризации способствуют полной ликвации и гравитационной аккумуляции в приподошвенных частях тагамитовых линз тяжёлых сульфидных ликватов, обогащённых платиноидами, медью, никелем, кобальтом. Карская астроблема и её тагамиты представляют типичный миниатюрный объект для изучения процессов рудогенеза, обусловленных ликвацией.

Авторы благодарят министра промышленности и энергетики Республики Коми Н. Н. Герасимова за всестороннюю помощь в организации и проведении полевых работ на Карской астроблеме.

Литература

1. *Будько И. А., Кулагов Э. А.* Природный кубический халькопирит // ДАН СССР, 1963. Т.152, № 2. С. 408—410.

2. *Будько И. А., Кулагов Э. А.* Новый минерал талнахит — кубическая разновидность халькопирита // ЗВМО, 1968. ч. 97, вып. 1, с. 63.

3. Геология астроблем / В. Л. Масайтис, А. Н. Данилин, М. С. Мащак и др. Л.: Недра, 1980. 231 с.

4. *Годовиков А. А.* Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.

5. *Додин Д. А.* Мировой минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов // Платина России. Т.V. М.: Геоинформмарк, 2004. С. 38—63.

6. *Додин Д. А., Дюжиков О. А.* Крупные и уникальные платиносодержащие месторождения вулканогенно-плутоногенных комплексов: геодинамика, металлогения, модели формирования // Платина России. Т. VI. М.: Геоинформмарк, 2005. С. 150—165.

7. *Додин Д. А., Додина Т. С., Дюжиков О. А.* Норильско-Талнахский рудный гигант // Платина России. Т. V. М.: Геоинформмарк, 2004. С. 77—103.

8. *Колонин Г. Р., Синякова Е. Ф.* Высокотемпературные сульфидные твёрдые растворы как промежуточные коллекторы накопления платиноидов в природных и технологических процессах // Платина России. Т. VI. М.: Геоинформмарк, 2005. С. 180—187.

9. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Купроаурид в жильных тагамитах Карской астроблемы. В настоящем сборнике.

10. Минералы: справочник. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 618 с.

11. *Митюхин С. И., Специус З. В.* Включения в алмазах из кимберлитовой трубки Ботуобинская // Геология и геофизика, 2005. Т. 46, № 12. С. 1246—1258.

12. Справочник — определитель рудных минералов в отражённом свете. М.: Недра, 1988. 504 с.

13. *Cabri L. J., Hall S. R.* Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite // Amer. Mineralogist, 1972. Vol. 57. Nos. 5-6, pp. 689—708.

14. *Dietz R. S., McHone J. F.* Noril’sk / Siberian plateau basalts and Bahama hot spot: impact triggered? // Pap. Present. Int. Conf. Large Meteorite Impact and Planet. Evol., Sudbury Aug. 31 — Sept. 2, 1992. Houston (Tex.), 1992. P. 22.

15. *Jones A. P.* Meteorite impacts as triggers to Large Igneous Provinces // Elements, 2005. Vol. 1. No. 5, pp. 277—281.

16. *Mungall J. E., Ames D. E., Hanley J. J.* Geochemical evidence from the Sudbury structure for crustal redistribution by large bolide impacts // Nature, 2004. Vol. 429, pp. 546—548.

17. Talnakhite // Amer. Mineralogist, 1971. Vol. 56. Nos. 11-12. P. 2159.

МЕТАМОРФОГЕННЫЙ ИЛЬМЕНИТ И ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ РОССЫПЕЙ

Л. В. Махлаев, И. И. Голубева
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Lev@geo.komisc.ru

Вплоть до средины XX века минералоги полагали, что ильменит бывает только магматогенным. В большинстве справочников того времени утверждалось, что он принадлежит наряду с алмазом и хромитом к трем минералам, представленным только в магматических породах. Однако в шестидесятые годы почти одновременно в разных регионах были обнаружены и описаны метаморфические породы с несомненно аутигенным ильменитом. И. В. Бельков обосновал в 1963 г. метаморфическую природу ильменита в кианитовых сланцах Кольского п-ова, через год метаморфогенный ильменит был описан на Тимане О. С. Кочетковым. Тогда же метаморфогенный ильменит был установлен в докембрийских сланцах Таймыра Н. И. Коробовой [1]. В конце 60-х годов глиноземистые сланцы с аутигенным ильменитом были описаны в докембрии Северного Забайкалья, Енисейского Кряжа, Полярного Урала, Мексики.

Таймырская находка представляет в этом ряду особый интерес. Во-первых, она имеет достаточно долгую и запутанную историю, а во-вторых, Н. И. Коробова оказалась единственным исследователем, который в первой же публикации вышел за региональные рамки, акцентировав внимание на разрушении мифа об исключительной магматогенности ильменита, особо подчеркнув приуроченность его в метаморфических комплексах именно к метапелитам. Ею было определено также положение ильменита в прогрессивной зональности метаосадочных толщ [2].

Ильменит развит на Таймыре в серицит-хлорит-биотитовых филлитах зеленосланцевой фации и гранат-ставролитовых двуслюдяных сланцах эпидот-амфиболитовой фации. В филлитах он образует тонкие (около 0.1 мм) чешуйчатые порфиробласты диаметром до 5 мм с хорошо выраженным металлическим блеском. В кристаллических сланцах его обособления крупнее — до 1.5—2.0 см в поперечнике при толщине до 2 мм. Блеск у них более тусклый, металловидный. Ильменит в этих породах содержит нередко пойкилобластовые включения кварца, а также образует закономерные срастания с альбитом, хлоритом, биотитом. Такой ильменит настолько хорошо виден визуально, что не заметить его невозможно. Он и был отмечен всеми исследователями таймырских метаморфитов, но упорно принимался ими за другие минералы. О. О. Баклунд и М. Г. Равич назвали блестящий пластинчатый ильменит железной слюдкой, описав в обнажениях Таймырской губы несуществующие там “гематитовые” филлиты. Эта ошибка разделялась и авторами изданных в 50-е годы миллионных листов Таймырской серии, в том числе и Л. В. Махлаевым. Тусклый ильменит гранат-ставролитовых сланцев бассейна р. Ленивой был описан М. С. Тильманом как марганцовистый хлоритоид — оттрелит. Известный петрограф А. М. Даминова определила пластинчатый ильменит в обнажениях р. Коломейцева на Центральном Таймыре как “биотит, прорастающий по спайности гематитом”

Н. И. Коробова, переопределившая “железную слюдку” в ильменит, исходила из цвета черты этого минерала и отсутствия ржавых потеков на содержащих его сланцах. Последовавшие рентгеноструктурные исследования показали, что “гематит”, “оттрелит” и “оруденелый биотит” таймырских метаморфитов являются, в действительности, ильменитом. Это подтверждено и химически: все эти обособления сложены TiO_2 (47—48 %) и FeO (39—42 %) с примесью MnO (до 0.5 %) и MgO (до 1 %).

Установление развития в природе метаморфогенного ильменита приводит к важным практическим выводам. Главным рудообразующим минералом титана является ильменит, и это единственный рудный минерал, добываемый в промышленных масштабах только из россыпных месторождений. Когда ильменит считался исключительно магматогенным, главным его источником в россыпях рассматривались базитовые магматиты. В их составе ведущую роль играют темноцветные силикаты, которых там на порядок больше, чем ильменита. В то же время их плотность (3.5—4.0) мало уступает плотности последнего (4.6—4.8), что препятствует отделению ильменита и накоплению его в россыпях. Необходимо предварительное химическое выветривание базитов с разложением оливина и пироксена. На этих посылках основывается принятая у нас концепция Момджи-Малышева, согласно которой в России невозможно формирование современных титановых россыпей, поскольку у нас нет зон тропического климата, а вне условий латеритного выветривания темноцветные силикаты не разлагаются.

Однако давно известно, что в россыпях ильменит всегда ассоциируется с минералами метапелитовых ассоциаций — гранатом, ставролитом, дистеном. Пространственно титановые россыпи также тяготеют к метаморфическим поясам с высоким содержанием метапелитов. В извлекаемых из них ильменитовых концентратах обычно отмечается существенная примесь кварца, образующего в ильмените пойкилобластовые включениями. Основываясь на этом, мы предположили, что источником последнего в промышленных россыпях являются не магматиты, а метапелиты [3]. Впоследствии эта идея была обстоятель-

но обоснована в 1982 г. в специальной монографии В. А. Калюжного [4]. За счет метапелитовых источников сформировано крупнейшее месторождение титана в России — Ярегская лейкоксеновая россыпь. Тем не менее, специалисты по рудам титана продолжают утверждать, что источником россыпного ильменита являются базиты [5], а потому по указанным выше причинам современных титановых россыпей в России быть не может. Однако для формирования последних за счет метапелитов тропики не требуются. Поскольку основной объем этих пород сложен легкими минералами — кварцем, альбитом, слюдами, гравитационное отделение от них ильменита идет уже при перемыве продуктов физического выветривания. Именно потому титановые россыпи могут формироваться даже на побережьях Арктических морей, если на прилегающих территориях развиты титанистые метапелиты. Так, содержание ильменита в опробованных нами пляжных песках Таймырской губы оказалось около 300 кг/т. Исходя из площади развития ильменитсодержащих сланцев на Таймыре и минимального содержания в них ильменита (2 %), денудация каждого метра с поверхности таймырского складчатого пояса должна выносить в Карское море более 300 млн т этого минерала. Богатые концентрации ильменита можно ожидать и в терригенных осадках Чешской губы, омывающей северное окончание Тимана, а также в осадках Белого моря вблизи Кольского полуострова.

Литература

1. *Коробова Н. И.* Ильменитсодержащие метаморфические сланцы Таймыра // ДАН СССР. 1965, т. 162, № 1. С. 183—185.

2. *Коробова Н. И.* Эволюция титановых минералов при прогрессивном метаморфизме на примере ильменитсодержащих сланцев Таймыра // Тр. СНИИГГиМС, вып. 257. Новосибирск, 1977. С. 81—86.

3. *Махлаев Л. В., Коробова Н. И.* Об источнике ильменита в россыпных месторождениях // Геология и геофизика. 1972, № 11. С. 41—50.

4. *Калюжный В. А.* Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций. М.: Наука, 1982. 263 с.

5. *Шило Н. А.* Учение о россыпях. М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. 632 с.

ТИПОХИМИЗМ МИНЕРАЛОВ ДАЙКОВЫХ ТЕЛ КИМБЕРЛИТ-ПИКРИТОВОГО СОСТАВА В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ КОРЕННОЙ АЛМАЗОНОСНОСТИ ВОСТОЧНОГО ПРИСАЯНЬЯ

Ю. А. Минаева, К. Н. Егоров
Институт Земной коры СО РАН, Иркутск

Первые достоверные сведения о кимберлитовом магматизме в виде дайкового комплекса и единичных трубочных тел юго-западной части Сибирской платформы приведены в [1]. Кимберлиты Присаянья до сих пор изучены на уровне 60-х годов и не имеют более точного классификационного положения. Ниже приводятся новые данные по типохимизму минералов сложно дифференцированной дайки Бушканайская. По данным [2] дайка сложена комплексом пород: кимберлитом, меймечитом, альнеитом и мелилитовым базальтом.

По вещественному составу в пределах дайки нами выделены две минералого-петрографические разновидности породы. Первая сложена серпентин-кальцитовыми псевдоморфозами по оливину и основной массой, состоящей из флогопита, пироксена, кальцита и окисно-рудных минералов. Вторая разновидность характеризуется единичными псевдоморфозами по оливину и выполнена фенокристаллами пироксена и флогопита. Основная масса представлена флогопитом, кальцитом, пироксеном, серпентином, гидрогранатом и рудными минералами.

Пироксены из первой разновидности пород выполняют преимущественно основную массу и имеют диопсидовый состав. Во второй разновидности пироксены представлены вкрапленниками и зернами основной массы салитового и реже диопсидового составов (рис. 1). Пироксены из пород первой разновидности обогащены Cr_2O_3 1—1.2 мас. %, MgO (до 18.0 мас. %) и обеднены TiO_2 0.4—0.5 мас. %, Al_2O_3 2.1—3.9 мас. %. В пироксенах из второй разновидности отмечаются повышенные количества CaO (22.1—24.1 мас. %) и FeO (5.4—7.7 мас. %). По со-

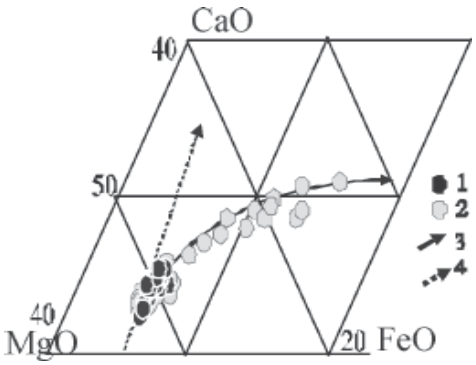


Рис. 1. Особенности составов клинопироксенов из первой (1) и второй (2) разновидностей породы. 3 — пикритовый, 4 — кимберлитовый тренды

отношению оксидов хрома и натрия пироксены из разновидностей пород проявляют значимые различия (рис. 2). По типохимическим особенностям клинопироксены из первой разновидности породы идентичны пироксенам из слюдяных кимберлитов Якутии, а клинопироксены второй разновидности проявляют близость с пироксенами из пикритов (рис. 1).

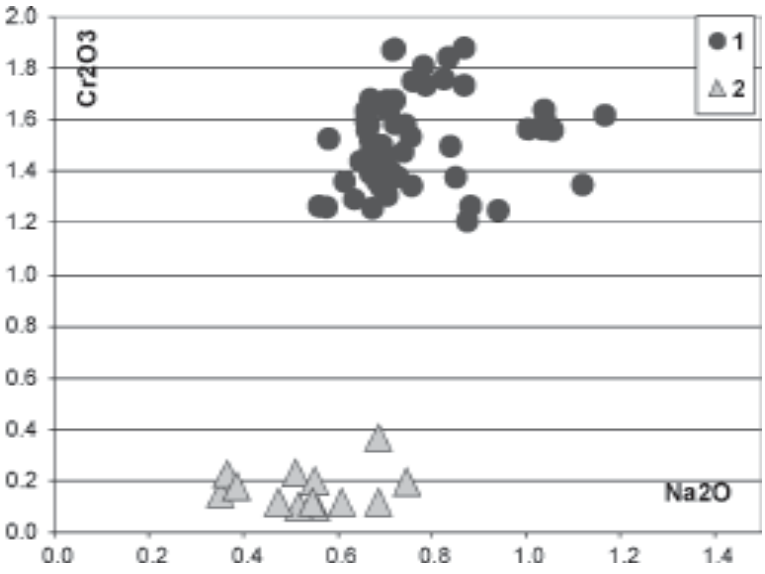


Рис. 2. Соотношение Cr_2O_3-Na_2O в клинопироксенах дайки Бушканайская

Минералогические различия между выделенными разновидностями породы прослеживаются и в составах окисно-рудных минералов. Хромиты из первой разновидности породы содержат 1.4—1.7 мас. % TiO_2 и 40—42.5 мас. % Cr_2O_3. Пикроильмениты характеризуются повышенным количеством MnO (8.4—14.2 мас. %), что типично для пикроильменитов основной массы кимберлитов. По химизму титаномагнетиты первой разновидности породы отличаются пониженными содержаниями FeO (76.4—71.3 мас. %), TiO_2 (9.3—6.1 мас. %) и повышенными концентрациями Cr_2O_3 (0.8—3.1 мас. %). Титаномагнетиты второй разновидности породы выделяются большими содержаниями FeO (87.6—70.5 мас. %), TiO_2 (16.8—9.4 мас. %) и меньшими концентрациями Cr_2O_3 (0.1—0.4 мас. %).

По петрографическому составу, типохимизму клинопироксенов и набору, химизму окисно-рудных минералов первая разновидность породы близка слюдяным кимберлитам, в частности, трубки Загадочная (Якутия). Вторая разновидность по всем минералого-петрографическим признакам соответствует пикритам. Ранее выделяемые только по петрографическому составу типы пород: меймечиты, альнеиты и мелилитовые базальты в дайке отсутствуют.

Пространственная совмещенность алмазоносных лампроитовых даек Ингашинского поля и проявлений кимберлитового магматизма Ярминского участка, значительно повышают перспективы коренной алмазоносности Восточного Присаянья.

Литература

1. Структура, вулканизм и алмазоносность Иркутского амфитеатра // М. М. Одинцов, В. А. Твердохлебов, Б. М. Владимиров и др. М.: Изд-во АН СССР. 1962. с. 178.

2. *Владимиров Б. М., Дауев Ю. М., Зубарев Б. М. и др.* Геология и генезис алмазных месторождений. В двух книгах. Кн. 1. М.: ЦНИГРИ. 1989. 242 с.

НАКОПЛЕНИЕ ЗОЛОТА В КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ

В. П. Молошаг[1], И. В. Викентьев[2]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Физико-химические условия образования руд колчеданных месторождений дают возможность использовать результаты исследований переноса золота в растворах для оценки возможности накопления золота или рассеяния золота в рудах [1]. Влияние водных растворов рассматривалось с помощью диаграмм летучесть кислорода $\log f_{O_2}$ — кислотность pH [3, 4]. Основная часть золотосодержащих руд находилась в равновесии с растворами, в которых преобладали частицы H_2S (рис. 1). При образовании пирротиновых руд, в первую очередь магнетитсодержащих их разновидностей, ведущую роль играют частицы HS^-; SO_4^{2-} — для гематитсодержащих разновидностей и некоторой части баритсодержащих руд.

В качестве индикаторов кислотности можно использовать минеральные буферы: каолинит-пирофиллит, пирит-гематит-магнетит, кварц-калиевый полевой шпат-мусковит, альбит-парагонит и другие. Значение показателя кислотности растворов pH для руд халькопиритовой и борнитовой фаций нижний предел снижался до значений показателя кислотности меньших 2.5 только в пирофиллитсодержащих метасоматитах. В пирротинсодержащих рудах наряду с пиритом и пирротином также отмечается структурно равновесный с ними магнетит, что отвечает пирит-пирротин-магнетитовому буферу. По значению кислотности растворов они являются субщелочными. Наряду с этим учитывались парагенетические ассоциации руд с арсенопиритом, для которых на основе полученных нами значений температуры и экспериментальных исследований можно получить оценки pH растворов [2]. Для баритсодержащих парагенезисов значения pH являются величиной промежуточной между условиями устойчивости гидрослюд и магнетита.

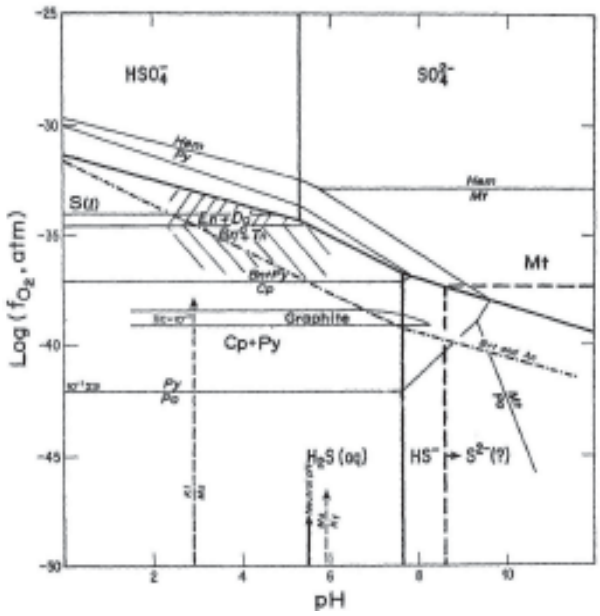


Рис. 1. Положение границ стабильности минералов колчеданных месторождений и гидротермального раствора на диаграмме log f_{O_2} - pH при 250 °C по (Crerar, Barnes, 1976) с дополнениями и упрощениями.

Обозначения: Hem — гематит, Py — пирит, Po — пирротин, Mt — магнетит, Bn — борнит, Cp — халькопирит, Dg — дигенит, En — энаргит, Tn — теннантит, Kl — , Ms — , An — , Kf — Состав раствора (мол. %): $\Sigma S = 0.1$; $\Sigma Ba^{2+} = 10^{-3}$; $\Sigma C = 0.1$; $K^+ = 0.5$; $Ca^{2+} = 0.1$. Штриховка с наклоном влево — энаргит-дигенитовая субфация; вправо — борнит-теннантитовая субфация

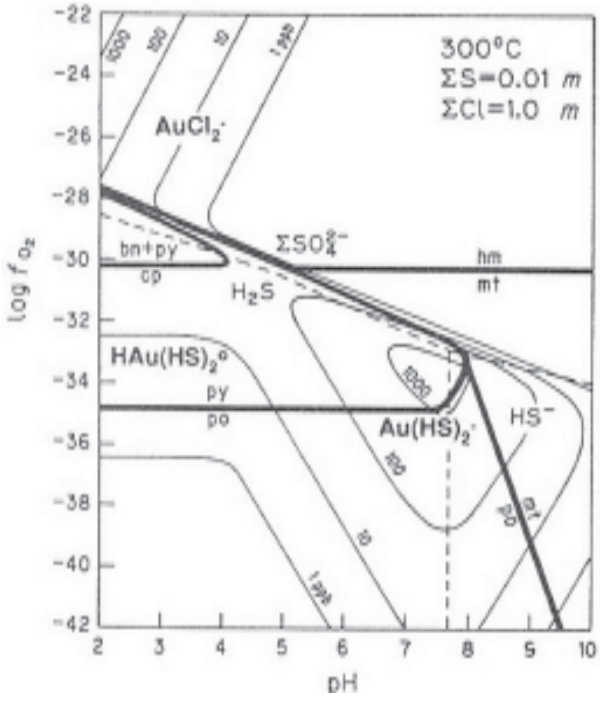


Рис. 2. Растворимость золота (ppb) в виде комплексов $Au(HS)^-_2$ и $AuCl^-_2$ как функция f_{O2} и pH для 300 °C в растворах состава $\Sigma S = 0.01$ m $\Sigma Cl = 1.0$ m по (Hayshi, Ohmoto, 1991).

Обозначения: hm — гематит, остальные те же, что и на рис. 1.

Наиболее детально изучены хлорсодержащие и гидросульфидные комплексные соединения золота и серебра. В модельных и природных растворах хлор, который образует комплексы $AuCl^0$ и $AuCl^-_2$, преобладает над серой. Количество золота в растворе в основном определяется суммой трех соединений: $\Sigma Au = m AuCl^-_2 + m AuHS^0 + m Au(HS)^-_2$. в условиях; нейтральный комплекс золота $AuHS^0$ распространен в условиях слабо кислой среды, а $Au(HS)^-_2$ – в щелочных растворах (рис. 2). Роль хлора в качестве носителя золота становится заметной в условиях кислой среды, где преобладает комплекс $AuCl^-_2$ [3, 4] Хлоридные комплексы золота преобладают в кислых растворах при высокой летучести кислорода (при низких значениях активности сероводорода); гидросульфидные — в нейтральных субщелочных растворах.

Экспериментальные исследования, таким образом, указывают на резкие различия условий выноса и соответственно отложения золота из растворов для равновесных с ними минеральных ассоциаций руд колчеданных месторождений. Так, основная часть поля борнитовых руд на диаграммах log f_{O_2} – pH попадает в поле низких концентраций золота в растворе независимо от природы лигандов (HS^-, Cl^- и др.) растворимых его комплексных соединений, что является одной из предпосылок повышенных содержаний золота в этих рудах. С таких позиций при образовании борнитовых руд создается естественный геохимический барьер для растворимых форм золота. Растворы равновесные с пирротинсодержащими рудами, особенно при наличии в них структурно равновесного магнетита (пирит-пирротин-магнетитовый буфер) характеризуются высокими концентрациями растворенного в них золота. В связи с этим руды пирротиновой фации относительно бедны золотом по сравнению с рудами халькопиритовой фации, что прослеживается и в пределах отдельно взятых месторождений. Низким содержанием золота отличаются вкрапленные, штокверковые руды Сафьяновского месторождения, включая обогащенные медью их участки, что связано признаками проявления пирротиновой минерализации. Медно-цинковых руды, где отсутствуют проявления пирротина, отличаются более высокими содержаниями золота. Еще более четко эта тенденция проявляется на Узельгинском месторождении. Весьма обеднены золотом руды месторождений им. 50-летия Октября и Маукского, значительную часть которых составляют пирротиновые руды.

Литература

1. *Молошаг В. П., Викентьев И. В., Гуляева Т. Я., Тесалина С. Г.* Благородные и редкие металлы в борнитовых рудах колчеданных месторождений Урала // Записки ВМО. 2005. Ч. 134. № 3. С. 53—69.

2. *Пальянова Г. А., Колонин Г. Р.* Арсенопиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия. 1991. № 10. С. 1481—1491.

3. *Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M.* Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold ($AuHS^0$) at 350 to 450°C and 500 bars // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. Vol. 62. N. 17. P. 2931—2947.

4. *Hayashi K., Ohmoto H.* Solubility of gold in NaCl- and H_2S bearing aqueous solutions at 250—350 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. No 8. P. 2111—2126.

ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ

(НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ)

В. П. Морозов, Г. А. Кринари, Э. А. Королев, А. Н. Кольчугин
Казанский государственный университет, Казань

Существует большое количество публикаций, в которых рассматривается связь коллекторских свойств известняков с литолого-фациальными особенностями их образования и характером вторичных наложенных процессов. Справедливо считается, что литолого-фациальные условия формирования известняков, являющихся коллекторами нефти, предопределяют их практическую значимость. Однако это условие можно считать необходимым, но недостаточным для формирования коллекторов с промышленно значимыми емкостно-фильтрационными свойствами. Также считается, что вторичные наложенные процессы могут существенно изменить коллекторские свойства известняков, формирующихся на этапах седиментогенеза и катагенеза пород.

Среди выделенных литогенетических типов известняков лишь в известняках органогенной природы (биокластовых зооморфных и органогенных) широко развиты процессы вторичного преобразования: выщелачивание и кальцитизация, а также сопровождающая их перекристаллизация зернистого кальцита, т. е. те процессы, которые определяют практическую значимость карбонатных коллекторов. Причем выщелачиванию, кальцитизации и связанному с ними процессу перекристаллизации подвергается лишь цементирующий органические остатки кальцит, изначально имеющий пелитоморфную структуру. Тогда как кальцит неизмененных органических остатков (органогенные известняки) и гранулированный кальцит органических остатков (биокластовые зооморфные известняки) практически не подвергается вторичному преобразованию названными процессами.

Столь высокая устойчивость органических остатков к вторичному преобразованию по сравнению с цементирующим их кальцитом, имеющим зернистую структуру, объясняется их органоминеральным составом. Проведенное определение элементного состава компонентов биокластовых зооморфных известняков показывает органоминеральную природу органических остатков, т. к. наблюдается повышенное содержание углерода и кислорода по сравнению с кальцием, что не отвечает стехиометрическому соотношению элементов в кальците. Тогда как элементный состав зернистого кальцита, цементирующего органические остатки, весьма близок стехиометрическому соотношению элементов в кальците.

До настоящего времени о природе хорошо известной кавернозности (выщелачивания) нет определенной доказанной точки зрения: об этом либо не говорится, либо указывается на ее генезис, связанный с карстовыми процессами. В основу точки зрения о карстовой природе процессов выщелачивания положены данные о наличии стратиграфических перерывов в осадконакоплении, что действительно имеет место. Например, между турнейским и визейским ярусами нижнего карбона, в верейском горизонте среднего карбона.

На неправильность точки зрения о карстовой природе выщелачивания указывает также весьма близкий размер каверн выщелачивания в пределах больших объемов известняков и их равномерное распределение в пространстве. Сказанное свидетельствует о формировании каверн в условиях термодинамически закрытой (полузакрытой) системы, что не соответствует условиям карста.

Кроме того, наблюдения за процессами выщелачивания и вторичной кальцитизации известняков органогенной природы по разрезу нижнего и среднего карбона показывают, что наиболее интенсивно процессы выщелачивания развиты в известняках турнейского яруса, тогда как вторичной кальцитизации более подвержены известняки серпуховского и башкирского ярусов. Установленные факты показывают пространственное перераспределение кальцита, связанное с его переносом вверх по разрезу.

Выщелачивание биокластовых зооморфных известняков турнейского яруса обусловлено их стратиграфическим положением, т. к. названные известняки перекрываются толщей существенно глинистых пород нижней части визейского яруса. Наличие над ними глинистой покрышки в условиях элизионной стадии развития осадочных бассейнов приводит к насыщению среды углекислотой, а частичная разгерметизация системы приводит к выносу растворенного кальцита вверх по разрезу.

Наоборот, весьма слабая покрышка глинистых пород верейского яруса, расположенная над известняками серпуховского и башкирского ярусов, приводит к выпадению растворенного кальцита. Последнее и обуславливает вторичную кальцитизацию известняков органогенной природы, что “переводит” их в разряд плотных пород.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗОЛОТА В ИЛИЧИНСКОМ ЗОЛОТОРОССЫПНОМ УЗЛЕ (ПРИАМУРЬЕ)

Г. И. Неронский, С. И. Бородавкин
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Определение температуры кристаллизации минералов играет важную роль в познании условий формирования рудных месторождений, их стадийности и зональности. Золото, наряду со всеми минералами гидротермального процесса, также содержит газово-жидкие включения, возможность использования которых обоснована для вакуумной декрепитации золота при изучении температурных условий его кристаллизации [2]. Применение высокочувствительного вакуумного декрепитометра ВД-5 позволило уменьшить навеску золота до 15 мг и фиксировать момент вскрытия отдельных более крупных включений. Это расширило информативность декрептограмм и позволило шире использовать декрепитацию золота при изучении условий образования. Особый интерес представляет изучение температурных условий кристаллизации золота из россыпей с целью прогнозирования генетических типов коренных источников россыпей и зональности их размещения в пределах района. Одним из таких районов является Иличинский золотороссыпной узел. Он расположен в пределах Становой складчатой области на левобережье р. - Гилюй и сложен протерозойскими гнейсами, смятыми в складки СЗ простирания. Интрузивные образования представлены протерозойскими габбро-амфиболитами и метасоматическими гранитами и прорваны позднеюрским Унахинским массивом гранодиоритов и полями даек среднего и кислого состава мелового возраста СВ простирания. В наиболее опущенных блоках сохранились нижнемеловые вулканогенные отложения среднего и кислого состава (рис. 1).

Рис. 1. Зоны с разной температурой максимального газовыделения.

1 — позднеархейские гнейсы Иликанской серии с телами раннепротерозойских гранитоидов; 2 — Унахинский массив юрских гранодиоритов; 3 — вулканогенные отложения среднего и кислого состава раннемелового возраста; 4 — тектонические нарушения: а — Унахинский глубинный разлом, б — прочие нарушения; 5 — площадь вероятного расположения коренного источника, питающего россыпь; 6 — рудопроявление Иличи; 7 — места отбора проб; 8 — места максимальной газонасыщенности золота; 9 — температура (°С) максимумов газовыделения: а — 240—280, б — 355—400, в — 440—560

Для анализа отбирались зёрна золота рудного облика размером не более 0.5 мм, которые подвергались очистке в трёх кислотах. Пробы золота отбирались из разведочных выработок в местах подпитки россыпей за счёт местных коренных источников, местоположение которых было предварительно определено [1, 3]. В результате декрепитации золота установлен широкий температурный интервал газовыделения, который начинается при температуре 130—180 °С и заканчивается при температуре около 500 °С, выше которой меняется характер кривой, что указывает на разложение заключённых в золоте сульфидов. Форма графиков декрептограмм имеет пилообразную форму, благодаря фиксации вскрытия крупных включений, осложнённую обычно двумя, реже тремя, максимумами, которые в большинстве случаев не отличаются высокой газонасыщенностью. На этом фоне в шести случаях выделяются наиболее низкотемпературные максимумы с высокой газонасыщенностью и плавной формой кривой, что является результатом вскрытия множества мелких включений (рис. 2). Такая форма декрептограмм характерна для золота из месторождений малых глубин убогосульфидной золотокварцевой формации, как это было показано ранее [2]. Наиболее интенсивные максимумы газовыделения в районе приурочены к трём температурным интервалам: 240—280, 355—400 и 440—560 °С. Участки с одинаковой температурой максимального газовыделения из золота контролируются разломами СВ простирания, образуя зоны повышенной газонасыщенности при определённой температуре.

Выявленная температурная зональность подтверждает рудоконтролирующую роль СВ разломов, установленную по местам концентрации крупного золота, понижению пробы золота в россыпи и увеличению продуктивности россыпей. Места аномально

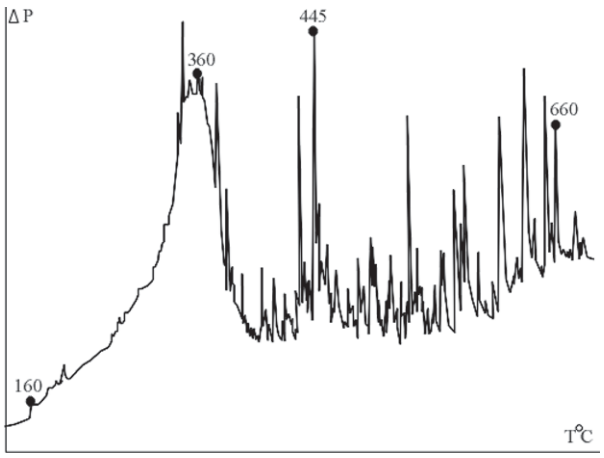


Рис. 2. Пример вакуумной декрептограммы золота из россыпи р. М. Иликан. Линия 230

высокой газонасыщенности золота совпадают с максимальными линейными запасами золота в россыпях и могут служить критерием для оценки интенсивности рудного процесса и богатства руд.

Литература

1. *Бородавкин С. И., Неронский Г. И.* Особенности изменения крупности золота в россыпях Иликанского золотоносного узла // Колыма. 2001. № 4. С. 25—30.

2. *Неронский Г. И.* Типоморфизм золота месторождений Приамурья // Благовещенск, 1998. 318 с.

3. *Неронский Г. И., Бородавкин С. И.* Закономерности изменения пробы золота в россыпях, контролируемых разломами разного возраста (Становая складчатая область) // Геология рудных месторождений. 2005. Том 47. № 5. С. 485—496.

МНОГОСТАДИЙНОСТЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПЛАТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ ВОСТОКА РОССИИ

В. И. Палажченко
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Не смотря на достаточно широкое развитие россыпей, содержащих минералы платиновой группы, на Дальнем Востоке привязку к коренному источнику имеют лишь единицы и соответственно вопросы их генезиса остаются открытыми. В работе исследована большая группа минералов платиновой группы из Приамурской, Приморской и Приохотской платиноносных провинций. Из анализа онтогенетической информации, полученной на основе изучения химического состава, микроассоциаций, особенности морфологии, микроструктуры, степени кристалличности, внутреннего строения и тонкой структуры установлено, что формирование минералов платиновой группы значительно растянуто во времени и имеет многостадийный характер.

Как отмечалось ранее [1], все элементы как легкой, так и тяжелой триады имеют здесь собственные минеральные форм. И не смотря на специфичность в минеральных формах и парагенезисе каждой провинции, прослеживаются и некоторые общие черты. Наличие платиновых минералов тесно связано с золотоносными россыпями. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о многостадийности привноса рудообразующих растворов. На основе анализа ассоциативных комплексов минералов, каковыми часто являются минеральные зерна платиноидов, представляющие собой сростки с породообразующими минералами (рис. 1), установлено, что первичные МПГ, это в основном изоферроплатина Pt_3Fe и высокоосмистые разновидности Os-Ir-Ru твердых растворов, имеют высокую степень упорядоченности — монокристалличны, иногда с выраженной разориентацией блоков когерентного рассеяния и с минимизированным набором микропримеси, часто за пределами чувствительности используемых методов (рентгеноспектральный с дисперсией по длине волны).

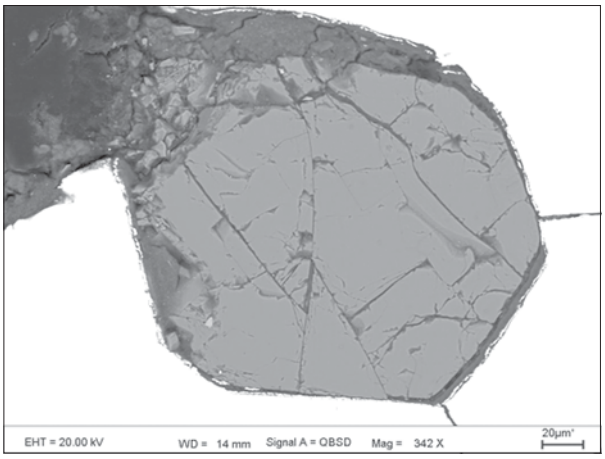


Рис. 1. Сросток изоферроплатины с хромшпинелью

Рудоносные растворы, обогащенные платиновыми элементами с преобладанием иридия и рутения, вызвали кристаллизацию большой группы минералов Os-Ir-Ru ряда с преобладанием рутениевых гексагональных разновидностей и кубических иридиевых разновидностей, а также широко развитых эпитаксиальных форм этих минералов на реликтовых зернах. Среди них установлены Ir-Ru разновидности с отсутствием Os, с содержанием компонентов близким к эквиатомному. Следует отметить, что дифракционные картины, полученные от рутениевых и иридиевых разновидностей, характеризуется наличием текстуры. Электронно-микроскопические исследования подтверждают данный вывод, большинство образцов пластинчатого облика, представляют собой расщепленные тонкопластинчатые агрегаты, при этом с некоторым колебанием основных компонентов от пластины к пластине. На ряде образцов установлены цепочки глобулярных образований направленные вдоль плоскости совершенной спайности, часть из которых в результате полировки и химического травления вскрылись. Содержимое вакуолей обогащено натрием. Эти данные могут свидетельствовать о цикличности в процессах роста пластинчатых кристаллов, с периодами полного прекращения и дальнейшего возобновления роста со значительным перерывом во времени. Малосульфидные рудообразующие растворы последующей генерации имели более ши-

рокий спектр элементов и наряду с элементами тяжелой триады широко представлены и элементы платиновой группы легкой триады, а также медь и никель. По периферии реликтовых зерен наблюдаются сульфидные оторочки, нередко по ним развиваются Os-Ir минералы микронных и субмикронных размеров, имеющих пространственную упорядоченность в виде полосчатых структур (рис. 2). Установлено ряд зерен, идентифицированные метом рентгеновской дифракции как куперит, представляющих собой реликтовые зерна изоферроплатины в сульфидной ру-

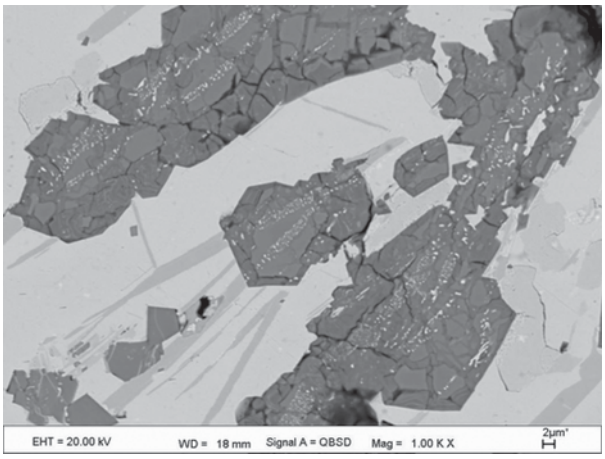


Рис. 2. Полосчатые структуры иридий–осмиевых минералов субмикронных размеров, развивающихся по лауриту, приуроченному к периферии зерен самородной платины

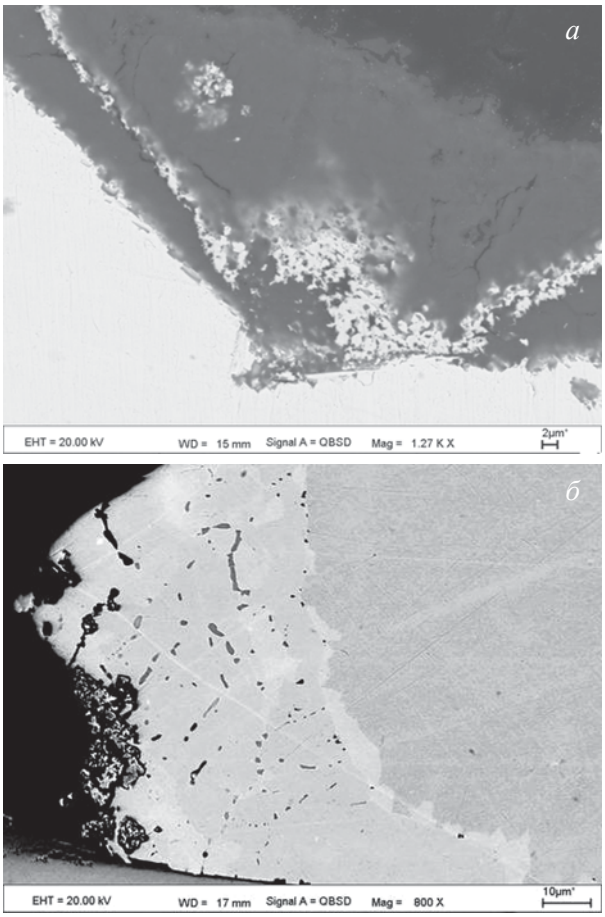


Рис. 3. Отложение фаз: а) формирование платиновых кайм, богатых Sb ; б) высокопробные платиновые каймы со сложной дифференциацией вещества

башке поликристаллического сульфида платины. Минералы платиново-железистого ряда данной генерации имеют примеси меди и никеля.

Рудообразующие растворы следующей стадии, характеризующиеся арсенидной, сурьмянымой, теллуридной и сульфидной составляющей, вызвали образования сложных поликомпонентных минеральных зерен со структурами дифференциации вещества (рис. 3), при этом самородная платина, являющаяся матричным минералом обогащена родием, паладием, медью, никелем (рис. 3, б). Платиново-железистые минералы в пределах одного зерна не редко имеют структуры расслоения с обедненными и обогащенными железом участками. Часто очагами зарождения минералогических ассоциаций этой стадии служат реликтовые зерна более ранних генераций, в результате образуются структуры в виде кайм на изоферроплатине самородной платины с примесью родия, палладия, с множеством сурьмяных, арсенидных, сульфосурьмяных, сульфоарсенидных, а также теллуридных включений родия, платины, реже палладия и их комбинаций. Не редко подобные структуры являются цементирующим материалов пластинчатых кристаллов Os-Ir-Ru минералов. Большое количество зерен МПГ имеют структуры высокотемпературной гидротермальной коррозии, с замещением соединениями иридия с мышьяком и серой или сложными сульфидами. Кроме перечисленных выше стадий в условиях природных россыпей постоянно идут процессы переотложения благородных элементов. На реликтовых зернах МПГ имеют широкое развитие каймы эпитаксиальной высокопробной платины (рис. 4).

Периодические процессы привноса рудоносных растворов и формирование платиново-метального орудинения Востока России связанны с металлоенностью глубинных разломов. В верхних частях разломов доминируют хрупкие деформации, что особенно наглядно просматривается на структурах хромитов из Приамурской провинции (рис. 5, а), представляющих собой брекчии, где цементом служат гидротермальной метомарфизованные породы, с которыми нередко связаны высокопробные разновидности поликристаллических агрегатов плати-

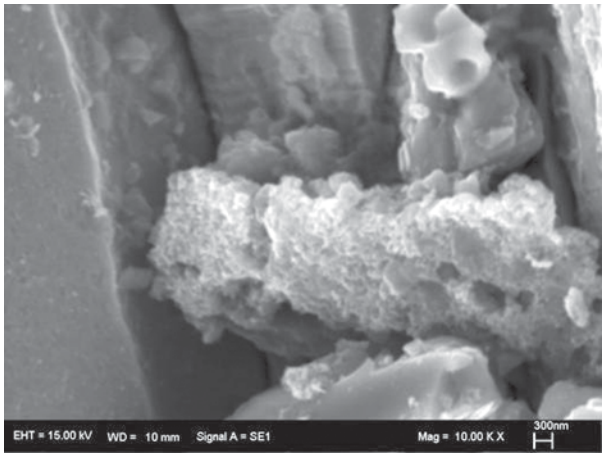


Рис. 4. Микроструктура высокопробной Pt эпитаксиально осажденной на сперрилите

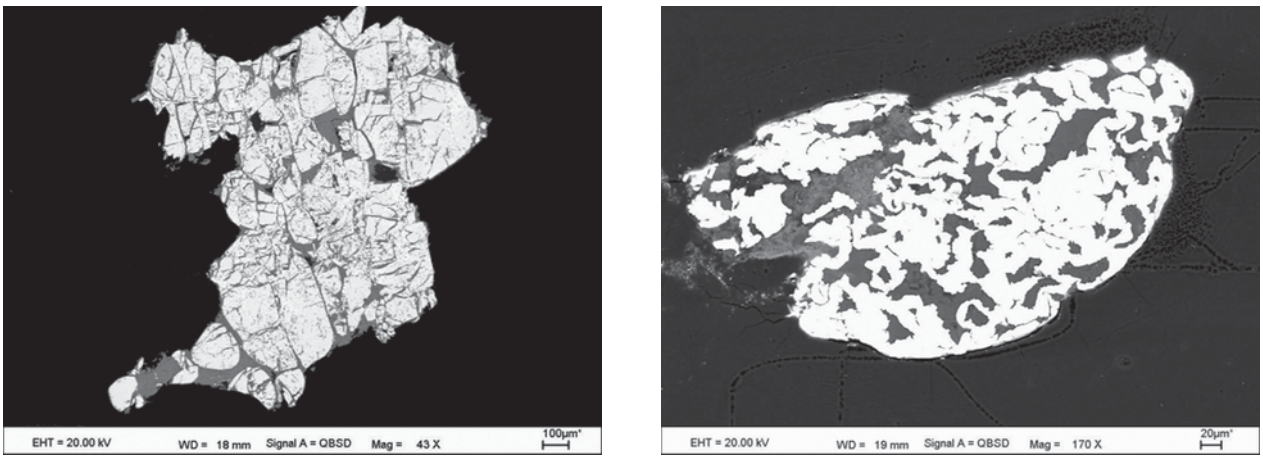


Рис. 5. Ассоциации и морфология пород и самородной платины Дамбукинского узла: а) брекчия хромшпинелида; б) высокопробная платина в ассоциации с метаморфизованными породами

ны (рис. 5, б).

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН 06-III-A-08-339 и интеграционного проекта между УрО РАН и ДВО РАН "Онтогенез благородных металлов в природе, эксперименте и технологии".

Литература

1. *Палажченко В. И., Моисеенко В. Г.* Структурные особенности минералов платиновой группы месторождений Востока России //Материалы Всероссийского Симпозиума. Геология, генезис, вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов. М.: ООО СВЯЗЬ-ПРИНТ, 2002. С. 311—317.

ЗОЛОТО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОНИ

В. И. Палажченко, В. Г. Моисеенко
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Наиболее важную информацию об условиях образования и характере взаимоотношения минерала с вмещающими минералами несет изучение его форм нахождения. Известно, что в процессе извлечения золота большая его часть уходит в отвалы, так как используемые методы не позволяют улавливать наноразмерное золото, которое в соответствии с законом межфазного распределения чаще всего локализуется в межкристаллитных пространствах. При учете состава сосуществующих с золотом минералов возможна реконструкция условий его генезиса.

Большую роль в минералообразовании играют локальные факторы и обстановки, в которых формируются уникальные минералогические объекты. Чаще всего они являются геологически сложными, а их формирование, как правило, отличается многостадийностью. Локальные специфические условия приводят к дифференциации вещества с изменением парагенезов минералов. Однако возникновение и типы новых минералов контролируется составом более ранних минеральных ассоциаций.

Золоторудное месторождение Нони расположено в Восточнобуреинской золотоносной зоне. Оруденение приурочено к тектонической зоне. В работе изучены шлифы с видимым золотом, поверхность которых подверглась полировки и химическому травлению, с последующим изучением с применением методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. В результате проведенных исследований установлено, что рудные минералы золотосульфидной стадии наложены на минеральную ассоциацию, представленную парагенезисом — самородное золото, силикатные и железистые минералы (рис. 1, а). Самородное золото первой стадии представляет собой твердые растворы золота с серебром с содержанием компонентов близким к эквиатомному (рис. 1, б). В результате наложенных гидротермальных процессов с привносом сульфидных растворов обогащенных золотом, свинцом и медью, железистые минералы первой генерации претерпели значительные изменения. Локальные экзотермические реакции обусловили их перекристаллизацию и формирование минерала близкого по составу к бетехтивиту $Pb_2(Fe,Cu)_{21}S_{15}$.

Высокопробное золото, образующее тонкую вкрапленность, выделилось по ходу движения гидротермальных потоков, движение которых приурочено к границам сопряжения минеральных зерен с последующим развитием в глубь железистых минералов (рис. 2). Высокопробное золото (рис. 3) субмикронных размеров (рис. 4) в основном локализуется в межкристаллитных пространствах, образуя сложные фрактальные структуры (рис. 1, а; 2).

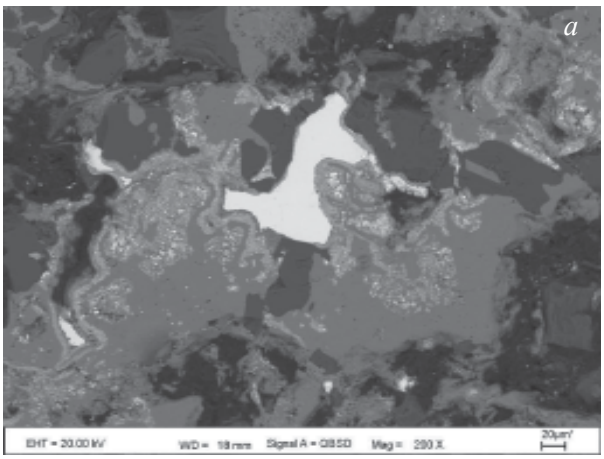


Рис. 1. Золотая минерализация: а) ассоциативные взаимодействия; б) энегодисперсионный спектр первичного самородного золота

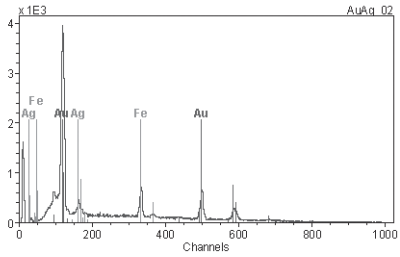


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр вторичного золота

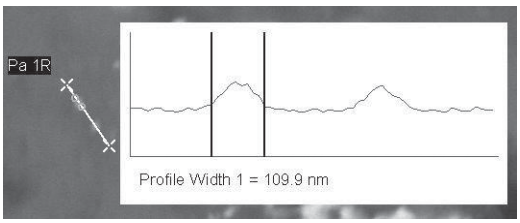


Рис. 4. Размерный признак вторичного золота

Формирование субмикронных индивидов самородного золото происходило на фоне относительного повышения температуры, вызванной поступлением новой волны минералообразующих растворов, и обусловлено микрохимическими реакциями, протекающими в условиях взаимодействия гидротермальных растворов и первичных минералов. Так как проникновение гидротермальных растворов происходило по границам зерен, процессы перекристаллизации развиваются от периферии, то в результате пространственно совмещены как минералы первичной стадии, так и минералы последующей стадии формирования месторождения.

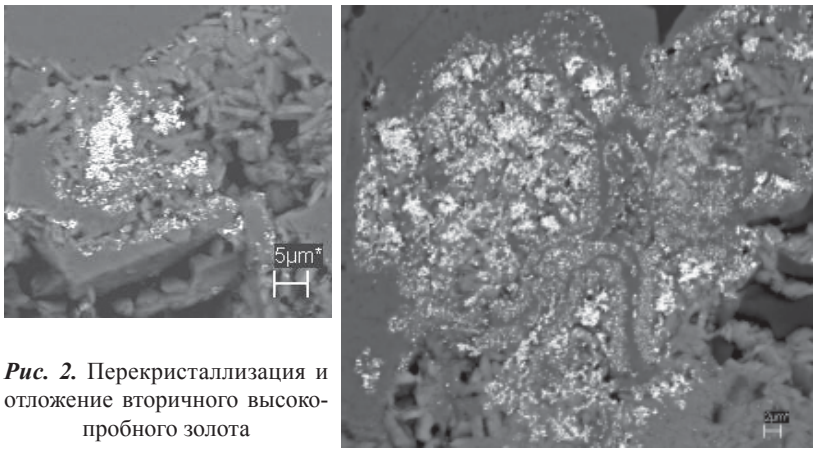


Рис. 2. Перекристаллизация и отложение вторичного высокопробного золота

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН 06-III-А-08-339 и интеграционного проекта между УрО РАН и ДВО РАН № 04-2-0-00-016 "Онтогенез благородных металлов в природе, эксперименте и технологии".

КОРДИЕРИТ И ГРАНАТ КАК ИНДИКАТОРЫ P–T-УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАПЕЛИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЗОНЫ КОМПЛЕКСА ЛИМПОПО (ЮЖНАЯ АФРИКА)

Сейедмохсен Табатабаеиманеш[1], О. В. Парфенова[2]
[1]Исфаханский университет, Исфахан, Иран
[2]Московский государственный университет, Москва, Россия

Комплекс Лимпопо расположен между докембрийскими кратонами Зимбабве и Каапвааль и включает три тектонические зоны: Южную краевую зону, Северную краевую зону и Центральную зону, расположенную между ними. Для исследования были взяты образцы метапелитов из Центральной зоны (район г. Мусина и "поперечная" складка Бакликраал). Основной задачей работы было изучение минеральных ансамблей и составов минералов, а также взаимоотношений минералов в различных типах пород. Полученные данные должны послужить основой для детальных термодинамических построений. Разные породы под микроскопом показывают различную степень деформации. Гранатсодержащие серые гнейсы подразделяются на три минеральные разновидности: 1) ортоамфибол-гранат-кварц-плагиоклаз; 2) биотит-гранат-плагиоклаз-кварц-силлиманит и 3) кордиерит-содержащие метапелитовые гнейсы. Метапелиты встречаются в виде линз, будин и тонких прослоев (мощностью до нескольких метров) в биотит – гранатовых гнейсах и мраморах. Порфиробласты кварца и граната находятся в гранобластовой матрице вместе с биотитом, полевыми шпатами, кварцем и силлиманитом. Наблюдения во вторичных электронах рассеяния показывают замещение граната кордиеритом по дивариантной реакции смещенного равновесия Grt + Sil_1+ Qtz =>Crd (1), которая характерна для многих метапелитов Центральной зоны комплекса Лимпопо. Рис. 1 демонстрирует изображение во вторичных электронах рассеяния реакционных структур из района г. Мусина и профили через контактирующие зерна кордиерита и граната. Небольшое количество зерен Sil_2 находятся в коронарных структурах согласно реакции Grt+Fsp+H_2O = Sil_2 + Qtz (2). Количество Sil_3 может достигать 90 модальных % в узких (0.1—0.2 мм) микроширзонах. Небольшие количества калиевого полевого шпата Or $_{88\text{-}95}$ присутствуют во всех изученных метапелитах вместе с биотитом, силлиманитом второй генерации и кварцем. В некоторых случаях наблюдается парагенезис калиевого полевого шпата с гранатом, но он никогда не встречается вместе с гранатом и кордиеритом, что

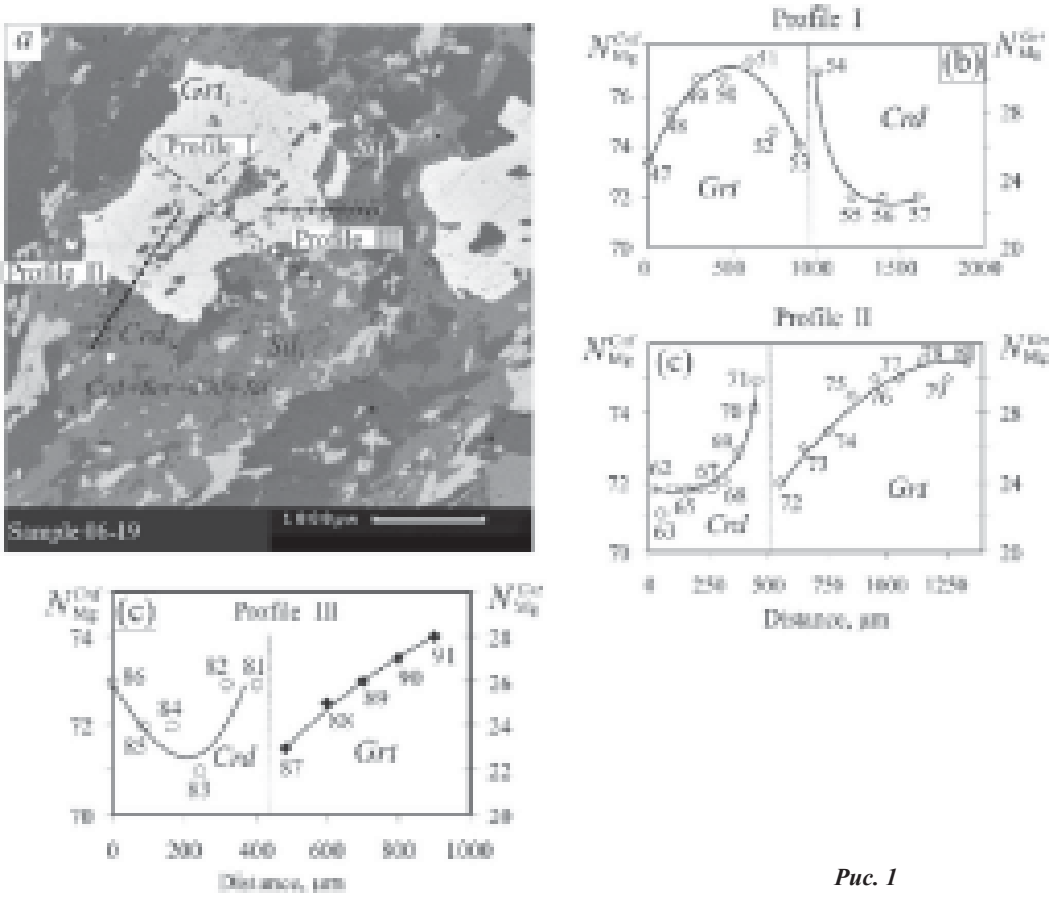


Рис. 1

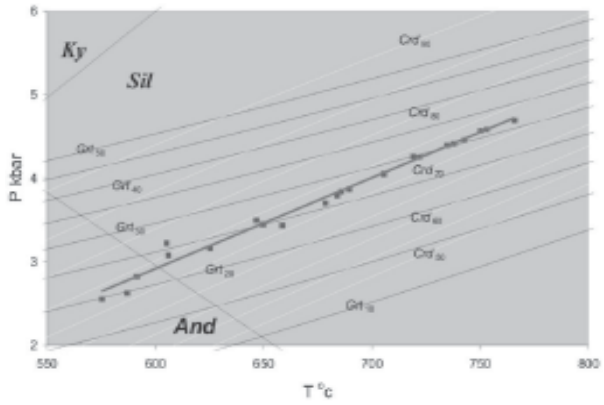


Рис. 2

предполагает смещение реакций (1) и (2) вправо. Биотит может образовывать три генерации: (1) как минерал матрицы, (2) в сростках с силлиманитом и кварцем и (3) тонкозернистый Bt+Qtz+Sil_3 парагенезис в микроширзонах. Для термодинамических расчетов мы использовали взаимосогласованную базу данных, полученную группой Л. Л. Перчука, [1] созданную на основе экспериментальных данных по минеральным равновесиям, включая твердые растворы граната, кордиерита, ортопироксена и биотита. Мы построили изоплеты для обеих реакций (1) и (2) используя средние формульные количества железо-магнезиальных минералов, сосуществующих в исследованных образцах. На рис.2 показан P-T тренд для сосуществующих граната и кордиерита с небольшим количеством кварца.

Литература

1.*Van Reenen D. D., Perchuk L. L. et al.* Structural and P-T evolution of a Major Cross Fold in the Central Zone of the Limpopo High-Grade Terrain, South Africa.// J. of Petrogy. 2004. V. 5, 45. P. 1413—1439.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПЛАГИОКЛАЗОВ ПРИ ЧАРНОКИТИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ

О. В. Парфенова
Московский государственный университет, Москва

Изучение пород эндербит-чарнокитового комплекса пород Восточной Антарктиды позволило выделить пять ступеней преобразования кристаллосланцев в чарнокиты в результате магматического замещения [1] и проследить изменение составов породообразующих минералов, в том числе и плагиоклазов. *Ступень 1*. Двупироксен-плагиоклазовые кристаллосланцы с начальными признаками чарнокитизации. Электронномикроскопические исследования выявили "зародышевые" стадии метасоматического замещения плагиоклаза калиевым полевым шпатом с одновременным появлением новообразованного плагиоклаза более основного состава. Многие зерна плагиоклазов кристаллосланцев (N An = 47—54) содержат приуроченные к микротрещинам калиевый полевой шпат и окаймляющий его более основной плагиоклаз, состав которого варьирует от N An = 67 до N An = 78 (рис. 1, 2). Процесс замещения хорошо объясняется реакцией Д. С. Коржинского [2] :

$$CaAl_2Si_2O_8 \cdot x\ NaAlSi_3O_8 + (0.5\ K_2O \text{ во флюиде}) = yKAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_8 \cdot (x - y)\ NaAlSi_3O_8 + (0.5\ Na_2O \text{ во флюиде}) \quad (1)$$

Размеры таких образований не превышают 30—70 мкм и при обычном микроскопическом изучении они не обнаруживаются, поэтому начальная стадия чарнокитизации кристаллических сланцев в литературе до наших исследований описана не была. *Ступень 2*. Эндербиты. Состав плагиоклаза варьирует от N An =27 до N An = 34. Главной особенностью плагиоклазов этой ступени является присутствие в них

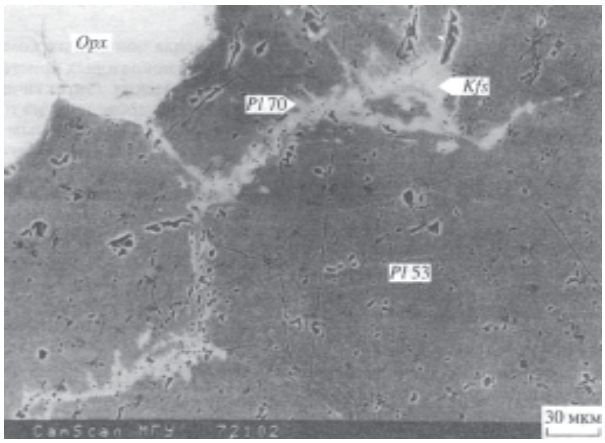


Рис. 1

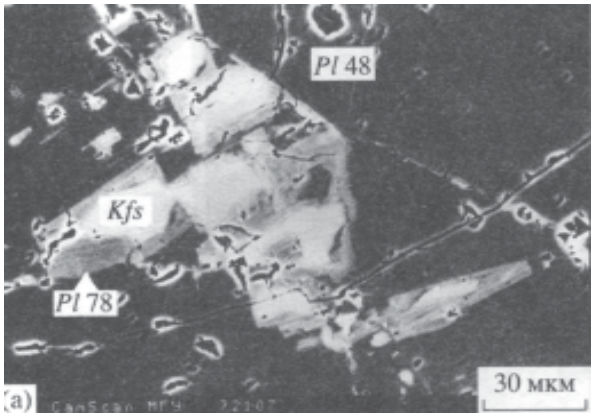


Рис. 2

удлиненно-призматических или изометричных антипертитовых вростков калиевого полевого шпата. Увеличение анортитовой составляющей в плагиоклазе на 3—4 % наблюдается на контакте плагиоклаза с антипертитовым калиевым полевым шпатом. *Ступень 3*. Антипертитовые чарнокиты. Отмечаются две разновидности плагиоклазов. Первая — плагиоклаз состава N An =27—30 с антипертитами калиевого полевого шпата; этот плагиоклаз унаследован от пород 2-й ступени. Другая разновидность — преобладающие по количеству плагиоклазы криптопертитового облика состава N An =0 до N An =13. Наблюдаемая картина иллюстрирует усиление степени замещения плагиоклаза калиевым полевым шпатом. *Ступень 4*. Двуполевошпатовые теневые чарнокиты. В этих породах кварц и калиевые полевые шпаты являются главными породообразующими минералами. Вариации состава плагиоклазов не выходят за пределы N An = 21—30, т. е. они близки по составу к плагиоклазам эндербитов, иногда в них удается проследить обратную зональность с появлением в краевой зоне N An = 38. *Ступень 5*. Эвтектические чарнокиты. Плагиоклаз имеет состав N An = = 44—49. Он более основной, чем плагиоклазы 2—4 ступеней, и более кислый по сравнению с плагиоклазом 1-й ступени. Для пород этой ступени типично преобладание магматических микроструктур: плагиоклазы имеют идиоморфные таблитчатые формы. Повышение основности плагиоклаза связано с возрастанием активности калия во флюиде отношению к натрию, т. е. реакция (1) в этих породах хорошо отражает сущность процесса — повышение основности плагиоклаза и кристаллизацию калиевого полевого шпата. Обобщим полученные результаты: на фронте замещения плагиоклаза кристаллических сланцев калиевым полевым шпатом одновременно возникает более более основной плагиоклаз, а часть натрия переходит во флюид; воздействие такого флюида на породы является одной из причин образования более кислого плагиоклаза в эндербитах. Активность натрия резко возрастает на границе 3-й или 4-й ступеней — антипертитовые чарнокиты сменяются двуполевошпатовыми чарнокитами: здесь происходит разделение натрия и калия — последний переходит в расплав, а флюид резко обогащается натрием, метасоматические процессы перестают играть главную роль и в породах присутствуют как реликты субстрата, так и минералы, кристаллизующиеся из расплава, что хорошо подтверждается смешанными метаморфическими и магматическими микроструктурами. При определенных значениях T, P и P_{H_2O} этот процесс может завершиться формированием эвтектических чарнокитов.

Литература

1. *Парфенова О. В., Гусева Е. В.* Полевые шпаты пород эндербит-чарнокитовых комплексов как индикаторы режима щелочности при чарнокитизации кристаллосланцев // Геохимия. 2000. № 9. С. 941—952.

2. *Коржинский Д. С.* Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов. Изд-во АН СССР, сер. геол. 1962. Вып. 5. С. 50—61.

К МИНЕРАЛОГИИ КАРСТУЮЩИХСЯ ИЗВЕСТНЯКОВ ВИШЕРСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

Д. С. Потапов, Е. Г. Аухадеева
Институт минералогии УрО РАН, Миасс
spot@ilmeny.ac.ru

Вишерский заповедник расположен на севере Пермского края в верховьях реки Вишера. На территории этого заповедника находятся массивы известняков ордовикского, силурийского и девонского возраста (рис. 1). Наличие пещер, отдельных гротов, карстовых воронок, суходолов на площади развития карбонатных пород указывает на то, что этот район подвергается карстовому разрушению.

По данным рентгенофазового анализа отобранные карстующиеся известняки Вишерского заповедника имеют сходный минеральный состав, представленный кальцитом и доломитом [1] в различных соотношениях (рис. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что эти известняки в той или иной степени доломитизированы [3].

Механизмы процесса доломитизации известняков рассмотрены Н. М. Страховым [4]. Доломитовое вещество осело из надонной воды в стадию седиментогенеза. И доломитовое вещество и карбонат кальция были распределены вначале в осадке равномерно. В ходе диагенеза доломитовый компонент перераспределился; при этом в местах вторичной концентрации доломит заместил кальцит, создав ясную картину метасоматоза доломита по первичному кальцитовому осадку.

В шлифах (рис. 3) отчетливо видно, что крупные кристаллы идиоморфного доломита находятся в мелкозернистой кальцитовой массе. Кристаллы доломита пересекают первичные элементы структуры осадочной породы; доломит, таким образом, является замещающим кальцит минералом. В результате неполной доломитизации образуется крапчатая поро-

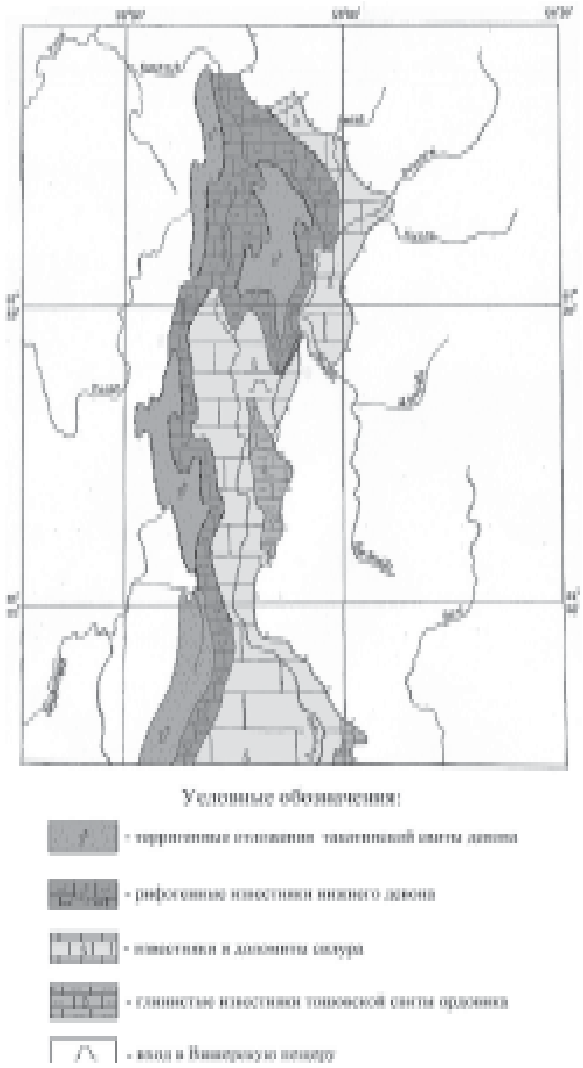


Рис. 1. Геологическая схема верхнего течения р. Вишера (по Г. Г. Морозову)

да, характеризующаяся пятнистым распределением доломита. Крапчатый облик породы наиболее хорошо проявляется на выветрелой или корродированной поверхности — доломит более устойчивый минерал и слагает выступающие части породы, что отчетливо проявлено в наших образцах.

Кроме известняков были отобраны и изучены илы и осадки со дна карстовых воронок и ручьев в местах выхода субаквальных источников. Рентгеноструктурный анализ показал, что преимущественно пробы представлены кварцем с основными отражениями: 4.255 (4.24); 3.342 (3.34); 2.456 (2.45); 1.817 (1.813); 1.541 (1.539) Е (в скобках приведены данные для эталонного кварца [2]). Карбонатные минералы известняка растворяются в воде, переходя в раствор, в то время как химически и механически устойчивый кварц в виде тонкой взвеси выносится к местам излива субаквальных карстовых источников.

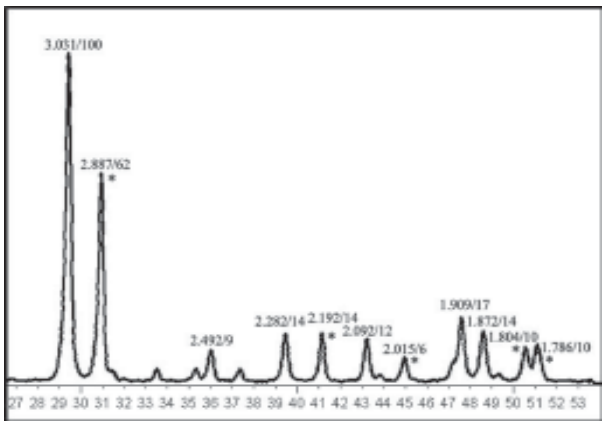


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы известняка из карстовой воронки на дне ручья Субаквального, левого притока р. Вишера. Звездочкой отмечены отражения доломита

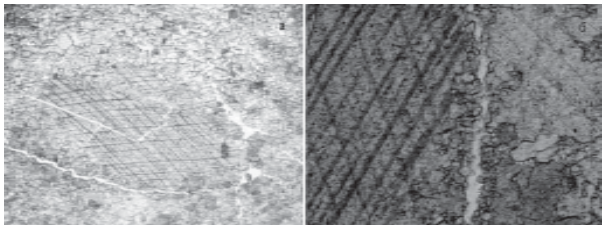


Рис. 3. Фото шлифа известняка, отобранного близ излива карстового источника с левого берега ручья Субаквального. Микроскоп Karl Zeiss, Axiolab:
а — крупное зерно доломита с ромбоэдрической спальностью в массе мелкозернистого кальцита, увеличение 25^x; б — граница между доломитом (слева) и кальцитом (справа), увеличение 100^x.

Авторы благодарны С. С. Потапову (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) за предоставление образцов для исследований и консультации в ходе выполнения работы, а также П. В. Хворову (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) за выполнение рентенофазового анализа.

Литература

1. *Васильев Е. К., Васильева Н. П.* Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.

2. *Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1947. 868 с.

3. *Петтиджон Ф. Д.* Осадочные породы. М.: Недра, 1981. 751 с.

4. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.

ЦИРКОНОВАЯ ХРОНОМЕТРИЯ ПОЛИМЕТАМОРФИЗМА (НА ПРИМЕРЕ ЗАПАДНОЙ ТЕКТОНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ УРАЛА И ПОЛУОСТРОВА КАНИН)

Ю. И. Пыстина, А. М. Пыстин
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
pystina@geo.komisc.ru

В настоящее время при изучении метаморфических пород большое внимание уделяется акцессорному циркону как чуткому индикатору эндогенных процессов. При этом используется, с одной стороны, такое свойство циркона, как его способность сохранять свои морфологические и другие особенности в разных условиях метаморфизма, вплоть до гранулитовой фации, а с другой — проявление признаков регенерации этого минерала уже в условиях эпидот-амфиболитовой фации. Эти качества циркона делают его прекрасным объектом для целей датирования процессов полихронного минералообразования, каковым является полиметаморфизм. Особенно большие возможности для установления возраста проявления отдельных метаморфических событий в длительно развивающихся полиметаморфических комплексах открывают методы точечного датирования единичных зерен цирконов. В современной литературе приводятся примеры, когда удается получить возрастные определения в нескольких десятках доменов внутри одного зерна метаморфогенного акцессорного циркона.

В результате предыдущих исследований [3, 4] установлено, что в породах гнейсовых комплексов Западной тектонической зоны Урала и п-ва Канин встречаются цирконы нескольких морфологических типов. В первый морфологический тип выделены окатанные (терригенные) цирконы с шероховатой поверхностью зерен. Они имеют различную окраску — от бесцветной до темно-розовой. Несомненно, что первичное происхождение этих цирконов различное, однако на современном уровне изученности представляется целесообразным их объединение в один морфотип. Второй морфологический тип — это в основном округлые цирконы с четко выраженной кристаллографический формой. Они имеют темно-розовую или светло-желтую окраску. Такие цирконы типичны для пород гранулитовой фации [1]. В породах некоторых гнейсовых комплексов Урала и п-ва Канин установлены светлоокрашенные или бесцветные цирконы неправильной формы, образованные сростками двух или нескольких кристаллов. Они выделены в третий морфологический тип. Четвертый морфотип образуют прозрачные и светлоокрашенные цирконы призматического габитуса. В породах гнейсовых комплексов они обычно преобладают над другими морфотипами цирконов. Такие цирконы типичны для пород амфиболитовой фации, особенно для их мигматизированных разновидностей [1]. Пятый морфотип составляют короткопризматические непрозрачные или полупрозрачные цирконы желтой или коричневато-бурой окраски. Отмечается приуроченность этого минерала к зонам средне-низкотемпературного диафтореза.

История метаморфизма пород, слагающих гнейсовые комплексы рассматриваемых районов, по данным цирконовой хронометрии определяется интервалом 2.60—0.55 млрд лет [3]. Однако эти процессы начинались и завершались в разных метаморфических комплексах в разное время.

Наиболее древние датировки метаморфогенных цирконов получены по породам тараташского комплекса на Южном Урале. Здесь большая часть метаморфических пород, определяющих современный облик этого комплекса, образовалась при метаморфизме гранулитовой фации около 2.6 млрд лет назад [1]. Диафторез амфиболитовой фации и гранитизация проявились в интервале 2.1—1.7 млрд лет назад [2]. Более поздние процессы в цирконовой хронометрии тараташского комплекса не зафиксированы.

В александровском комплексе на Южном Урале, а также няртинском и харбейском комплексах на севере Урала, древнейшие возрастные определения превышают 2.2 млрд лет, но надежно обоснованный возрастной рубеж метаморфизма гранулитовой фации определяется цифрами около 2.1 млрд лет [3]. Полиметаморфизм амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций проявился в интервале 1.9—1.65; около 1.4; 1.25 — 0.9 и 0.7—0.55 млрд лет назад (за исключением александровского комплекса, где в цирконовой хронометрии не выделяется поздний из перечисленных этапов метаморфизма).

На п-ве Канин из гнейсов микулкинской серии проанализированы цирконы третьего морфотипа. Получено три возрастных интервала: 1994—1764, 1372—1338 и 1260—1080 млн лет, которые согласуются с возрастом постгранулитовых процессов метаморфизма в породах александровского комплекса.

Таким образом, в пределах Западной тектонической зоны Урала наиболее древние датировки (2.6; 2.1—1.7 млрд лет) имеют метаморфогенные цирконы из пород тараташского комплекса. История метаморфизма пород других древнейших комплексов Западной тектонической зоны Урала началась на рубеже 2.1 млрд лет назад или несколько ранее. В породах александровского гнейсового комплекса Южного Урала и микулкинской серии п-ва Канин поздние генерации цирконов датируются интервалом 1.25—0.9 млрд лет, а в породах гнейсовых комплексов севера Урала (няртинском и харбейском) — 0.7—0.55 млрд лет.

Цирконовые даты, отвечающие возрасту каледонского и герцинского этапов развития Канино-Тимано-Уральского региона, установлены только в гнейсовых комплексах Восточной тектонической зоны Урала.

Литература

1. *Краснобаев А. А.* Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.

2. *Ленных В. И.* Метаморфические комплексы западного склона Урала // Доордовикская история Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3—40.

3. *Пыстина Ю. И., Пыстин А. М.* Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 157 с.

4. *Пыстина Ю. И., Пыстин А. М.* Новые U/Pb датировки в цирконах харбейского, ильменогорского и микулкинского метаморфических комплексов Тимано-Уральского региона // Строение, геодинамика и минерагенические процессы в литосфере: Мат-лы 11-ой Международной научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 294—295.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ – ОСНОВА ЭФФЕКТИВНОГО ОБОГАЩЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Л. И. Рогулина[1], А. В. Чернышов[2]
[1]Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск
[2]Горнохимическая компания “БОР”, Дальнегорск

Дальнегорское месторождение эндогенных боросиликатных руд расположено в г. Дальнегорске Приморский край (44°35′ с. ш., 135°35′ в. д.) — это одно из крупнейших промышленных месторождений. На его запасах работает Горнохимическая компания “Бор”, выпускающая 100 % боропродуктов в России. Оруденение связано с зоной скарнирования триасовых известняков, окружённых терригенными породами раннемеловой олистостромы. Основным рудным минералом является датолит. Источниками скарнообразующих растворов считаются граниты, пересечённые скважинами на глубине 1—1.5 км. Возраст промышленного борного оруденения по последним данным изотопной датировки пород — палеоцен-эоценовый [1].

Одним из важных вопросов при разработке месторождения и переработке руд является извлечение датолита. Для исследования эффективности обогащения датолитовых руд тяжёлосредным и флотационным методами на месторождении проведено минералого-технологическое картирование. С этой целью на участках Центральном (гор. 0 — –232 м) и Партизанском (гор. 400 — 420 м) по промышленным скарновым залежам Главная и Малая было отобрано 55 минералого-технологических проб (МТП) весом по 25—30 кг. Состав руды изучался химическими и минералогическими методами с использованием Hitachi, МБС-10, ПОЛАМ-Р-211, ДРОН-3М. Материал МТП исследовался петрографическим (по шлифам), а продукты, их обогащения рентгеноструктурным и иммерсионным методами в крупности технологического помола (-0.16 мм). Статистический анализ результатов исследования проводился по программам MISR и SAS на IBM-совместимом компьютере.

Установлено, что руды одного технологического типа: известковые боросиликатные скарны — по минеральному составу подразделяются на следующие разновидности: геденбергитовые, кварц-карбонат-гранатовые, геденбергит-гранатовые, кварц-гранат-волластонитовые, датолитовые и кварц-гизингеритовые. Они представлены различными соотношениями датолита, граната, геденбергита, волластонита, кварца, кальцита, стильпномелан-гизингерита, реже аксинита, гидрослюды, сфалерита (клейофана), углеродистого вещества, тонкой рассеянной вкрапленности висмутина и скутеррудита. Чёрные землистые массы углеродистого вещества, представленные смесью графита и антраксолита [2], чаще всего развиваются в межзерновом пространстве гранатового скарна на нижних горизонтах месторождения и в кварц-датолитовой ассоциации. Их присутствие свидетельствует о мантийном происхождении бороносных флюидов.

Среди текстур руд преобладают; пятнистая, которая участками переходит в массивную; ритмично-полосчатая с концентрическими, сферолитовыми и оолитовыми вариациями. Последняя является отражением диссипативных структур, возникающих при минералообразовании в не равновесных средах. Структуры морфогенетически подразделяются на метазернистые, коррозионные и кристаллобластические. По размерам зёрен, слагающих поли- и мономинеральные агрегаты, руды относятся к средне- и мелкозернистым. Количество свободных зёрен датолита в дробленой руде (-0.16 мм) изменяется от 25 до 70 %, а сростков с другими минералами от 2 до 15 %. Определены минеральные формы Fe — главного вредного компонента при переработке концентрата, и его количественные соотношения: около 80 % Fe связано с гранатом, 20 % с волластонитом, геденбергитом и гизингеритом. Повышенное содержание кислоторастворимого Fe во флотационном концентрате объясняется тонким метасоматическим прорастанием датолита с гранатом, волластонитом, и гизингеритом. При тяжёлосредном обогащении (крупность помола –40 — +10 мм) на эффективность извлечения, кроме минерального состава руд, влияют текстурно-структурные особенности. Выявлено, что труднообогатимыми здесь являются руды с тонко-ритмично-полосчатой текстурой и коррозионной структурой, последние, развиты на участках интенсивного кварц-кар-

бонатного метасоматоза в зонах тектонических нарушений. Анализ матрицы парных коэффициентов корреляции показывает, что датолит в крупности технологического помола (-0.16 мм), практически, весь находится в свободных зёрнах. Коэффициент корреляции между флотационным извлечением и содержанием датолита в руде — 0.79, граната — (-0.61), а при обогащении в тяжёлых средах соответственно — 0.53 и (-0.43).

В результате исследований была проведена минералого-технологическая типизация руд. Определены минералого-структурные факторы, влияющие на показатели извлечения, и выделены зоны их распределения в рудных телах. Наиболее сложны при обогащении руды с высоким содержанием граната (≥16 %), гизингерита (≥7 %), волластонита (≥5 %). Выявлены корреляционные зависимости между минералогическим составом и показателями обогащения руд. Минералого-технологическое картирование позволило определить оптимальные условия усреднения руд с целью их эффективного обогащения.

Литература

1. *Баскина В. А., Аракелянц М. М., Николаева Т. П.* Последовательность магматических образований и возраст оруденения на Дальнегорском боросиликатном месторождении (Приморье) // Доклады академии наук. 1996. том 347, № 4. С. 502—505.

2. *Малинко С. В., Носенко Н. А.* Генетические связи датолита Дальнегорского месторождения и проблема формирования боросиликатных руд. М.: ВИМС. 1989. С. 54—72.

О СКВОЗНЫХ МИНЕРАЛАХ-ИНДИКАТОРАХ

К. М. Седаева
Московский государственный университет, Москва

Из всего многообразия минерального мира только кварц и пирит являются наиболее распространенными минералами самых разнообразных эндогенных и экзогенных процессов. Они широко известны из различных полихронных, полигенных и полиформационных рудных образований. Кварц образуется в широком диапазоне температур (от 100—140 до 1300 °С и свыше) и давления (от нормального атмосферного до 140—146 *кбар*). Он в качестве характерного компонента присутствует во многих магматических (*интрузивных и эффузивных*), метаморфических (*низко-, средне- и высокотемпературных, и отчасти высокобарных*), гидротермальных и осадочных (*обломочных, терригенно-карбонатных, кремневых и др.*) породах. Для него характерны полиморфные превращения и наличие в том или ином количестве элементов-примесей или (и) минеральные и газо-водные включения, которые обуславливают его типоморфные свойства [1, 2 и многие др.]. Пирит является наиболее распространенным минералом среди сульфидов и он наблюдается в метаморфических, гидротермальных, осадочных и отчасти в магматических породах. Особенно он часто встречается в околорудном пространстве и в осадочной оболочке Земли. Пирит имеет четкую морфологическую обособленность, высокую чувствительность к син- и эпигенетическим трансформациям и одновременно сохраняет исходные генетические признаки, емкую "минералогическую" память, выраженную через типоморфные признаки, фиксирующие все стадии минералообразования и этапы его онтогении. Он является наиболее устойчивым минералом при смене физико-химических обстановок в ходе син- и эпигенетических преобразований [3, 4 и многие др.]. Было установлено, что каждому типу пород, образовавшихся при определенных Р—Т-условиях и в той или иной среде минералообразования присущи характерные типоморфные их признаки, описываемые качественными и количественными показателями. Кварц и пирит являются *носителями информации* об изменении их во времени и пространстве и *индикаторами* тех или иных геологических процессов и физико-химических условий минералогенеза через свои типоморфные признаки. Их можно рассматривать, как сквозные минералы-индикаторы эндогенных и экзогенных процессов.

Настало время обобщения, анализа и синтеза уже накопленных и вновь полученных данных по типоморфным особенностям сквозных минералов-индикаторов для дальнейшего продвижения вперед. Необходимо увязать сведения о типоморфных признаках кварца и пирита эндогенной и экзогенной природы и системно разработать их типизацию для определенных геотектонических обстановок, геодинамических режимов и для определенных условий минералообразования с учетом стадиальных минералого-петрографических и прецизионных данных. На основе этого в дальнейшем выявить признаки влияния эндогенных и экзогенных факторов при формировании рудных образований и месторождений как в пределах одного региона, так и в пределах континента и земного шара.

Литература

1. Минералы. Справочник. М.: Наука. 1965. Т. 2. Вып. 2. 342 с.

2. *Фрондель К.* Минералы кремнезема // М.: Изд-во МИР. 1966 . 430 с.

3. *Алпатов В. В.* Морфология кристаллов пирита как показатель эволюции среды минералообразования // Кристаллогенез и минералогия. Сб.ст. СПб. 2001.

4. *Викулов А. Г., Седаева К. М., Викулова Е. А.* Пирит угленосных отложений Донбасса // М.: Изд-во МГУ. 2002. 171 с.

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ Cu-Ni СУЛЬФИДНЫХ РУД (НА ПРИМЕРЕ НОРИЛЬСКИХ Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИЙ)

Е. В. Середа
Музей истории освоения и развития Норильского района, Норильск

О сульфидных Cu-Ni рудах написано много (М. Н. Годлевский 1959, Сульфидные Cu-Ni руды …, 1981 и др.), тем не менее, остается много нерешенных вопросов.

Многолетние естественноисторические минералогические наблюдения геологических тел, а также минераграфические исследования, позволили установить картину сложного онтогенеза минералов рудных залежей.

Прослежены эволюционные ряды минералов. Образование каждого нового минералов сопровождались многочисленными зарождениями и дорастаниями ранее образованных минералов. Наложение структур каждой стадии минералообразования отличается высокой дискретностью и, подобны многослойному компьютерному рисунку, где каждый слой дорисовывался многократно и непоследовательно. В процессе эволюции минерального вещества, происходила последовательная кристаллизация каждого минерала, его самоочистка от примесей, зарождение новых минералов на основе примесных элементов, их рост, следующая стадия самоочистки и т.д. и т.п. Общую тенденцию эволюции медно-никелевых руд можно характеризовать как долгоживущую жилу-“канал” с изменяющимся вектором тяги, в котором, на первично убогой пирротиновой вкрапленности, гидротермальные растворы 60 млн лет (Спиридонов Э. М., 2005 г) в крайне нелинейном режиме творили окисно-сульфидный “роман”, последней страницей которого, оказалась сульфидная. В настоящей заметке представлена лишь небольшая часть из выявленных эволюционных минералого-структурных рядов различных геологических тел.

Если залежь сульфидной Cu-Ni руды изучать как историческое геологическое тело, то можно наблюдать следующую последовательность кристаллизации минералов. Рассмотрим линейный вариант онтогенеза.

1. внутри или вблизи интрузии основного состава первым образуется клинопирротин с изоморфным никелем в виде зернистых скоплений (клРо з). Его многократные перекристаллизации высвобождают Ni в виде пентландита (Pnt) и изменяют клРо з в пирротин (Ро). Pnt последовательно образует линзовидную (л), бахромчатую (б) и каемчатую (к) морфологические разновидности. Очередная перекристаллизация клРо (Ро), после образования Pnt к, “загоняет” последний внутрь более крупных зерен Ро (Pnt рк I): **клРо з→ Pnt л→ Pnt б→ Pnt к + Ро (=Pnt рк I).**

2. Халькопирит образуется по межзерновым промежуткам Ро з сначала в виде мелких зерен (Ср з), преобразующимися в каймы (Ср к). Замещение клРо з сопровождается: образованием линзовидных обособлений (Ср л), дорастанием сплошным фронтом (Ср д) до пятнистых (Ср пят) агрегатов и мономинеральных полей. Агрегаты Ср наследуют включения клРо (Ро).

Ср з→Ср к→Ср л→Ср д(=Pnt рк II)→ →Ср к-пят→Ср пят

3. Происходит преобразование Pnt к до Pnt п (порфировидного) и его метакристаллов (кр): **Pnt** к-п→ **Pnt** п→ **Pnt** п-кр→ **Pnt** кр**.**

4. Образуются новые морфологические разновидности безникелистого клРо: зернистая (з), прожилковая (пр), каемчатая (к), пластинчатая (пл), решетчатая (реш) и дорастания (д). КлРо сплошным фронтом замещает агрегаты Ср пят, Cub пят, Pnt п. В клРо д реликты этих минералов образуют эмульсиевидные (эв) остатки от замещения. Происходит преобразование клРо в Ро и троилит (Tr) через стадию линзовидных двойников: **клРо** з→**клРо** пр→**клРо** к→**клРо**-пл→ →**клРо** реш→**клРо** д(=Pnt рк III)→**клРо** д-кр→ **клРо** кр(=**Pnt** эв, **Ср** эв, **Cub** эв)→**клРо** дв→**Ро** л→**Tr.**

5. Ср замещает Pnt п с обособлением минералов платиновых металлов (мпм). Последовательно образуется Ср пр (прожилковый), превращающий Pnt п в порфирово-скелетный (п-ск), скелетный (ск), пластинчатый (пл), до полного замещения пентландита. При активации Pnt, образуются графические структуры как признак попеременного неоднократного роста (Pnt-Ср граф.).

Ср пр→ Pnt-Ср графика→ Pt з→ Pnt п-ск→ →Pnt ск→ Pnt пл.

6. Кубанит реализуется в морфологических разновидностях подобно Ср. Обычно на этой стадии Ср образует двойники (дв) простого и полисинтетического строения. Кубанит пластинчатой морфологической разновидности образуется только в полях сдвойникованного Ср-та: **Cub з→Cub пр→Cub к→ →Cub пят→Ср дв→Cub пл.**

7. “Перетягивание каната” между Cub, Ср и Pnt рождает значительное структурное и минеральное разнообразие: галенит (Гал), сфалерит, джерфишерит, шадлунит и др. На этом этапе получает право на жизнь новая большая группа МПМ:

Ср пят 2→Cub пр 2→Гал з2→Pnt к2→ →Ср-Cub граф→Pt з2→Ср пят3→Cub пят2.

8. Образуются минералы группы талнахита: талнахит (Тал), моихукит (Mh), путоранит (Пут). Процесс этот обратимый и по моихукиту иногда развивается Ср. Завершается рудный онтогенез борнит-халькозиновой(Борн-Xz) ассоциацией с миллеритом(Mill) и хизлевудитом(Xiz): **Тал→Mh→Пут→Ср→Борн→ →Mill→Xz→Xiz.**

Нелинейная версия изобилует повторными зарождениями и дорастаниями как главных, так и второ-

степенных минералов. Всего в норильском районе установлено более 400 минеральных видов, в т. ч. более 70 МПМ (Козырев С. М., 2003 г). Громадное значение при ретроспективном анализе имеет магнетит, наиболее часто, по сравнению с другими минералами, содержащий многочисленные реликты предыдущих матриц. Его игольчатая разновидность (0.0n мм), образующаяся по базальной отдельности клРо з на самых ранних стадиях онтогенеза Cu-Ni руд, сохраняется до моихукитовых состояния руд, дорастая до 52 мм.

Таким образом, структуры минеральных агрегатов, слагающих залежи Cu-Ni руд, начиная от самого первого минерала, полностью удовлетворяют структурам, образующимся по механизму жильных тел.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА СОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАССОЛОВ

Ю. С. Симакова, Т. П. Митюшева,
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Изучены фазовый и химический состав образований, получающихся при кристаллизации из минерализованных вод различного состава юго-восточной части Мезенской синеклизы (на примере Сереговского месторождения минеральных вод, артезианских скважин у д. Мучкос в Удорском районе). При испарении минерализованных вод в естественных условиях повсеместно можно наблюдать образование светлых налетов и корок соли на поверхности почвы, трубах, окружающих предметах. Фазовый и химический состав подобных образований зависит от солевого состава воды и условий кристаллизации.

Минеральные воды, используемые для бальнеологического лечения на курорте “Серегово”, вскрыты скв. 1-К (в интервале 292—318 м), приурочены к кавернозным, трещиноватым доломитизированным известнякам и доломитам в подошве верхнекулойской свиты (P_1s-a) и к зоне дробления на границе с кепроком (P, D?). Рассолы (минерализация 86—131 г/л) имеют хлоридный натриевый состав (табл. 1) с величиной pH 5.9—7.3 и температурой 4—11 °С, содержат Br (150—202 мг/л), J (0.8—3.5 мг/л), B (106 мг/л), Li (4—8 мг/л), Sr (7—134 мг/л), Mn (0—0.45 мг/л), Cu (0.1 мг/л), Al (0.24 мг/л), Zn (0.0007 мг/л), Mo (0.013 мг/л), SiO_2 (2—20 мг/л), H_2S (до 48 мг/л). Исследования сухого остатка воды скв. 1-К по результатам приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа показывают присутствие Sr, La, Ti, Ba, Mo, V, Zr. Эти элементы накапливаются в рассолах за счет выщелачивания водовмещающих сульфатно-доломитовых образований.

Согласно теоретическим расчетам, проведенным для рассолов Сереговского месторождения, предполагаемый состав сухого остатка минеральной воды может быть представлен следующими фазами: NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, Na_2SO_4, $FeSO_4$, $MgSO_4$. При комнатной температуре в искусственных условиях из минеральной воды скв. 1-К кристаллизуются преимущественно галит (NaCl), в небольших количествах — тахигидрит ($CaMg_2Cl_6$*$12H_2O$) и гипс ($CaSO_4$*$5H_2O$) (табл. 2). При быстром выпаривании воды образуется галит и натрит (Na_2CO_3*$10\ H_2O$).

Для исследования были также отобраны образцы (1–К рез.) из накопительного резервуара скв. 1-К. В естественных условиях в резервуаре кристаллизуется преимущественно гипс, а также самородная сера (табл. 2), наличие которой обусловлено стабильными условиями кристаллизации в пересыщенном растворе, восстановлением водорастворенного сероводорода до элементарной серы.

Минеральные воды, вскрытые скв. 1-СД (в интервале 450—590 м), приурочены к кавернозным, окварцованным известнякам веслянской свиты (P_2kz), тол-

Таблица 1

Содержания макрокомпонентов в минеральных водах

Местоположение, скважина	Содержания макрокомпонентов, г/л						Формула солевого состава воды
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	
Серегово, скв. 1-К	26.5—32.1	3.4—4.6	1.6—2.4	49.9—59.1	1.2—3.4	0.07—0.17	$M_{86-131}\frac{Cl(86-98)\ SO_4(2-4)}{Na(76-82)\ Ca(5-14)\ Mg(8-13)}$
Серегово, скв. 1-СД	4.0—5.2	0.3—0.4	0.2—0.3	4.0—5.7	2.4—3.8	0.11—0.16	$M_{13-16}\frac{Cl(60-76)\ SO_4(23-39)}{Na(80-85)\ Ca(7-9)\ Mg(7-11)}$
Мучкос, скважина древнего рассолопромысла	2.8	1.5	0.1	3.0	2.7	0.16	$M_{10.3}\frac{Cl59\ SO_4 39\ HCO_3 2}{Na85\ Ca10\ Mg4}$

Таблица 2

Химический состав образцов по данным РФСА, мас.%*

№ обр	1-К(рез)	1-К	1-СД	57-1	57-05(1)	57-05(2)
Na	5.15	57.88	25.53	24.53	41.92	38.23
Cl	2.30	40.72	2.47	12.79	1.54	13.09
S	47.58	-	25.90	20.90	36.31	26.41
Mg	1.37	-	1.74	1.91	1.29	1.58
Ca	26.85	1.22	17.92	5.70	1.85	3.41
Br	-	0.06	-	0.03	-	0.03
Sr	0.12	0.02	0.90	0.04	0.11	0.12
K	0.17	0.07	0.18	-	-	-
Th	-	0.03			-	-
Fe	0.16	-	1.21	1.66	0.04	0.04
Al	0.53	-	0.87	1.66	0.23	0.25
Rb	-	-		-	-	-
P	-	-		0.17	-	-
Mn	0.01	-	-	0.16	-	-
Si	0.82	-	3.49	0.32	0.15	0.42

Примечание. Образцы: 1-К — кристаллы соли, образовавшиеся из минеральной воды скв. 1-К при естественном испарении; 1-К(рез) — соляные корки из накопительного резервуара скв. 1-К; 1-СД — соль со стенок скважины 1-СД, 57-1 — налет соли на почве у д. Мучкос, 57-05(1) — соль со скважины рассолопромысла у д. Мучкос; 57-05(2) — налет соли на древесине со скважины древнего рассолопромысла у д. Мучкос.
* — полуколичественный анализ без учета ППП.

Таблица 3

Качественный состав образцов по данным рентгенодифрактометрического фазового анализа

№ обр.	Фазовый состав
1-К	Галит, гипс
1-К(рез)	S , гипс
1-СД	Гипс, тенардит, галит, чезанит, эугстерит, гидроглауберит
57-05(1)	Тенардит
57-05(2)	Тенардит, галит
57-1	Тенардит, галит

Образцы: номера те же, что и в табл. 2.

ще песчаников и глинисто-карбонатных отложений чевьюской свиты (P_2kz). В подошве (инт. 547—590 м) залегают аргиллиты с прослоями гипса вихтовской свиты (P_1u). Воды сульфатно-хлоридного натриевого состава имеют минерализацию 11—15 г/л (табл. 1), pH 7.7—8.4 и содержат Br (16—38 мг/л), J (3.2 мг/л), Sr (76.7 мг/л), температура вод 9.7 °С.

Корки соли, отобранные с поверхности трубы самоизливающейся скв. 1-СД, представлены, помимо галита, целым "букетом" минералов, которые являются в основном водными сульфатами кальция и натрия (табл. 3). Разнообразие кристаллических фаз в данном случае обусловлено, сложным литолого–фациальным составом водовмещающих толщ и, соответственно, минерализованных вод.

В течение многовекового (с XII века) использования естественных рассолов для выварки пищевой соли и в качестве бальнеологических для курорта в районе Сереговского соляного купола, произошло значительное засоление территории. Из большого комплекса элементов, вынесенных водами в поверхностных условиях образуются растворимые соли — галит и гипс, и в незначительных количествах — тахигидрит, натрит. Сухая и теплая погода способствует появлению корок соли на поверхности почвы.

Самоизливающиеся минерализованные воды скв. 9 на правом берегу р. Мезени у д. - Мучкос приурочены к водоносной зоне трещиноватости в кавернозных выщелоченных известняках, мергелях, алевролитах с прослоями ангидритов и гипсов татарского–казанского ярусов пермского возраста. В налетах соли (обр. 57-1) на поверхности земли, на траве присутствуют тенардит (Na_2SO_4) и галит (табл. 3). Образцы соли, собранные с деревянной трубы старого рассолопромысла, практически полностью состоят из тенардита, что отражает сульфатно-хлоридный натриевый состав минерализованной воды (табл. 1) при температуре вод 10 °С и величине pH 8.7.

В целом можно отметить, что в поверхностных условиях новообразование солей из минерализованных подземных вод определяется главным образом химическим составом вод, разностью температур, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных параметров среды поверхностных и глубинных условий. При кристаллизации из минерализованных подземных вод в поверхностных условиях наиболее стабильными оказываются галит, гипс, тенардит (в зависимости от химического состава воды).

Следует также подчеркнуть, что вокруг самоизливающихся скважин минерализованных вод формируются ореолы засоления, происходят изменения всей биогеосистемы (почв, грунтовых вод, растительности и т. д.). Самоизлив высоконапорных минерализованных вод в течение длительного времени (десятки лет) приводит к истощению запасов подземных вод.

ПЕРВАЯ НАХОДКА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАМПРОФИЛЛИТА НА УРАЛЕ

А. А. Соболева[1], Д. А. Варламов[2]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Минералы семейства **лампрофиллита** с обобщенной формулой $(Sr,Ba)_2\{Na_3Ti[Ti_2O_2(Si_2O_7)_2](OH,F)_2\}$ являются характерными акцессорными минералами ультраагпаитовых массивов. Собственно лампрофиллит отличается преобладанием стронция в составе и часто становится важнейшим его концентратором. Намного реже встречается в природе его изоструктурный бариевый аналог **баритолампрофиллит**, образующий с лампрофиллитом непрерывный ряд при полном изоморфном замещении Sr↔Ba. Эти минералы характеризуются довольно изменчивым составом и могут содержать существенные примеси K, Fe, Mn, Nb, в меньших количествах в них отмечаются Ca, Mg, Al [1, 2]. В прочих геологических обстановках минералы этого семейства весьма редки. Нами эти минералы были обнаружены при исследовании акцессориев из умеренно-щелочных габбро Ельминского габбро-гранитного массива. Находка таких минералов крайне необычна для основных пород вообще, а также (по доступным авторам данным) является первой для Уральского региона [3].

Ельминский габбро-гранитный массив расположен на Северном Урале во фронтальной части Выдерьинско-Ниолсовского аллохтона — составной части Ляпинско-Кутимского мегантиклинория, входящего в состав Центрально-Уральского поднятия. Массив имеет сложное строение: наиболее ранней фазой являются мелко- и среднезернистые мезо- и меланократовые габбро, преимущественно амфиболовые, небольшим распространением пользуются порфировидные диориты, гранодиориты, а на заключительном этапе сформировались биотитовые граниты и лейкограниты, часто гранатсодержащие, которые прорывают, "пропитывают" и гранитизируют габброиды. Возраст габброидов ранневендский, а гранитов — раннекембрийский (неопубликованные данные — по цирконам, U-Pb метод, SHRIMP).

Индивиды лампрофиллитов были извлечены из мелко-среднезернистых мезо-меланократовых габбро, сложенных роговой обманкой (40—60 %) и интенсивно соссюритизированным плагиоклазом (60—40 %). Акцессорные минералы представлены апатитом, титанитом, цирконом и баритом; рудные — ильменитом, гематитом и сульфидами. Габбро, в которых были обнаружены лампрофиллиты, характеризуются повышенной щелочностью (K_2O+Na_2O — 5.19 %, Na_2O/K_2O — 2.04), высоким содержанием титана и умеренной глиноземистостью. В породе отмечено высокое содержание бария (в 2 раза превышающее кларк для основных пород), что и привело к образованию собственных минералов бария — баритолампрофиллита и барита.

Выделенные минеральные индивиды (сконцентрированные в неэлектромагнитной фракции совместно с титанитом) представлены красно-коричневыми (до светло-коричневых) просвечивающими или прозрачными кристаллами размером 100—200 мкм (редко до 400 мк), отличающимися от титанита характерным тонкопластинчатым обликом (рис. 1, а), весьма совершенной спайностью по (100), изломом от ступенчатого до листоватого, а также сильным стеклянным блеском. При больших увеличениях хорошо видно как тонкослоистое строение индивидов, так и "канальное" строение отдельных пластин (рис. 1, б). В кристаллах встречены включения (до 10—12 мкм) Sr-апатита, флюорита, натролита и астрофиллита (два последних диагностированы предположительно, по данным только микрозондового анализа). Пластинки лампрофиллита (до 30—40 мк) иногда встречаются в виде включений в зернах титанита. Диагностика минеральных

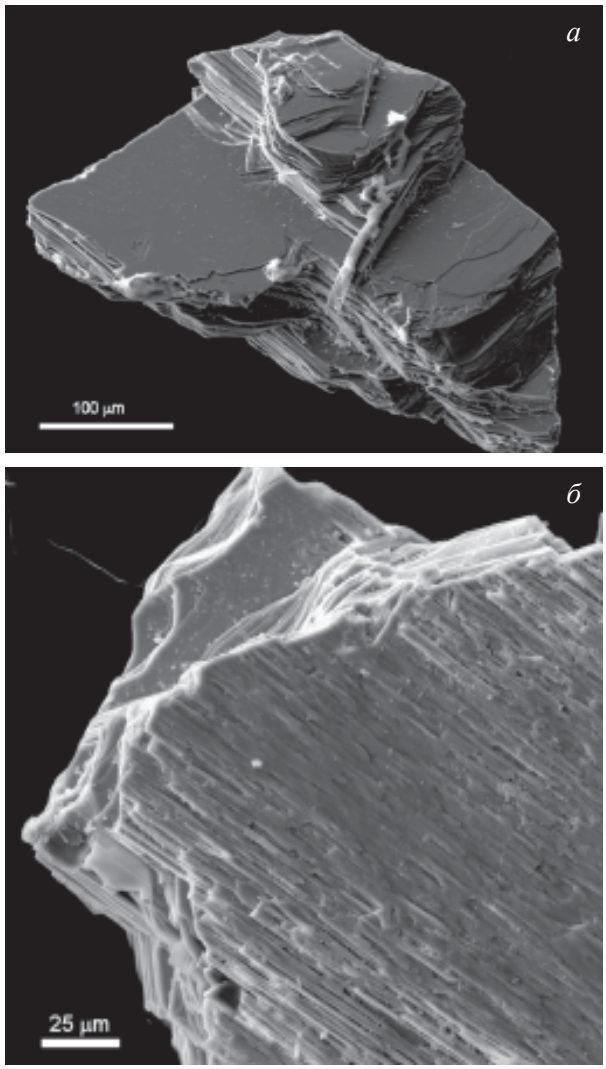


Рис. 1. Морфология и характер поверхности зерен лампрофиллита: (а) общий вид одного из зерен, (б) "канальный" характер слоев индивидов лампрофиллита, темное включение — Sr-апатит. Изображения выполнены во вторичных электронах

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	BaO	SrO	F	Nb_2O_5	Total
1	29.77	29.04	0.25	3.38	3.11	0.56	1.03	10.23	2.00	8.70	11.05	1.63	0.02	100.77
2	28.97	28.87	0.46	3.32	1.57	0.78	1.48	9.41	1.70	10.13	8.96	2.05	0.28	97.98
3	29.53	28.44	0.77	2.77	2.77	0.76	0.81	8.90	2.51	14.94	6.34	1.57	0.48	100.59
4	29.64	27.32	0.07	2.79	2.47	0.26	0.93	9.04	3.11	17.46	4.99	1.37	1.24	100.69
5	28.53	27.48	0.11	4.29	0.69	0.74	1.07	8.86	2.63	19.70	2.86	1.43	0.25	98.64
6	28.42	27.31	0.02	2.54	2.64	0.23	0.74	8.79	2.53	21.48	2.89	2.01	0.00	99.61

Примечание. Анализы сделаны в ИЭМ РАН на электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Link INCA, измерений ОН группы не проводилось (теоретические содержания 0.5—1.5 % + данные ИК) ввиду малых количеств минерала.

видов была проделана по данным микрозондового анализа (таблица), данным ИК-спектроскопии (проведена Н. В. Чукановым, ИПХФ РАН), а также по данным рентгенодифракционного анализа. Последний показал высокую сходимость с данными ASTM и базами данных Ферсмановского музея и WWW-Mincryst (основные измеренные d [*hkl*] — 2.758 [*221*], 2.124 [*131* и др.], 3.184 [*600*], 3.359 [*311* и др.]).

Полученные ИК-спектрограммы полностью отвечают промежуточным членам ряда лампрофиллит — баритолампрофиллит [4]. Диапазон составов лампрофиллитов достаточно велик, соотношения Ba/Sr (при практически линейной их корреляции R = –0.96) меняются от 0.53 до 5.03 (в таблице приведены типичные составы).

Обнаружение лампрофиллитов (и других минералов ультраагпаитовых ассоциаций), свойственных обычно высокощелочным породам, в умеренно-щелочных габбро Ельминского массива, входящего в состав доуральских образований, может свидетельствовать о существовании на рубеже раннего-позднего венда в данном месте глубинной магматической активности в условиях мощной континентальной коры.

Литература

1. Хомяков *А. П.* Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.

2. *Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П.* Минералы Хибинского массива. М: Изд-во “Земля”., 1999. 320 с.

3. *Юшкин Н. П., Иванов О. К., Попов В. А.* Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, 1986. 294 с.

4. *Чуканов Н. В. и др.* Набалампрофиллит Ba(Na,Ba) $\{Na_3Ti[Ti_2O_2Si_4O_{14}](OH,F)_2\}$ — новый слоистый титаносиликат группы лампрофиллита из щелочно-ультраосновных массивов Инагли и Ковдор, Россия // ЗВМО, 2004. № 1. С. 59—72.

ТОРИЕВЫЕ И ТОРИЙСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ГРАНИТАХ ЕЛЬМИНСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

А. А. Соболева, И. В. Швецова, В. Н. Филиппов
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Ториевые и торийсодержащие минералы являются обычными акцессорными минералами некоторых магматических пород — сиенитов, а также гранитоидов повышенной щелочности и щелочных: биотитовых гранитов и их пегматитов, жилы которых часто залегают в амфиболитах и габброидах, мусковит-биотитовых гранитах и их простых незональных пегматитах [2].

Ельминский габбро-гранитный массив расположен во фронтальной части Выдерьинско-Ниолсовского аллохтона — составной части Ляпинско-Кутимского мегантиклинория, входящего в состав Центрально-Уральского поднятия. Граниты Ельминского массива являются его наиболее поздней фазой. В связи с ними отмечается гранитизация пород более ранних фаз — преобладающих в сложении массива мелко-среднезернистых мезо-меланократовых габбро, среди которых преобладают амфиболовые разности, и слагающих ограниченные площади порфировидных диоритов—гранодиоритов. Наряду с рассеянной гранитизацией, в породах ранних фаз наблюдаются секущие жилы средне-крупнозернистых пегматоидных и мелкозернистых аплитовидных, иногда с порфировидными выделениями калиевого полевого шпата и плагиоклаза, гранитов с отчетливо интрузивными контактами. Мощность их небольшая — до 1 м. Минеральный состав пород из гранитных жил (об. %): калиевый полевой шпат — 15—65, кварц — 20—45, плагиоклаз — 15—55, биотит — менее 1. Акцессорные минералы представлены баритом, апатитом, ру-

тилом, титанитом, цирконом, алланитом, торитом, монацитом, рудные — пиритом, халькопиритом, халькозином. Граниты принадлежат к нормальному и умеренно-щелочному петрохимическим рядам, характеризуются преимущественно калиево-натриевым типом щелочности ($Na_2O/K_2O \sim 2.7$) и весьма высокой глиноземистостью (al' ~ 10). Они обеднены большинством элементов-примесей по сравнению со среднемировым составом низкокальциевых гранитов, за исключением (в скобках указан кларк концентрации) тория (1.9), стронция (1.7) и урана (1.1).

По содержанию Th и U, согласно классификации Л. В. Комлева [3], рассматриваемые породы наиболее близки к гранитам повышенно радиоактивным при явно выраженном недостатке урана. Значение модуля Th/U в них очень высоко — в среднем 12, а часть их проб отличается еще более высокими отношениями, достигающими 24. Можно предположить, что такие высокие величины Th/U связаны с перераспределением Th и U при щелочном метасоматозе позднемагматической стадии.

Торий образует в гранитах собственные минералы, относящиеся к группе торита, а также присутствует в виде примеси в минералах редких земель — монаците, алланите и, предположительно, бритолите-(Ce). Диагностика минералов проведена по их химическому составу, определенному методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, и морфологическим особенностям, выявленным в результате электронно-микроскопического изучения.

Минералы группы торита ранее были отмечены в качестве акцессорных в доордовикских гранитных массивах Центрально-Уральского поднятия: Торговском, Народинском, Неройско-Патокском, Ильяизском, Маньхамбовском [5], относящихся к сальнерско-маньхамбовскому комплексу северной части Ляпинско-Кутимского мегантиклинория. Кроме того, эти минералы выявлены в гранитоидах Мойвинского, Шудьинского и Велсовского массивов [6], входящих в велсовский комплекс, развитый в южной части этого мегантиклинория — в Вишерско-Кутимском антиклинории. В химическом отношении были изучены минералы из двух последних интрузий. Так, торит из гранитов Шудьинской интрузии представлен натриевым феррифосфоторитом и натриевым ураноторитом, а Велсовской — натриевым ураноторитом и феррифосфоторитом [6]. На Полярном Урале, в Харбейском антиклинории, в редкометалльных метасоматитах Тайкеуского рудного узла, развитых по доордовикским гранитам и метаморфитам, также отмечен торит, который здесь представлен ферриторитом и ферриураноторитом [4].

Торит обнаружен в минералогических пробах гранитов Ельминского массива в виде мелких обломков призматических кристаллов коричневого цвета, с раковистым изломом, размером 16—230 мкм (рис. 1, а), агрегатов мелких зерен размером 2—4 мкм (рис. 1, б), а также мелких, до 4 мкм, включений в кристаллах циркона. По химическому составу (таблица) изученные зерна соответствуют фосфоториту (ауэрлиту).

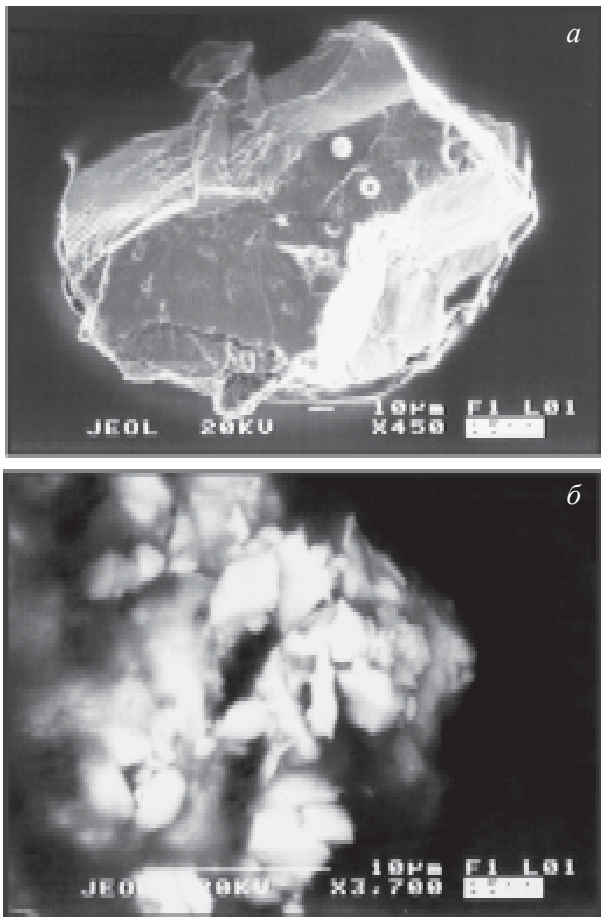


Рис. 1. Морфология выделений торита. (Состав приведен в таблице, колонки № 2, 5). Электронно-микроскопические изображения в режиме вторичных (а) и упругоотраженных (б) электронов

Известно, что фосфотириты характерны для жильных фаций гранитных массивов [1]. Эта закономерность отмечена для торитов в интрузиях велсовского комплекса [6] и подтверждается нашими результатами. Вместе с тем, без определения сингонии данного минерала, нельзя исключить, что он может быть близок к хаттониту.

Монацит-(La, Nd) обнаружен в гранитах Ельминского массива в виде призматических микрокристаллов с коэффициентом удлинения 5—6, имеющих длину 1—2 мкм, заключенных в эпидоте. Из-за малого размера выделений их химический состав точно не определен. Содержание ThO_2 в изученных нами зернах монацита составило не менее 3 мас. %.

Алланит в рассматриваемых породах представлен изометричными и слегка удлиненными ксеноморфными зернами коричневого цвета размером 15—60 мкм. Содержание ThO_2 в алланите из гранитов Ельминского массива составляет 1.4—3.0 мас. %.

В алланите из жилы гранитов Ельминского массива обнаружены включения минерала, близкого по составу к *бритолиту-(Ce)*. Они представлены индивидами параллельно-пластинчатого облика размером до 15 мкм (рис. 2). Из-за небольших размеров выделений их химический состав определен приблизительно. В минерале содержится не менее 9 мас. %

Химический состав (мас. %) и формульные коэффициенты фосфоторита из жил крупнозернистых (1—3) и мелко-среднезернистых (4, 5) гранитов

Компонент	1	2	3	4	5
ThO_2	59.05	57.42	60.22	57.55	53.29
UO_2	1.11	1.23	0.71	Не обн.	Не обн.
La_2O_3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.04	0.21
Ce_2O_3	Не обн.	Не обн.	0.16	Не обн.	0.24
Nd_2O_3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.22	0.26
SiO_2	9.18	10.21	13.84	16.47	13.83
Al_2O_3	1.78	1.76	4.37	4.35	3.82
Fe_2O_3	2.32	1.16	4.12	4.17	2.34
CaO	2.08	0.47	1.78	2.63	1.97
Na_2O	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1.02
P_2O_5	3.56	2.88	10.21	5.75	5.33
SO_3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1.66
Сумма*	79.08	75.13	95.25	90.92	83.97
Коэффициенты					
Th	1.36	1.55	1.14	1.08	1.07
U	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Ce	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Nd	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Al	0.21	0.25	0.43	0.42	0.40
Fe	0.18	0.10	0.26	0.26	0.15
Ca	0.23	0.06	0.16	0.23	0.18
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
Si	0.93	1.22	1.15	1.36	1.22
P	0.30	0.29	0.72	0.40	0.40
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11

Примечание. Определения выполнены на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром фирмы "Link" в ИГ Коми НЦ УрО РАН.

*Дефицит суммы определяется вероятным вхождением в состав минерала воды и особенностями анализа (определение состава на поверхности неполированных зерен). Расчет формульных коэффициентов проводился методом И. Д. Борнеман-Старынкевич по атомному количеству катионов, находящихся в позиции тория.

Эмпирические формулы:

1 — $(Th_{1.36}Al_{0.21}Fe_{0.18}Ca_{0.23}U_{0.02})_2[(SiO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.30}]_{1.23}(OH)_{2.53}$

2 — $(Th_{1.55}Al_{0.25}Fe_{0.10}Ca_{0.06}U_{0.03})_2[(SiO_4)_{1.22}(PO_4)_{0.29}]_{1.51}(OH)_{1.79}$

3 — $(Th_{1.14}Al_{0.43}Fe_{0.26}Ca_{0.16}U_{0.01})_2[(SiO_4)_{1.15}(PO_4)_{0.72}]_{1.87}(OH)_{0.24}$

4 — $(Th_{1.08}Al_{0.42}Fe_{0.26}Ca_{0.23}Nd_{0.01})_2[(SiO_4)_{1.36}(PO_4)_{0.40}]_{1.76}(OH)_{0.21}$

5 — $(Th_{1.07}Al_{0.40}Fe_{0.15}Ca_{0.18}Na_{0.17}La_{0.01}Ce_{0.01}Nd_{0.01})_2$
$[(SiO_4)_{1.22}(PO_4)_{0.40}(SO_4)_{0.11}]_{1.73}(OH)_{0.26}$

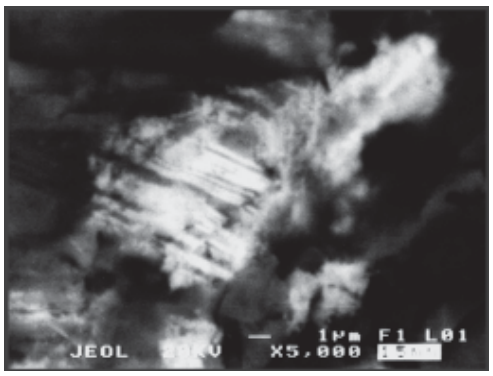


Рис. 2. Параллельно-пластинчатые выделения бритолита-(Ce) (?) в алланите. Электронно-микроскопическое изображение в режиме упруго-отраженных электронов

ThO_2 и 22 мас. % CeO.

Обогащение торием, вплоть до образования ториевых и торийсодержащих минералов, а также высокие значения Th/U отношения, свидетельствуют о том, что формирование гранитов Ельминского массива происходило в условиях мощной континентальной коры на коллизионном или постколлизионном этапах развития доуралид.

Литература

1. Минералы. Справочник под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1972. Т. III. Вып. I. С. 127—140.

2. *Семенов Е. И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). М.: ГЕОС, 2001. 306 с.

3. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 231 с.

4. *Удоратина О. В., Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П.* Особенности состава редкометалльных минералов Усть-Мраморного месторождения (Полярный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Труды научных чтений памяти П. Н. Чирвинского: Сборник научных статей. Вып. 6. Пермь, 2004. С. 47—56.

5. *Фишман М. В., Юшкин Н. П., Голдин Б. А., Калинин Е. П.* Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. Л.: Наука. 1968. 251 с.

6. *Чайковский И. И., Чайковская Е. В.* Акцессорные минералы из гранитоидов велсовского комплекса Вишерского Урала // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Труды научных чтений памяти П. Н. Чирвинского: Сборник научных статей. Вып. 4. Пермь, 2002. С. 50—69.

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА ХУБСУГУЛ (МОНГОЛИЯ)

Э. П. Солотчина[1], В. Н. Столповская[1], М. И. Кузьмин[2], П. А. Солотчин[1], С. Г. Шульженко[1]
[1]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
[2]Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Прогноз глобального изменения климата на нашей планете является одной из актуальных проблем современности. Трудности ее решения напрямую связаны с ощутимым недостатком достоверных данных о климате прошлого, особенно для крупных материков. Новые данные о палеоклимате внутриконтинентальной Азии могут быть получены из осадочной летописи озера Хубсугул (Монголия), второго по величине в Байкальской рифтовой зоне. Хубсугул является горным озером, площадь водосбора всего в 1.8 раза больше площади водной поверхности. Палеоклиматические сигналы в его разрезах отражают процессы, происходившие на небольшой территории, что предполагает наличие в донных отложениях, в том числе и в их минеральной составляющей, отчетливого отклика на локальные климатические события в регионе.

Минеральный состав донных осадков Хубсугула изучался по керну скважины HDP-04, пробуренной в средней части акватории озера в рамках международного проекта “Хубсугул-бурение” в 2004 году. Глубина воды в точке бурения составляла 239.3 м, длина поднятого керна — 81 м. По техническим причинам при бурении не удалось получить образцы из верхней части керна HDP-04. Однако этот пробел компенсируется материалом коротких кернов (до 1.74 м), поднятых гравитационными трубками в 2001—2002 годах с охватом практически всей площади озера. Анализировались природные нефракционированные пробы. Корректная идентификация, определение количественных соотношений, кристаллохимических и структурных характеристик слоистых силикатов в поликомпонентных осадках озера были выполнены авторским методом математического моделирования рентгеновских дифракционных профилей [1, 2]. Метод основан на вычислении интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины [3] и процедурах оптимизации моделируемых параметров быстрыми алгоритмами нелинейного программирования [4]. Количественные определения содержания карбонатов, кварца, полевых шпатов проводились методом ИК-спектроскопии с использованием калибровочных графиков для смесей чистых веществ [5], а биогенного кремнезема — методом щелочной экстракции [6]. Разновидности карбонатов определялись методом рентгенографии с привлечением данных ИК-спектроскопии.

Разрез верхней толщи хубсугульских осадков имеет характерное двучленное строение, подобное разрезам осадков Байкала [7]. Вверху залегают диатомовые илы голоцена с содержанием биогенного кремнезема ($BioSiO_2$) до 20 %, переходящие в алевритистые глины последнего ледникового периода. Между ними наблюдается переходной слой, возраст основания которого (12.23 тыс. ^{14}C лет) соответствует окончанию позднеплейстоценового похолодания. Если основой палеоклиматической летописи Байкала является ритмичное изменение содержания $BioSiO_2$ в зависимости от циклов “потепление/похолодание” вплоть до плиоцена, то в осадках Хубсугула такой четкой записи биогенного кремнезема не обнаружено — плейстоценовые осадки сложены алевритопелитовыми глинами с очень низким содержанием $BioSiO_2$ (1—5 %). Таким образом, поиск минералогических и кристаллохимических индикаторов изменений климата в водосборе озера становится важнейшей частью комплексного подхода к расшифровке палеоклиматических сигналов этого природного архива.

В минеральном компоненте осадков нами установлены слоистые силикаты, кварц, полевые шпаты (преимущественно плагиоклаз), карбонаты, небольшое количество (1—3 %) амфибола, изредка отмечаются гипс и грейгит. Ассоциация слоистых силикатов в разрезе постоянна: это смешанослойные иллит-смектиты, мусковит, иллит, хлорит, хлорит-смектит и каолинит. Поведение обломочных мусковита и хлорита в разрезе невыразительно, но можно отметить небольшой тренд уменьшения их содержания в верхней части разреза. В последний ледниковый максимум содержание кварца и плагиоклаза ~ в 1.5 раза выше, чем в голоцене. Эти данные свидетельствуют о важной роли физического выветривания и соответственно переносе ледниками обломков коренных пород в водосборный бассейн озера. Очень контрастно ведет себя тонкодисперсный иллит. Его доля в алевритистых глинах составляет ~0—5 % слоистого компонента, в то же время она резко возрастает и достигает ~30 % в образцах с максимальным содержанием $BioSiO_2$. Драматические изменения происходят в структуре иллит-смектита: в диатомовых илах голоцена концентрация смектитовых слоев составляет ~75 %, против 20—40 % в иллит-смектитах алевритистых глин плейстоцена.

Отличительная черта хубсугульских осадков в сравнении с байкальскими — наличие карбонатов. Интервалы, обогащенные ими (до 35 % валового состава пробы) встречаются по всему плейстоценовому разрезу. Карбонаты представлены в основном кальцитом (в среднем ~15—20 %) с примесью доломита (~5—7 %), кроме того довольно часто в осадке обнаруживается магнезиокальцит, в единичных случаях его содержание достигает ~5—10 %. Выпадение карбонатов из водных толщ происходит в периоды

похолодания, когда озеро мелеет и становится бессточным. Отсутствие карбонатов в осадках, как правило, сопровождающееся несколько повышенным количеством биогенного кремнезема, является следствием снижения минерализации воды из-за повышения уровня озера в периоды потепления. Несомненный интерес представляет обнаружение в осадках керна HDP-04 редкого водного карбоната — моногидрокальцита $CaCO_3 \cdot H_2O$ [8]. Он отмечается, главным образом, в верхней части разреза (до 21 м), тогда как в нижней наблюдается преимущественно магнезиокальцит. Содержание моногидрокальцита вдоль керна периодически меняется от 0 до 7—10 %, что указывает на изменение условий его осаждения во времени. Вопросы генезиса этого карбоната в осадках озер различных регионов мира являются предметом неутихающих дискуссий [9, 10]. Для его образования характерно большое разнообразие природных обстановок и не менее широкий интервал условий осаждения. Среди важнейших отмечают величину pH не ниже 8.1, определенный интервал Mg/Ca отношений, пересыщенность вод карбонатами кальция. Многие исследователи акцентируют внимание на существовании связи между формированием минерала и жизнедеятельностью различных организмов. Относительно редкие находки моногидрокальцита объясняются не исключительностью условий осаждения, а скорее его метастабильностью. Поэтому, наряду с благоприятными условиями образования этого карбоната, не менее важным является наличие ряда стабилизирующих факторов, среди которых чаще всего упоминается присутствие в воде ионов магния и особенно фосфатных ионов.

На основании полученных данных мы полагаем, что дальнейшие детальные исследования минерального состава осадков, кристаллохимических и структурных характеристик отдельных минералов, анализ условий их формирования и периодичности отложения в разрезе послужат важным, возможно, определяющим фактором расшифровки палеоклиматических сигналов, зафиксированных в хубсугульской осадочной летописи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 05-05-64681.

Литература

1. *Solotchina E. P., Prokopenko A. A., Vasilevsky A. N. et al.* Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // Clay minerals. 2002. V. 37. P. 105—119.

2. *Солотчина Э. П., Кузьмин М. И., Столповская В. Н. и др.* Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул (Монголия) // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 4. С. 527—531.

3. *Reynolds, R. C.* Interstratified clay minerals // Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. G. W. Brindley and G. Brown, eds. Mineralogical Society, London. 1980. P. 249—303.

4. *Гилл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. М.: Мир, 1981. 509 с.

5. *Столповская В. Н., Солотчина Э. П., Жданова А. Н.* Количественный анализ неглинистых минералов донных осадков озер Байкал и Хубсугул (в связи с палеоклиматическими реконструкциями) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 6 (в печати).

6. *Mortlock R. A., Froelich P. N.* A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments // Deep-sea Research. 1989. V. 36. No 9. P. 1415—1426.

7. *Прокопенко А. А., Кузьмин М. И., Калмычков Г. В. и др.* Изменение состава донных осадков озера Хубсугул как показатель изменений климата в Байкальском регионе на рубеже 15-14 тыс. лет назад // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 1. С. 109—112.

8. *Жданова А. Н., Солотчина Э. П.* Моногидрокальцит в донных осадках озера Хубсугул как индикатор изменения климата // Материалы междунар. конф. “Минералогические музеи”, Санкт-Петербург, 2005. С. 116—118.

9. *Last W. M. and De Deckker P.* Modern and Holocene carbonate sedimentology of two saline volcanic maar lakes, southern Australia // Sedimentology. 1990. V. 37. P. 967—981.

10. *Giralt S., Riera S., Klerkx J. et. al.* Recent paleoenvironmental evolution of Lake Issyk-Kul // Lake Issyk-Kul: Its Natural Environment. J. Klerkx, B. Imanackunov, eds. 2002. P. 125—145.

АЛЮМОФОСФАТ СТРОНЦИЯ В ПОРОДАХ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

В. П. Молошаг[1], Е. И. Сорока[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Минералогическими исследованиями на Сафьяновском месторождении впервые для колчеданных месторождений обнаружен алюминий-стронциевый фосфат, состав которого по предварительным данным соответствует гойяциту $SrAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$ с примесями редких земель (таблица). В околорудных серицит-кварцевых породах месторождения он встречается в сростках с баритом и сульфидами. В проходящем свете минерал практически идентичен бариту, отличаясь от него наличием плеохроизма.

Химический состав гойяцита, (мас.%)

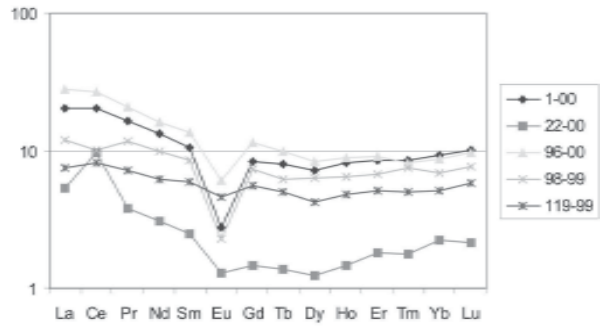
Месторождение	Серра де Эспинхачо, Баийя, Бразилия	Сафьяновское 22/01	Сафьяновское 22/01
P_2O_5	33.91	26.16	25.64
SO_3	0.47	0.60	0.75
SiO_2	0.02	1.20	1.97
TiO_2	0.01	н.о.	н.о.
Al_2O_3	36.67	31.15	29.84
Fe_2O_3	н.о.	0.53	0.44
FeO	0.13	н.о.	н.о.
MgO	0.01	н.о.	н.о.
CaO	6.35	н.о.	н.о.
SrO	11.87	14.50	13.58
BaO		1.75	2.43
La_2O_3		2.09	1.77
Ce_2O_3		3.61	3.27
Nd_2O_3		1.08	1.51
Na_2O	н.о.	н.о.	н.о.
K_2O	0.02	н.о.	н.о.
Сумма	89.56	82.67	81.20

Примечание. Аналитик В. Н. Филиппов, JSM-6400, энергодисперсионный спектрометр "Link" (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар), пустые клетки — нет данных об анализах.

Рудное поле Сафьяновского месторождения локализовано в южной части Режевской структурно-формационной зоны. В нем выделяются три тектонических пластины горных пород, надвинутых друг на друга с запада на восток и разделенных надвигами с западным падением [1]. Верхняя пластина представлена офиолитами, выходящими на поверхность в юго-западной части рудного поля. Средняя пластина представлена вулканитами кислого и среднего состава с прослоями вулканогенно-осадочных и осадочных пород раннедевонского возраста. Нижняя пластина сложена позднедевонскими туфами андезито-базальтов, визейскими известняками и углисто-глинистыми сланцами [1]. В карьере вскрыты вулканиты средней пластины, вмещающие Главную залежь месторождения, которая представлена массивными колчеданными рудами и прилегающими к ней прожилково-вкрапленными медными рудами. Основная часть вскрытых прожилково-вкрапленных руд локализована в серицит-кварцевых метасоматитах [3], в которых и встречается гойяцит.

Исследования распределения редкоземельных (РЗЭ) и редких (РЭ) элементов в серицит-кварцевых метасоматитах месторождения показали, что их субстрат отвечает кислым вулканитам [2]. Спайдер-диаграммы РЗЭ околорудных метасоматитов соответствуют их накоплению в фосфатных минералах [2]. Различие заключается в низком содержании в них РЗЭ, что возможно связано с уменьшением количества апатита как ведущего фосфатного минерала в процессах гидротермальных изменений кислых вулканитов. Уменьшение количества апатита подтверждается снижением содержаний P_2O_5. Вместе с тем в отдельных пробах (22/01) отмечается увеличение содержания церия относительно остальных РЗЭ, в первую очередь лантана и празеодима (рисунок). Именно в этом образце и был обнаружен гойяцит, что позволяет предположить, что редкоземельная минерализация в рудах и околорудных метасоматитах месторождения представлена редкоземельными алюмофосфатами.

Описанные в литературе находки гойяцита в песчаниках Миттерберг (Австрия) и на каолиновом месторождении Лорхайм, Рейнские сланцевые горы (Германия), объясняются аутигенным его происхождением [6]. В целом такая трактовка близка к существующим представлениям о генезисе руд колчеданных месторождений. По данным обзорных публикаций на месторождениях алунита довольно часто отмечаются фосфор-алюминиевые сульфаты и арсенаты с примесями редких земель, а также их собственные минералы [6—8]. В некоторых работах высказывается предположение, что крандаллит, бедантит



Спайдер-диаграмма распределения редкоземельных элементов в околорудных породах Сафьяновского месторождения (обр. 22/01)

и алунит принадлежат к единой минеральной группе, и могли образовываться при замещении апатита алюмофосфатами в процессе гидротермальных изменений, приуроченных к зонам распространения высокоглиноземистых пород [5, 9].

Редкоземельные алюмофосфаты описаны на золоторудных и хрусталеносных проявлениях Приполярного Урала, где встречаются в зонах разломов, в высокоглиноземистых метасоматитах или в кварцевых жилах в зонах разломов в сопровождении высокоглиноземистых минеральных ассоциаций. [4]. Они отличаются переменными содержаниями изоморфных смесей Sr, Ca и РЗЭ, что затрудняет отнесение их к конкретному минеральному виду. Предполагается, что формирование данных алюмофосфатов происходило поэтапно: начиная с редкоземельного флоренсита — через промежуточную поликомпонентную фазу к стронциевому сульфат-фосфату — сванбергиту, а затем к стронций-кальциевому фосфату — гойяциту-крандалиту [4].

В результате проведенных исследований 2005 г. на Сафьяновском месторождении в околорудных серицит-кварцевых породах также были обнаружены высокоглиноземистые минералы каолинит, алунит, включая диаспор, хлоритоид и пирофиллит. По предварительным данным, среди кварц-серицитовых метасоматитов намечаются зоны с достаточно высоким содержанием глинозема (до 28 мас. % Al_2O_3). Таким образом, предполагается, что находка гойяцита на Сафьяновском колчеданном месторождении связана с процессами перераспределения РЗЭ при гидротермальных изменениях, которые наряду с частичным растворением апатита приводили к локально проявленным процессам перераспределения соотношений концентраций алюминия и редких земель в околорудных метасоматитах.

Литература

1. *Коровко А. В., Грабежев А. И., Двоеглазов Д. А.* Метасоматический ореол Сафьяновского цинково-медного месторождения (Средний Урал) // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 692—695.

2. *Молошаг В. П., Прокин В. А., Удачин В. Н., Сорока Е. И.* Распределение редкоземельных и редких элементов в субвулканических породах Сафьяновского месторождения // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 192—198.

3. *Прокин В. А., Буслаев Ф. П., Молошаг В. П., Малюгин В. А.* Геология Сафьяновского медноколчеданного месторождения (по результатам картирования карьера) // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. С. 276—281.

4. *Репина С. А., Юзеева Н. С.* Флоренсит в породах зоны межформационного несогласия на Приполярном Урале // Уральский минералогический сборник, № 13. Миасс: УрО РАН. 2005. С. 91—113.

5. *Сомина М. Я., Булах А. Г.* Флоренсит из карбонатитов Восточного Саяна и некоторые вопросы химической конституции группы крандаллита. ЗВМО, 1966. № 5. С. 537—550.

6. *Dill G. H.* The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review // Earth-Science Reviews. 2001. V. 53. No. P. 35—93.

7. *Morteani G., Ackermand D.* Mineralogy and geochemistry of Al-phospate and Al-borosilicate-bearing metaquartzites of the northern Serra do Espihazo (State of Bahia, Brasil) // Mineralogy and Petrology. 2004. V. 80. No 1-2. P. 59—81.

8. *Rainbow A., Clark A. H., Kyser T. K., Gabory F., Hodson C. J.* The Pierina epithermal Au — Ag deposit, Ancasu, Peru: paragenetic relationships, alunite textures, and stable-isotope geochemistry // Chem. Geol. 2005. V. 215. No. P. 235—252.

9. *Stoffregen E. Roger, Alpers N. Charles* Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration // Canad.Mineralogist. 1987. Vol. 25. P. 201—211.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОРМАЦИИ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ НА СЕВЕРЕ УРАЛА

В. Д. Тихомирова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Блеклые руды являются широко распространенными минералами в гидротермальных месторождениях различных типов. Эти минералы имеют сложный состав, являющийся важным индикатором особенностей рудообразования [2—4]. Блеклые руды северо-уральских месторождений уже исследовались [4], но руды формации медистых песчаников не вошли в этот обзор. В месторождениях формации медистых песчаников блеклые руды отмечаются часто, но распространены там, как правило, не широко.

Нами изучены блеклые руды из двух месторождений севера Урала: Падьягинского и Косьюнского. Хотя эти объекты сходны по геологическому строению и минеральному составу руд, между ними имеются некоторые различия, которые очень хорошо проявлены в составе исследованных блеклых руд. Косьюнское месторождение является типично стратиформным объектом, в котором основная масса руды представлена пластовыми рудами, и меньшая — рудными жилами. Руды месторождения сложены минералами группы халькозина и борнитом. Второстепенными являются халькопирит, галенит, пирит. Среди редких минералов — золото, серебро, блеклые руды, виттихенит. Руды Падьягинского месторождения приурочены к измененным песчаникам и линзовидным жилоподобным телам и характеризуются большим разнообразием минералов. Главными здесь также являются минералы группы халькозина и борнит, кроме того, широко развит халькопирит. Галенит, сфалерит, пирит образуют второстепенные минералы, а редкие представлены блеклыми рудами, золотом, серебром, арсенопиритом, леллингитом, герсдорфитом, бетехтинитом, сульванитом, колуситом, киноварью.

Блеклые руды на Косьюнском месторождении

Химический состав блеклых руд, мас.%

№	Cu	Ag	Fe	Zn	Sb	As	Bi	Hg	Cd	S	Сумма
1	41.42	0.1	6.1	1.06	0.38	22.75	-	-	0.16	24.48	96.45
2	43.2	-	1.99	6.51	0.55	19.7	0.4	0.04	0.07	28.4	100.86
3	44.84	0.13	3.82	1.94	0.22	20.31	0.44	0.04	0.07	28.91	100.72
4	43.5	0.05	5.04	1.8	0.34	20.4	0.4	0.04	0.07	29.4	101.04
5	45.4	0.13	4.2	2.14	0.23	20.1	0.4	0.04	0.07	28.9	101.61
6	48.69	-	2.01	0.7	0.62	19.34	-	-	-	25.12	96.48
7	43.42	-	1.74	0.67	0.5	16.99	-	0.93	-	22.14	86.39
8	42.42	0.24	4.9	2.21	0.42	22.6	-	-	0.2	25.23	98.22
9	42.81	0.14	4.86	2.05	0.54	22.99	-	-	-	25.2	98.59
10	45.22	-	6.08	-		20.11	-	-	-	25.07	96.48
11	45.48	-	6.34	-		20.19	-	-	-	25.06	97.07
12	48.05	0.21	1.17	1.25	0.69	19.16	-	-	0.29	23.04	94.14
13	41.76	0.14	3.92	2.93	1.96	19.72	0.54	-	0.38	28.13	99.48
14	49.75	-	1.59	-		18.21	-	-	3.26	28.4	101.21
15	48.18	-	2.25	0.3		18.67	-	-	3.2	27.35	100.01
16	50.25	-	2.57	-		19.72	-	-	1.62	27.69	101.85
Коэффициент в формуле (в расчете на 29 атомов)											
1	10.22	0.01	1.71	0.25	0.04	4.75	-	-	0.02	11.99	
2	10.00	-	0.52	1.47	0.07	3.87	0.03	0.003	0.01	13	
3	10.32	0.02	1	0.43	0.03	3.96	0.03	0.003	0.01	13.18	
4	9.92	0.01	1.31	0.4	0.04	3.96	0.03	-	0.01	13.3	
5	10.40	0.02	1.09	0.48	0.03	3.9	0.03	-	0.01	13.1	
6	11.93	-	0.56	0.17	0.08	4.02	-	-	-	12.23	
7	11.98	-	0.54	0.18	0.07	3.98	-	0.08	-	12.14	
8	10.27	0.03	1.35	0.52	0.05	4.64	-	-	0.03	12.11	
9	10.33	0.02	1.33	0.48	0.07	4.7	-	-	-	12.06	
10	11.03	-	1.69	-	-	4.16	-	-	-	12.012	
11	11.05	-	1.75	-	-	4.16	-	-	-	12.06	
12	12.29	0.03	0.34	0.31	0.09	4.16	0.08	-	0.04	11.69	
13	9.85	0.02	1.05	0.67	0.24	3.94	0.04	-	0.05	13.13	
14	11.70	-	0.43	-	-	3.63	-	-	0.43	13.24	
15	11.37	-	0.6	0.07	-	3.74	-	-	0.43	12.78	
16	11.60	-	0.67	-	-	3.86	-	-	0.2	12.66	

Примечание. Прочерк в табл. — элемент не обнаружен. Анализы 1—13 — Падьягинское месторождение; 14—16 — Косьюнское месторождение. Кроме того, в ан. 12 обнаружено 0.28 мас. % Mn, а в ан.15 и 16 — 0.06 мас. % Ni. Анализы 2—5, 13 выполнены на электронном микрозонде MS-46 "CAMECA", аналитик О. А. Яковлева; анализы 1, 7—12, выполнены на микрозонде JSM-6400, аналитик В. Н. Филиппов.

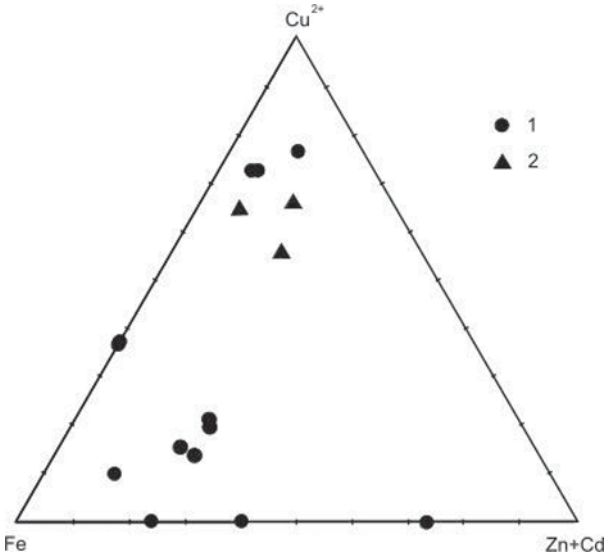


Диаграмма количественных соотношений двухвалентных катионов в составе блеклых руд месторождений Падьягинского (1) и Косьюнского (2)

встречены в виде прожилочки в ковеллине. По составу они относятся к высокомедистым железосодержащим теннантитам ($Cu^{2+}/\sum Me^{2+}$ составляет 55—65 %) с содержанием Cd свыше 3 мас. % (рис.). В них отмечается еще 0.06 мас. % Ni. Примесей Sb и Ag они не содержат (см. таблицу). Особенностью данного теннантита является значительное содержание Cd. Известны кадмистые тетраэдриты с Пай-Хоя, содержащие 1.6—1.8 мас. % Cd [5], казахстанские тетраэдриты (фрейбергиты) с содержанием около 6 мас. % Cd и тетраэдриты из Шотландии, содержащие до 11.7 мас. % Cd [1]. По данным Н. Н. Мозговой и А. И. Цепина содержание Cd в теннантитах обычно не превышает 1 мас. % [2].

На Падьягинском месторождении блеклые руды встречаются как в измененных песчаниках, так и в жилах. Они образуют прожилочки в кварце, тесные срастания с халькопиритом, борнитом, дигенитом, герсдорфитом. По составу это разнообразные по медистости ($Cu^{2+}/\sum Me^{2+}$ меняется от 0 до 70 %) железистые теннантиты с примесью Zn почти до 3 мас % и даже до Zn-теннантита (рис.), часты примеси Cd (до 0.4 мас. %), Hg (до 0.9 мас. %), иногда Mn (0.28 мас. %). Почти повсеместно в теннантитах присутствует небольшое количество Ag и примесь Sb (см. таблицу).

Сравнивая блеклые руды двух объектов, можно отметить большее разнообразие примесей в блеклых рудах Падьягинского месторождения, что свидетельствует о высокой активности соответствующих элементов в рудообразующем растворе и, в результате, более разнообразную минерализацию этого объекта. Так, помимо блеклой руды, Cd отлагается в сфалеритах, Mn — в кальцитах, а Hg и Mn образуют собственные минералы.

Блеклые руды медистых песчаников, медных жильных месторождений [2, 3] представлены, как правило, высокомедистыми Zn-теннантитами. Присутствие в рудах региона Fe-теннантита, как основной разновидности, и постоянная примесь Cd отражает геохимическую специфику блеклых руд североуральских медистых песчаников и соотносится по составу с сульфидными месторождениями о. Вайгач, относящимися к стратиформной рудной формации [4].

Литература

1. *Воропаев А. В., Спиридонов Э. М., Щибрик В. И.* Тетраэдрит-Cd — первая находка в СССР // ДАН СССР. 1988. Т. 300, № 6. С. 1446—1448.

2. *Мозгова Н. Н., Цепин А. И.* Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983. 280 с.

3. *Сатпаева М. К.* Руды Джезказгана и условия их формирования. Алма-Ата: Наука, 1985. 208 с.

4. *Силаев В. И., Тихомирова В. Д., Яковлева О. А., Герасимов А. Ю.* Блеклые руды гидротермальных месторождений севера Уральско-Новоземельской провинции // Записки ВМО. 1986. Ч. 115, вып. 2. С. 177—191.

5. *Юшкин Н. П.* Новая кадмиевая разновидность тетраэдрита // ДАН СССР. 1978. Т. 242, № 2. С. 426—429.

ГЕНЕТИКОИНФОРМАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ АРСЕНОПИРИТА (В ПРИЛОЖЕНИИ К РУДАМ СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ)

Е. Э. Тюкова
Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, Магадан
et@magis.ru

Выполненное исследование относится к минеральному уровню структурной организации материи и содержит данные по взаимосвязи систем “минерал” и “минералогенетическая среда”. Минералогенетическая среда — система с непрерывно меняющимися параметрами и статической, т. е. закрытой, ее можно считать только в фиксированные моменты времени [7]. В связи с этим возникает два вопроса: 1 — в какой степени достоверности минерал отражает в своих конституционных свойствах параметры среды в момент его образования и 2 — какой степени достоверности сохранилась информация о минералогенетической среде к настоящему времени.

1. Арсенопирит нередко преобладает над другими рудными минералами в составе ранних ассоциаций различных типов руд. Следовательно, правомерно полагать, что он несет максимально емкую инфор-

мацию о состоянии рудообразующей среды. В то же время, забуферированность арсенопирита пиритом, леллингитом и (или) пирротином поддерживала некоторые параметры минерагенетической среды на постоянном уровне в течение какого-то времени и в системе успевало установиться равновесие.

2. Исследователи природных ассоциаций арсенопирита [1], а также экспериментаторы, которые занимались синтезом фаз системы Fe-As-S [2, 8] — отмечали высокую устойчивость минерала к эпигенетическим регрессивным преобразованиям.

В качестве примера приводятся некоторые особенности состава и парагенезисов арсенопирита. Вся выборка изученного арсенопирита (несколько тысяч анализов) имеет два статистических пика распределения содержания мышьяка (1 и 2, рис. 1, А), которые соответствуют подсистемам арсенопирита с леллингитом (1) и арсенопирита с пиритом (2) (рис. 1, Б) в тройной системе Fe-As-S (без Co и Ni) по бинарному сечению пирит-леллингит. Так в подсистеме арсенопирит-леллингит (1) среднее содержание мышьяка в арсенопирите мало изменяется в разных типах месторождений и составляет 34.2±0.2 ат. % [6]. В подсистеме арсенопирит-пирит (2) среднее содержание мышьяка в арсенопирите меняется в зависимости от типа минерализации следующим образом: кварц-молибденитовая $As_{ср}$ = 31.6 ат. %, золото-кварцевая $As_{ср}$ = 31.2 ат. %, эпитермальные олово-и золото-серебряная минерализации — $As_{ср}$ = 30.7 и 28.8 ат. % [6].

Эти эмпирические данные по составу арсенопирита вполне согласуются с экспериментальными построениями температура-состав (рис. 1, Б), где ветвь арсенопирита забуферированного леллингитом имеет почти вертикальный наклон в отличие от более пологой линии равновесия арсенопирита с пиритом. Увеличение “сернистости” арсенопирита из ассоциации с пиритом происходит не только с падением температуры минералообразования, но и с повышением окислительно-восстановительного потенциала [4], что также свойственно эпитермальным образованиям.

На примере развития одного гидротермального этапа, формирующего золото-кварцевую минерализацию, установлено, что состав арсенопирита также эволюционирует от относительно более “мышьяковистого” раннего (более высокотемпературного и глубинного) к более “сернистому” позднему (рис. 2).

Наличие на одном месторождении парагенезисов арсенопирита из разных подсистем (рис. 1) свидетельствует о резкой смене условий развития гидротермального процесса и вероятном наличии минимум двух разновременных гидротермальных этапов.

Температурное воздействие на ранее образованный пирит и арсенопирит (например, в экзоконтактовой зоне интрузивного тела) приводит к замещению пирита пирротином, а состав метаморфизованного арсенопирита в общем случае изменяется в более мышьяковистую область.

Исследование арсенопирита методом мессбауэровской спектроскопии [3] показало, что в структуре арсенопирита имеются три типа полиэдров: собственно арсенопиритовые; полиэдры, в которых преобладают атомы мышьяка над атомами серы с железом в “леллингитовой” позиции; и полиэдры, в которых преобладают атомы серы над атомами мышьяка с железом в “пиритовой” позиции, но при этом два последних типа полиэдров не группируются в рентгенозличимые фазы.

При температурах ниже 200—250 °С арсенопирит, как самостоятельная фаза не кристаллизуется (рис. 1, Б), а по нашим данным, реализуется парагенезис пирит-леллингит [5], “зародыши” которой в виде полиэдров, согласно [3], присутствовали в арсенопирите при более высоких температурах. Этот факт

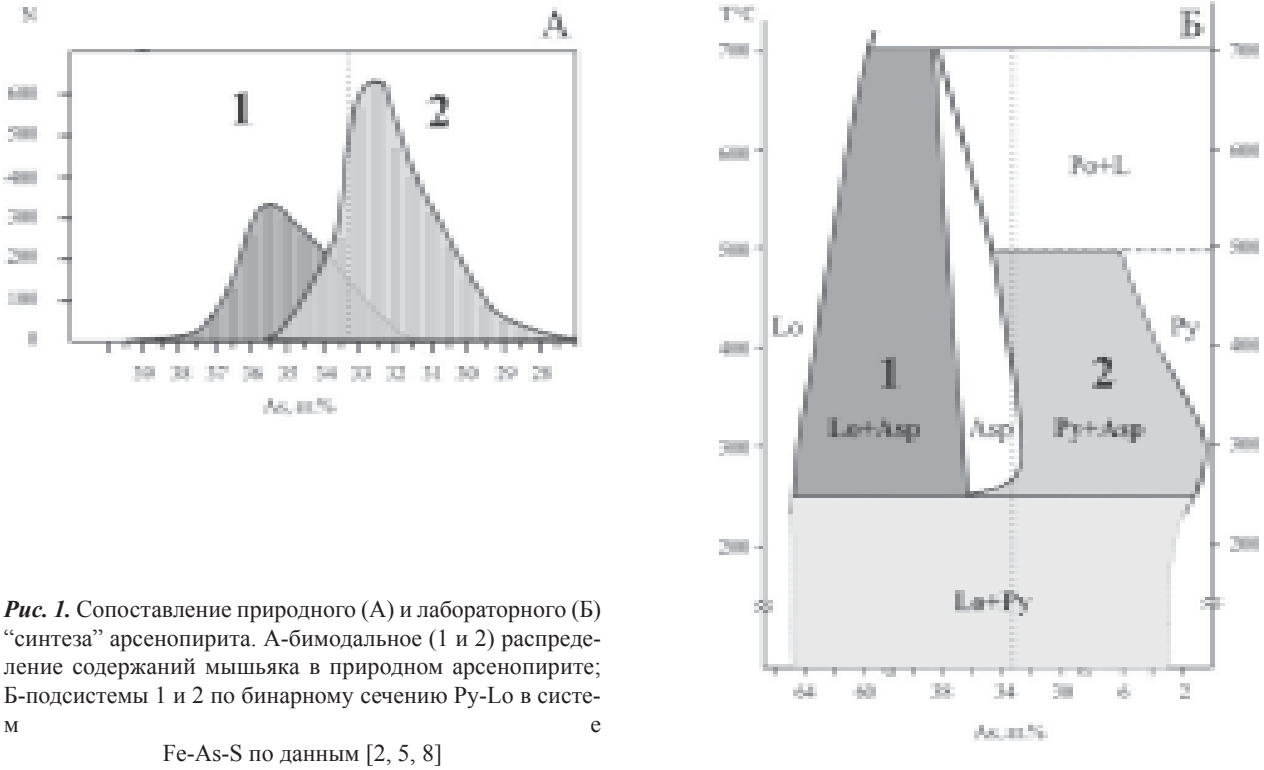


Рис. 1. Сопоставление природного (А) и лабораторного (Б) “синтеза” арсенопирита. А-бимодальное (1 и 2) распределение содержаний мышьяка в природном арсенопирите; Б-подсистемы 1 и 2 по бинарному сечению Py-Lo в системе Fe-As-S по данным [2, 5, 8]

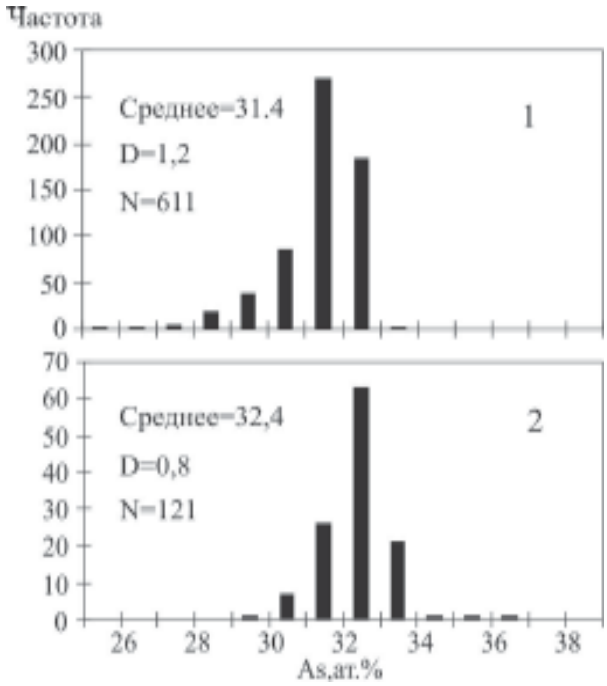


Рис. 2. Содержание As в арсенопирите: 1-850-600 м.; 2-700-270 м. (абсолютные отметки). Наталкинское месторождение

подкрепляется тем, что в природных ассоциациях в заведомо низкотемпературных условиях (например, современные гидротермы, многочисленные эпитермальные месторождения) не установлен арсенопирит, зато широко распространен пирит, мышьяксодержащий пирит, аурипигмент, реальгар, самородный мышьяк и реже — леллингит и пирротин.

Литература

1. *Гамянин Г. Н.* Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозоид // М.: ГЕОС, 2001. 219 с.

2. *Кларк Л.* Фазовые равновесия в системе Fe-As-S // В кн. “Проблемы эндогенных месторождений”. М.: Мир, 1966. С. 160-250.

3. *Мурзин В. В., Семенкин В. А., Суставов С. Г. и др.* Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным мессбауэровской спектроскопии // Геохимия. № 8. 2003. С. 893—901.

4. *Пальянова Г. А., Колонин Г. Р.* “Арсенопиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования”. Геохимия, № 10, 1991, с. 1481—1491.

5. *Тюкова Е. Э., Ворошин С. В.* Об устойчивости арсенопирита при температуре ниже 300 °С // Доклады РАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 392—396.

6. *Тюкова Е. Э.* Состав и парагенезисы арсенопирита в реконструкции геологической истории месторождений (Верхне-Колымский регион) // В кн.: “Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России”. Магадан, 2005. С. 125—156.

7. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии // Л.: Наука, 1977. 290 с.

8. *Kretschmar U., Scott S. D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application // Canad. Mineral. 1976. V. 14. P. 364—386.

КОЛУМБИТЫ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ БОЛЬШАЯ ТУРУПЬЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

О. В. Удоратина
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Рудопроявление Б. Турупья располагается на Северном Урале в истоках рек Б. Турупья и М. Туяхланья. Оно было открыто в ранге геохимической аномалии ниобия в 60-х годах прошлого столетия при проведении поисково-съемочных работ Хартесской и Щугорской партий под руководством Э. Г. Негурицы. Одна отобранная проба исследовалась в ВИМСе, были обнаружены рутил, ильменит, циркон, алланит и незначительные количества колумбита (в основном — псевдоморфозы по пирохлору), бастнезита, редкие кристаллы пирохлора. Анализ был произведен качественно, количественный анализ не сделан. Отмечен низкий выход тяжелой фракции, что свидетельствовало, по мнению исследователей о рассеянной форме нахождения тантала и ниобия в породах.

Первые предположения о колумбите как об основном минерале-носителе ниобиевого оруденения принадлежат А. В. Калиновскому [1]. Он отмечал, что сложным вопросом для Турупьинской группы месторождений остается минеральный состав руд. Проведенные им в 80-е годы комплексные минералогические исследования показали, что минеральной формой ниобия и тантала являются минералы разнообразного состава, преобладающим среди которых является манганколумбит. Кроме того, им отмечалось присутствие разнообразных по составу фаз танталониобатов (среди которых есть селективно танталовые) и возможно присутствие неизвестных фаз алюмосиликатов ниобия. Им было установлено, что танталониобиевые фазы имеют размеры 5—20 мкм, в отдельных редких зернах — до 0.1 мм и что именно это обстоятельство и предопределяет отсутствие минералов в тяжелых фракциях протолочек.

На сегодняшний день установлено [2], что комплексные (Be-Nb-Ta-Zr-REE) руды рудопроявления представлены минералами бериллия (гентгельвин, эвклаз и фенакит), ниобия и тантала (фергусонит, пирохлор, колумбит), циркония (циркон), редких земель (бастнезит). Все исследованные тантало-ниобаты мелкодисперсны, наблюдается также развитие их фаз в матрице породообразующих и акцессорных минералов. Минерализация развивается совместно с альбитизацией и карбонатизацией (переотложение

карбонатов).

Рудопроявление Б. Турупья состоит из трех участков, располагается в пределах центральной части Ляпинского мегантиклинория и приурочено к Турупьинской кольцевой структуре. Щелочно-карбонатные породы слагают линзообразные тела, залегающие среди терригенно-глинистых пород (O_2pl), метаморфизованных в эпидот-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Протяженность рудных тел составляет до 1800 м при общем субмеридиональном простирании трех рудных участков на 6 км и ширине до 150 м. Поведение на глубину остается неясным. В непосредственной близости от этой зоны наблюдаются небольшие тела гранодиоритов, основных и ультраосновных пород.

Установлено [2], что зона измененных пород имеет сложное строение, и в ней четко выделяются три группы пород, отображающих вертикальную зональность (с севера на юг). Самый северный участок (Аномалия 1) сложен карбонатсодержащими хлорит-серицитовыми сланцами участками альбитизированными и окварцованными с линзами интенсивно обохренных и кавернозных альбит-кварцевых пород. Южный участок (Аномалия 3) линзообразной формы сложен карбонатитоподобными (кальцит-доломитовыми) породами, залегающими в раме измененных хлорит-серицитовых сланцев. Но наиболее минерализованные зоны связаны с альбитизированными и окварцованными карбонатсодержащими хлорит-серицитовыми сланцами, слагающими промежуточную зону (Аномалию 2).

Породы интенсивно рассланцованы (нередко наблюдается микроплойчатость) и обладают четко выраженной тонкой полосчатостью, обусловленной чередованием слойков хлорит-серицитового и кварц-альбитового составов. В породах наблюдается микрокавернозность, обусловленная растворением и выносом карбонатов и интенсивное ожелезнение, участками отмечается развитие флюорита, отчего порода приобретает слабый фиолетовый оттенок.

Первые данные по составам колумбитов получены нами в результате микрозондовых исследований шлифов и аншлифов, произведенных на энергодисперсионных аналитических приставках Link AN-10000/85s и 95s в ИЭМ РАН (г. Черноголовка).

В исследованных тонкополосчатых породах колумбит располагается равномерно и в хлорит-серицитовых и в кварц-альбитовых слойках. Колумбит представлен собственно колумбитом, так как содержание Ta_2O_5 менее 20 мас. % (таблица), но представлен Fe-колумбитом и Mn-колумбитом (рисунок).

Минерал наблюдается в породе в виде мелкодисперсной рудной сыпи (на уровне 10—20 мкм) и образует изометричные по форме выделения формиру-

Химический состав колумбитов рудопроявления Б. Турупья

Компоненты	SiO_2	TiO_2	FeO	MnO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ZnO	WO_3	Fe:Mn /Mn:Fe	Ta:Nb
Ферроколумбит (Fe:Mn>3:1)										
613-7	2.3	2.35	17.89	–	69.46	5.93	–	–	–	1:11
613-7	–	4.01	16.27	3.55	68.65	7.5	–	–	1:4.57	1:9
613-7	–	3.04	17.33	3.11	70.55	5.96	–	–	1:0.17	1:11
613-7	–	4.03	16.41	3.24	69.15	7.15	–	–	1:0.21	1:9
613-7	–	3.86	17.23	3.53	69.96	6.93	–	–	1:0.2	1:10
613-7	–	–	18.2	4.10	72.22	6.43	–	–	1:0.22	1:11
613-7	–	2.93	17.29	3.59	70.54	5.63	–	–	1:0.2	1:12
613-7	–	3.39	17.98	3.55	73.34	5.83	–	–	1:0.19	1:12
613-7	–	1.63	14.41	6.67	71.52	9.09	–	–	1:0.46	1:7.8
613-7	–	3.50	14.12	6.43	69.30	10.26	–	–	1:0.45	1:6
Пр. 80 т2	–	1.47	17.25	2.66	70.80	6.45	–	–	1:0.15	1:11
Пр. 80 т2	–	1.35	16.75	2.51	69.76	6.47	–	1.49	1:0.15	1:10.7
Пр. 80 т2	–	1.38	16.80	2.64	70.35	6.98	–	–	1:0.16	1:10.7
Пр. 80 т2	1.80	3.01	17.72	2.44	70.98	3.20	–	–	1:0.14	1:22
Пр. 80 т2	–	2.76	14.60	1.91	63.16	16.75	–	–	1:0.13	1:3.77
Манганколумбит (Mn:Fe>3:1)										
606-22	5.42	1.18	4.40	14.84	61.62	2.81	6.78	–	1:3.37	1:22
606-22	3.91	0.83	5.68	13.83	68.38	2.96	3.92	–	1:2.4	1:23
Пр. 80 т2	6.74	1.19	4.47	13.28	67.06	–	7.26	–	1:2.9	–
Пр. 82 т6	–	0.69	6.46	13.10	74.38	4.83	–	–	1:2.02	1:15
Пр. 82 т6	2.08	1.25	7.69	12.37	72.91	3.11	–	–	1:1.6	1:23
Пр. 82 т6	–	0.51	7.80	12.44	73.02	5.56	–	–	1:1.16	1:13

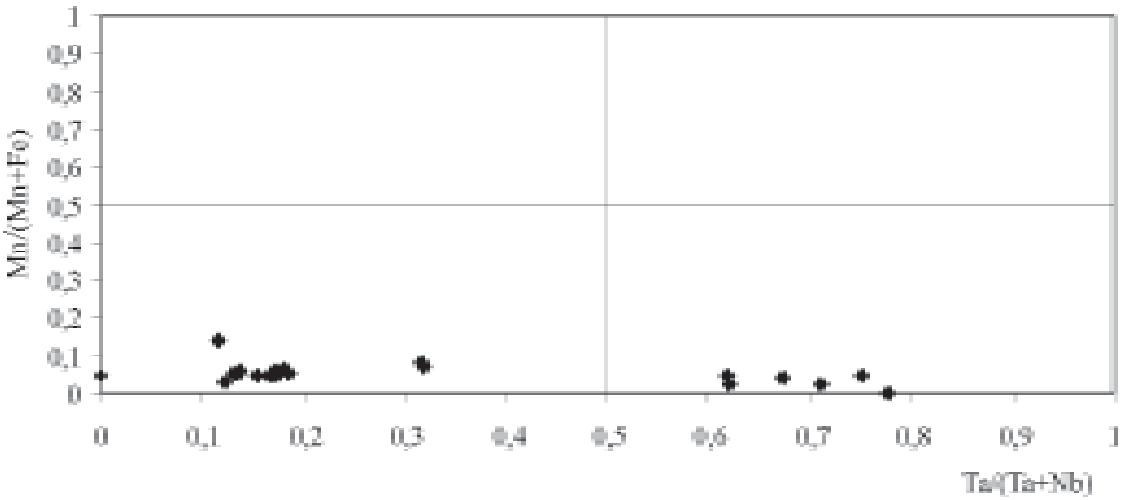


График Mn/(Mn+Fe) – Ta/(Ta+Nb) для колумбитов (ф. ед.) рудопроявления Б. Турупья

ющие цепочки и сгущения. Нередко колумбит развивается по матрице стеклоподобного циркона. Колумбиты характеризуются различными содержаниями железа для Fe- колумбита и марганца для Mn-колумбита (таблица).

Содержание (мас. %) FeO в Fe- колумбитах достигает 18 (при содержании MnO равном 2), а содержание MnO в Mn-колумбитах достигает 15 (при вариациях содержания FeO от 4 до 8). Содержание Nb_2O_5 (мас. %) Fe-колумбите варьирует от 63 до 73, и в более широком диапазоне от 61 до 74 в Mn-колумбите. Содержание же Ta_2O_5 напротив широко варьирует от 3 до 5 мас. % в Mn-колумбите достигая 6 и даже 16 мас. % в Fe- колумбите. Отношение Ta_2O_5/Nb_2O_5 составляет в среднем 1:10 в Mn-колумбите и сильно варьирует от 1:22 до 1:4 в Fe-колумбите.

Учитывая, что более поздние генерации богаче танталом, следует признать более поздним Fe-колумбит, что обусловлено повышением активности кислорода и сменой щелочных условий минералообразования более кислыми. Однако ввиду того, что Fe-колумбит и Mn-колумбит нередко встречаются совместно в исследованных образцах неясно, что является определяющим в поведении Mn и Fe — характер субстрата, щелочность среды, температурные условия или нечто другое, так как не наблюдается развитие марганцевых разностей колумбита по железистым и наоборот. Можно предположить близкоодновременное образование Fe- и Mn-колумбита.

Таким образом, установлено, что колумбит относится к собственно колумбиту и присутствует в виде Mn-колумбита и Fe-колумбита, размерность соответствует 10–20 мкм. В целом танталом богаче Fe-колумбит (Ta:Nb достигает 1:4). Отмечено также, что в исследуемых образцах колумбит развивается на основе циркона, а не пирохлора, как предполагалось ранее.

Литература

1. *Калиновский А. В., Суханов Н. В.* Щелочно-карбонатные редкометалльные метасоматиты на севере Урала. Рудоносные, рудные и нерудные формации Урала: Информ. Материалы. Свердловск, 1985. С. 90—91.

2. *Удоратина О. В.* (Be-Nb-Ta-REE) комплексные руды щелочно-карбонатных метасоматитов (Северный Урал) / Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд: Материалы научной конференции. Иркутск, Издательство Института географии СО РАН, 2005. Т. 2. С. 87—90.

ИНДИКАТОРЫ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В АЛМАЗОНОСНЫХ ПИРОКЛАСТИТАХ СРЕДНЕГО УРАЛА

И. И. Чайковский
Горный институт УрО РАН, Пермь

Изучение алмазоносных пирокластитов Александровского района позволило выявить несколько иной комплекс минеральных фаз, относимых к эксплозивным, по сравнению с туффизитами Красновишерского района. Это муассанит, корунд и стекловатые частицы. Их строение и химический состав исследовался В. И. Силаевым и В. Н. Филипповым в ИГ КНЦ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400.

Стеклянные частицы представлены шаровидными и каплевидными обособлениями содержащими округлые газовые включения и рудную взвесь. Основными компонентами стекол являются известь (33.1–35.1 мас. %), кремнезем (27.6–35.4) и глинозем (13.3–15.1). Пересчет на вероятные фазы показывает, что основными компонентами являются мелилит, рутил, оливин, анортит, перовскит и периклаз. В виде включений зафиксированы каплевидные выделения железа, часто с карбидом титана и ванадия.

Корунд представлен осколками дымчатого цвета, реже голубого и розового. Последний характеризуется примесью хрома (0.65—1.9 мас. % Cr_2O_3). В корунде встречаются самородное железо, рутил, хамрабаевит, пирротин, бадделеит, рутил и разнообразные твердые растворы (корунд-цирконового, корунд-рутил-бадделиитового, корунд-лопаритового и др.), которые локализованы в заливообразных включениях оксида Ca-Al-Si-состава, представляющего, вероятно, остаточный расплав. Эта фаза может быть пересчитана на твердый раствор анортита, энстатита и муллита.

Муассанит представлен осколками и ксеноморфными зернами, некоторые из сторон которых имеют "оплывшую" поверхность. В качестве включений в них выявлен самородный кремний, внутри которого отмечены обособления силицидов с различным соотношением металлов и кремния.

Использование диаграмм фазового равновесия [2] позволяет датировать температуру образований большинства описываемых включений и вмещающих их минеральных образований (таб., рис. 1—2). Возможно, самым высокотемпературным являлся муассанит, который образовался в наиболее восстановленных условиях, затем формировался корунд и стеклянные сферулы. Аномально высокие температуры кристаллизации описываемых фаз, превышающие даже температуры ультраосновных расплавов, а также "лунно–метеоритный" набор минералов (железо, карбиды, силициды, фосфиды) свидетельствуют о крайней необычности этой ассоциации. Характерным также является нестехиометричность состава, широкое проявление изоморфизма и наличие твердых растворов, свидетельствующих о быстрой закалке. Вероятно, эти фазы сопоставимы с наиболее ранними производными, полученными Л. Гроссманом [4] при моделировании последовательности конденсации минералов из остывающей примитивной Солнечной туманности. В его экспериментах первым при температуре около

Высокотемпературные минеральные фазы из алмазоносных пирокластитов Александровского района и включения в них

Минеральные фазы и их окраска		Минеральные включения					
		Простые	Силициды и фосфиды	Карбиды и сульфиды	Оксиды	Твердые оксидные растворы	Силикаты и стекла
Стекло мелилитовое	Дымчатое (1400-1300°)	Fe(1539°)					
	Голубое (1450°)	Fe(1539°)		(Ti,V)C (1800-1630°)	Шпинель (2135°)		
Корунд (2050°)	Розовый (Cr)	Fe(1539°)			Cr-рутил	Ti-Al-Si (1650°)	Альбит (1118°)
	Дымчатый		Me_5Si Me_3Si MeSi Перриит Шрейберзит $Me_{10}P$	TiC (1800°)	Бадделиит (2500°) Рутил (1870°) Al-рутил Ti-корунд	Al-Zr (1900-1800°) Al-Ti-TR-Nb Al-Ti-Si (1750-1700°) Al-Zr-Ti (1700-1550°)	Анортит-энстатит-муллитовое стекло (1700-1500°)
	Голубой			Пирротин (1190°)	Al-рутил Ti-корунд	Al-Fe-Ti Al-Zr-Ti (1700-1550°)	
Муассанит		Si (1420°) (Ba,Si)	$(Fe,Ni,V)Si_2$, $(Me)Si_5$				Андрадит

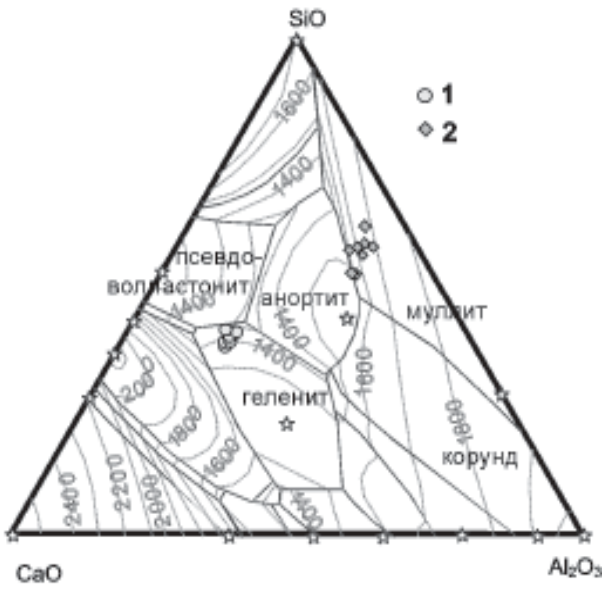


Рис. 1. Положение составов стекол на фазовой диаграмме Осборна и Мьюэна (1960, с дополнениями).
1 — стекловатые сферулы; 2 — включения в корунде

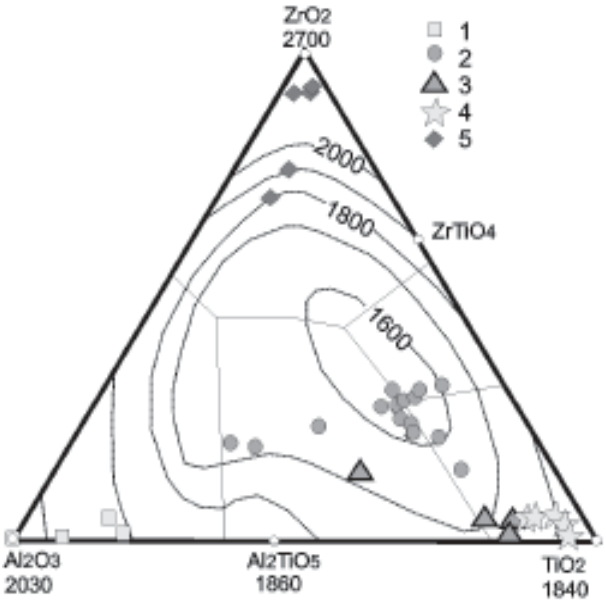


Рис. 2. Положение составов корунда и различных включений в нем на фазовой диаграмме Бережного и Гулько (1955)

1700 °С затвердевал корунд, а затем перовскит, мелилит, шпинель, самородное железо и др. Вероятной средой формирования изученных образований, как и в модели Л. Гроссмана, могла являться плазма, которая генерировалась в процессе окисления мантийных газов транспортировавших алмазы и эндогенный материал в виде пепловых частиц к земной поверхности. О реальности подобного механизма может свидетельствовать установленная эволюция газовой фазы в пирокластитах, проявленная в "замещении" водорода, угарного газа, метана и других гомологов углекислым газом [3]. Представляется, что высокая газонасыщенность определяет специфику уральских эксплозивных алмазоносных структур и значительное содержание в них ксеногенного материала. Вероятно, газовая фаза связана с водородными потоками, генерацию которых А. А. Маракушев и др. [1] объясняют импульсами дегазации (гидридно)-металлического ядра планеты. Таким образом, можно говорить о том, что алмазоносный пирокластический материал в процессе становления испытывает не только действие ударной волны, связанной с расширением газов, как предполагалось ранее [3], но и взрывное окисление, создающее условия, близкие к плазменным.

Литература

1. *Маракушев А. А., Столярова Т. А., Гаврилов Н. М.* Термодинамика эндогенного импактогенеза во взрывных кольцевых структурах // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования.. М. Наука. 1998. С. 82—103.

2. Минералы: Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. М.: Наука, 1974. Вып. 1. 514 с.; Вып. 2. 490 с.

3. *Чайковский И. И.* Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишеского Урала. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2001. 324 с.

4. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula // Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1972. P. 597—617.

РОЛЬ СУБДУЦИРОВАННОЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В. С. Шацкий, Д. А. Зедгенизов, А. Л. Рагозин
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

Как правило, в качестве источника флюидов метасоматизирующих мантию, рассматривается субдуцированная океаническая кора [1, 2]. В то же время, как показывают исследования метаморфических комплексов сверхвысоких давлений массива Дора-Майра [3], а также Кокчетавского массива [4], породы континентальной коры могут быть субдуцированы на глубины, превышающие 100 километров. Согласно экспериментальным исследованиям в системах, моделирующих субдуцированные осадки [5] при P-T параметрах, определенных для алмазоносных пород Кокчетавского массива [6], в них должно наблюдаться плавление. Экспериментальные исследования генезиса метаморфогенных алмазов позволили установить, важную роль в их образовании силикатно-карбонатных расплавов [7]. Эти расплавы могут существенно модифицировать мантию. С ними также могут быть связаны процессы мантийного алмазообразования.

Алмазоносные метаморфические породы Кокчетавского массива содержат уникальную информацию о процессах, происходящих в земной коре субдуцированной на глубины, превышающие 120 км [4, 6]. Результаты детальных минералого-геохимических исследований алмазоносных метаморфических пород вскрытых разведочной штольней свидетельствуют о многоэтапной эволюции алмазоносных метаморфических пород Кокчетавского массива и сложном характере взаимодействия метапелитов и метакарбонатных пород.

Присутствие в гранатах известково-силикатной породы глобул, состав которых отвечает карбонатитовому расплаву, свидетельствует о том, что на прогрессивной стадии метаморфизма наблюдалось частичное плавление протолитов известково-силикатных пород.

Характер распределения редких и рассеянных элементов, а также минералогические особенности позволяют предполагать, что минеральная ассоциация алмазоносных известково-силикатных пород, включающая калиевый клинопироксен, гранат, фенгит и карбонаты образовалась в результате взаимодействия высокоплотного флюида (расплава), обогащенного калием и легкими РЗЭ, с прослоями карбонатных пород. Кристаллизация алмазов относится к этой стадии, о чем свидетельствуют включения высококалиевых флюидов в микроалмазах из известково-силикатной породы [8]. В настоящее время не представляется возможным оценить P-T параметры этого этапа. Можно только отметить, что присутствие фенгита, встречающегося в виде включений в гранате и часто образующего срастания с алмазом, указывает на то, что температуры вряд ли превышали 900 °C. В дальнейшем слои известково-силикатных пород определенного состава претерпели частичное плавление с образованием карбонатитовых расплавов и алмазоносных гранат-пироксеновых пород в качестве реститов. Эксгумация высокобарических пород сопровождалась потерей калия в результате плавления фенгита. Таким образом, субдуцированная континентальная кора на разных стадиях метаморфической эволюции может быть источником флюидов или расплавов, метасоматизирующих верхнюю мантию.

Другим важным источником информации, о роли субдуцированной континентальной коры в процессах модификации мантии являются ксенолиты глубинных пород и включения в алмазах. Проведенные исследования уникального ксенолита эклогита (размер достигает 18 см, вес ксенолита 6.9 кг) с высоким содержанием алмазов из кимберлитовой трубки Удачная дали возможность определить пространственное распределение алмазов и их взаимоотношения с минералами матрицы. Алмазы распределены в ксенолите крайне неравномерно. Гранаты (Mg# 0.80) и пироксены (Mg# 0.91) эклогита характеризуются высокой магензиальностью. По составу они отвечают минералам эклогитов группы А. В то же время, в них [9] практически отсутствует примесь хрома. Пироксен в отличи от пироксенов эклогитов группы А содержит значительную примесь калия (до 0.45 %). Это самое высокое содержание примеси калия, которое отмечалось в пироксенах из ксенолитов эклогитов [9] . В алмазах из ксенолита идентифицированы включения клинопироксенов, гранатов, флогопитов, сульфидов, а также фаз SiO_2 и $CaCO_3$. В одном из алмазов, извлеченном из изученного ксенолита эклогита, было также зафиксировано включение оливина. Присутствие высококалиевого пироксена, оливина и $CaCO_3$ во включениях в алмазах, флогопита в матриксе, ламелей флогопита в пироксенах основной массы вмещающего эклогита, расположение алмазов в межзерновом пространстве и их морфология, дают основание предполагать, что алмазы кристаллизовались при взаимодействии высококалиевого карбонатсодержащего флюида (расплава) с субстратом ультраосновного состава. Источником такого флюида могли быть субдуцированные карбонаты земной коры. Облегченный изотопный состав изученных алмазов из ксенолита также может служить подтверждением участия в образовании алмазов субдуцированного материала. Таким образом, полученные данные, наряду с имеющимися в литературе, дают целый ряд свидетельств

участия корового материала в процессах мантийного минералообразования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-05-64246-а.

Литература

1. *Zindler A., Hart S. R.* Chemical geodynamics // Annu Rev Earth Planet Sci. 1986. v. 14. P. 493-571.

2. *Kogiso T., Tatsumi Y., Nakano S.* Trace element transport during dehydratation processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts // Earth Planet Sci Lett. 1997. V. 148. P. 193—205.

3. *Schreyer W., Massone H.-J., Chopin C.* Continental crust subducted to mantle depth near 100 km: implication for magma and fluid genesis in collision zones // In Myson . O. (ed.): Magmatic processes: physicochemical principles. Geochim. Soc., Spec. Publ., 1/ St Louis (Mo): Geochem. Soc. 1987. P. 155—163.

4. *Sobolev N. V., Shatsky V. S.* Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. 1990. V. 343. P. 742—746.

5. *Hermann J.* Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust // Contib. Mineral. Petrol. 2002. v. 143. P. 219—235.

6. *Shatsky V. S., Sobolev N. V., Vavilov M. A.* Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // Ultrahigh Pressure Metamorphism / Eds. R. G. Coleman, X. Wang, Cambridge University Press. 1995. P. 427—455.

7. *Shatsky V. S., Pal'yanov Y. N., Sokol A. G. et al.* Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan): natural and experimental evidence // Int. Gel. Rev. 2005. v. 47. P. 999—1010.

8. *Hwang S. L., Shan P., Chu H. T. et al.* Crustderived fluid in metamorphic microdiamond // Earth Planet. Sci Lett. 2005. v. 231. P. 295—306.

9. *Sobolev V. N., Taylor L. A., Snyder G. A., Sobolev N. V.* Diamondiferrous eclogites from the Udachnaya kimberlite pipe. Yakutia // Int. Geol. Rev. 1994. v. 36. P. 42—64.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НАНОСФЕРУЛ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА В ВУЛКАНИТАХ УРАЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ СГ-4

Т. А. Шерендо
Институт геофизики УрО РАН, Екатеринбург

В последние годы в науках о Земле большое внимание уделяется изучению наноминералов самородных металлов. Это необходимо при изучении процессов планетообразования и процессов, происходящих в недрах Земли (напр., металло- и рудогенез в условиях континентальной и океанической коры). Кроме того, фактор размерности рудных минералов в нанометровом диапазоне необходимо учитывать при развитии физических основ ряда геофизических методов для зондирования Земли, при разработке прогнозно-поисковых критериев месторождений с ультрадисперсной минерализацией, построении моделей рудообразующих систем и т. п. С другой стороны, в фундаментальной физике и неорганической химии одной из основных является проблема синтеза нанокластеров. В практическом материаловедении необходима разработка способов получения нк — материалов с заданными свойствами и особенно острая проблема — термостабильность ультрадисперсных систем. Большое разнообразие металлических наноструктур с уникальными физическими свойствами, образовавшихся в условиях геологических сред, расширяет границы нашего знания о наносостоянии вещества. Познание механизмов формирования и уникальных свойств этих природных образований может стать одним из путей развития нанотехнологий. При изучении керна СГ-4 впервые в вулканитах Урала обнаружены ультрадисперсные выделения самородного α-Fe и его соединений [1]. Исследования проводились по авторской комплексной методике и показали высокую термостабильность выявленных металлических нанофаз при нагреве на воздухе до 800 °С [2], что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости самородного Fe. В изученных вулканитах разреза СГ-4 и в их аналогах с поверхности металлические фазы представлены образованиями преимущественно сферической формы размером от первых десятков нанометров до 500 нм. Микро- и наносферулы являются, в основном, гетерофазными системами, в состав которых входят нанокристаллические фазы α-Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4, а также Fe_3C и Fe_2C, и они окружены оболочками, чаще всего имеющими слоистое строение [3]. Отдельные наносферулы имеют зеренную структуру поверхностных слоев, состоящих из кристаллитов α-Fe_2O_3 и из других фаз, в том числе карбидов Fe. Исходя из полученных электронограмм, в оболочках исследуемых сферул вероятно присутствие аморфных фаз. В работах по материаловедению сообщается о появлении структурных единиц размером 1—20 нм в неупорядоченных тонких пленках толщиной 10—300 нм, а также об аморфных прослойках в 1—2 нм на межкристаллитных границах раздела и толщиной 5—20 нм — на межфазных границах в гетерофазных материалах [4]. При этом влияние размерного эффекта на физические свойства является очень сильным. В работе [5] установлено влияние первоначального состояния (кристаллическое или аморфное) железооксидных оболочек, покрывающих наночастицы железа, на сохранность металлической фазы. В работе [6] показано, что при получении нанокристаллического железа механоактивацией в гептане

$CH_3(CH_2)_5CH_3$, на поверхности наночастиц железа в присутствии аморфноподобной фазы Fe-C образуются 2-слойные оболочки (верхний слой — оксиды Fe) с высокими защитными свойствами, похожие на вышеописанные у сферул самородного Fe. Высокая термостабильность нанофаз самородного железа, выявленного в вулканитах скважины СГ-4, обусловлена механизмом формирования и условиями транспортировки его с глубин к поверхности Земли. Согласно существующим гипотезам возможны различные модели образования, но наиболее вероятен механизм газоконденсатной кристаллизации металлических нанофаз в восходящих по магмопроводникам глубинных магматических расплавах с участием металлонесущих глубинных восстановленных флюидов C – H состава. При этом формирование гетерофазных оболочек вокруг металлических нанофаз происходило, скорее всего, при кристаллизации последних в магматическом расплаве, быстро поднимающемся из зоны магмообразования к поверхности Земли в изменяющихся P-T условиях и при меняющемся составе газовых флюидов.

Литература

1. *Шерендо Т. А., Гараева А. А., Каретин Ю. С. и др.* Уникальные магнитные акцессории — наноминеральные выделения самородных фаз на основе железа в породах разреза СГ-4 и в их гомологах с поверхности // Результаты бурения и исследований Уральской сверхглубокой скважины (1999-2000). Научное бурение в России: Сб. науч. тр. ФГУП НПЦ “Недра”. Ярославль. 2001. Вып.7. С. 262—270.

2. *Sherendo T. A., Yurchenko L. I., Pushin V. G. и др.* Native Iron — Based Nanophases as a New Class of Nanostructural Formations // The Physical of Metals and Metallography. 2003. V. 95. № 3. P. 276—280.

3. *Шерендо Т. А., Золоев К. К., Юрченко Л. И. и др.* Образование нанокристаллических металлов и их соединений в глубинных породах земной коры // Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов (Сб. научных трудов). Екатеринбург: УрО РАН. 2005. Т. 1. С. 87—98.

4. *Pan X., Mayer J., Ruhle M., Niihara K.* Structure and properties of Si_3N_4 / SiC nanocomposites. // J. Amer. Cer. Soc., 1996. V. 79. P. 585—591.

5. *Shafranovsky E. A., Petrov Yu. I.* Aerosol Fe nanoparticles with the passivating oxide shell. // J. Nanoparticle Res., 2004. V. 6. P. 71—90.

6. *Ломаева С. Ф., Бохонов Б. Б., Сюгаев А. В. и др.* Структурно-фазовый состав и коррозионное поведение высокодисперсных порошков Fe — C в нейтральных средах // Защита металлов, 2005. Т. 41. № 5. С. 501—507.

MICRODIAMONDS FROM METAMORPHIC ROCKS AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION

T. G. Shumilova
Institute of Geology, Komi SC, UD, RAS, Syktyvkar, Russia

The problem of diamond formation connected with metamorphic rocks is attracting numerous investigators. This type of diamond occurrences can provide the huge mass of diamonds like Popigaisky and Kumdikol ones. The majority of publications in this direction are devoted preferably to petrography of HPHT rocks and inclusions. We have tried to systemise knowledge about metamorphic diamonds finds and provided investigations of metamorphic diamonds structural and physical properties features, mineralogy of carbon systems at the occurrences [2].

According to geological settings and typomorphic features of metamorphic diamonds we have established that among metamorphic diamond bearing objects three types of diamonds exist: 1 — impactly metamorphozed (formed by shock HPHT influence); 2 — regional metamorphic (formed at static HPHT); 3 — metasomatic (formed with fluid phase at quite low PT-conditions).

As for the first type, the mechanism of diamond formation is known exactly, it is a solid transformation by martensite transition.

The situation with the regional diamond type is not so simple. According to the modern experimental data on diamond synthesis the static solid transition graphite–diamond (direct transition) can be possible only at pressure higher then 8 GPa and temperature — more then 1400 °C. It means that the regional metamorphic type of diamonds could be possible at the same ultra high PT-conditions. It is important to know that the limits of pressure and temperature used before by geologists were automatically accepted form the another experimental diamond formation mechanism — crystallisation through dissolved carbon of metal melts, which allows to produce diamond at essentially lower pressure — 4 GPa. Thus, the geological metamorphism conditions earlier used are not quite correct as they were taken from another mechanism. The right PT-conditions could be provided not only with lithostatic pressure but with tectonic processes at grains bondaries environment. We have established presence of cubic modification of graphite within granulites of Kola peninsula, the cubic graphite can be formed by transition mechanism within the pressure limit 15—30 GPa [2, 3]. It means that UHPT-conditions could be possible not only at the huge deeps.

The geological features of the metasomatic diamond type were described by Lavrova with co-authors [1] in details. The geology says rather about fluid diamond formation that accords to our mineralogical investigations of kumdykol diamonds and graphite.

We thank the Russian Science Support Foundation for financial assistance and Zayachkovsky A. A. for diamond samples.

References

1. *Lavrova L. D., Pechnikov V. A., Pleshakov A. M. et al.* (1999): A new genetic type of diamond deposit. Moscow. Scientific World, 228 p.

2. *Shumilova T. G.* (2003): Mineralogy of native carbon. Ekaterinburg. UD RAS Press. 318 p.

3. *Shumilova T. G., Kablis G. N., Pushkarev E. V.* (2002). Typomorphic features of graphite mineralization of probable alternative high-pressure sources of diamond: Cubic graphite // Doklady Earth Sciences, V. 387, № 8. P. 958.

МИНЕРАЛОГИЯ АЛМАЗОВ КАРБОНАТИТОВ ОСТРОВА ФУЭРТЕВЕНТУРА

Т. Г. Шумилова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В самом конце прошлого века стало известно о существовании еще одного нового типа коренных алмазоносных объектов, алмазы были обнаружены в карбонатитах Чатагайского комплекса в Узбекистане [1, 3, 5]. Однако, по данным А. В. Лапина с соавторами [3] породы этого комплекса существенно отличаются от классических карбонатитов, а содержащиеся в них алмазы отнесены к метаморфическому кумдыкольскому типу [2].

При изучении магматических карбонатитов о. Фуэртевентура (Канарский архипелаг, Испания) нами также были обнаружены микрокристаллы алмаза [4]. Это первая находка алмазов в данном регионе и вторая (независимая) находка алмазов в карбонатитах, в то же время она является первой в карбонатитах, близких к классическому редкометалльному типу. Проведенные исследования позволили установить особенности алмазов и сопутствующих им минералов, которые в последствии могут быть использованы при разработке критериев поисков алмазов в карбонатитах.

Обнаруженные алмазы представлены параллельными сростками кристаллов октаэдрического габитуса и двойников (рис. 1). Особенностью минералогии данных алмазов является выявление в них минеральных фаз преимущественно цериевого состава. Установлено, что исследованные карбонатиты сложены преимущественно высокостронциевым кальцитом, в котором стронций не образует самостоятельную минеральную фазу, а находится, вероятно, в структуре кальцита, что подтверждается существенным изменением параметров элементарной ячейки последнего.

Тесная связь алмазов с редкоземельными элементами (рис. 2) и экспериментальные данные позволяют выдвинуть гипотезу образования алмазов из карбонатитового расплава-флюида с последующим доростанием кристаллов в условиях метасоматических изменений карбонатита.

На данный момент в мире известно более 500 карбонатитовых тел, многие из которых являются крупными промышленно важными эксплуатирующимися месторождениями, к которым относится знаменитое Ковдорское в Карело-Кольском регионе и целый ряд других. Открытие принципиальной возможности нахождения алмазов в карбонатитах открывает перспективы выявления нового (карбонатитового) источника коренных алмазов, разработка которых может привести к более рациональному (комплексному) использованию редкометалльного карбонатитового сырья.

Кимберлитовые тела долгое время считались единственным источником коренных алмазов. В конце 20-го века было открыто несколько типов алмазоносных пород, в том числе лампроиты, а также им-

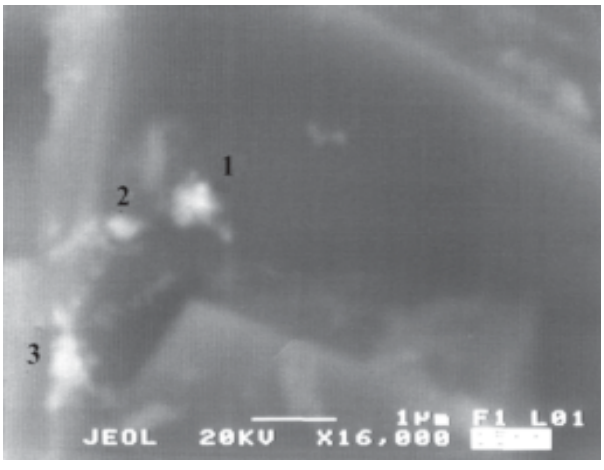


Рис. 1. Сросток двойников алмазов

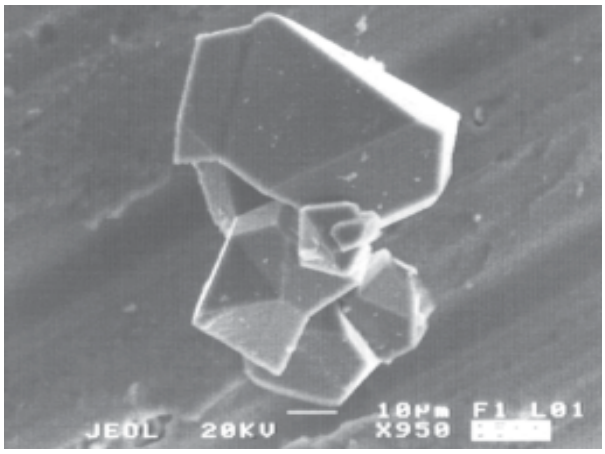


Рис. 2. Редкоземельные фазы в близповерхностной области кристалла алмаза. Изображение в упруго отраженных электронах. 1—3 — частицы преимущественно цериевого состава

пактиты и специфические высокобарические метаморфиты. Обнаружение алмазов в канарских карбонатитах демонстрирует, что алмазоносными могут быть не только карбонатитоподобные объекты чатагайско-кумдыкольского метаморфического типа, но и собственно магматические карбонатиты, которые являются очень близкими к классическому редкометалльному ряду.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке по Государственным контрактам № 02.442.11.7011; № 02.442.11.7280 и Фонда содействия отечественной науке, а также по гранту НШ-5191.2006.5.

Литература

1. Диваев Ф. К. Чатагайский комплекс карбонатитов — новый тип магматических пород Узбекистана // Узб. геол. журнал, № 6, 1996. С. 32—41.

2. Лаврова Л. Д., Печников В. А., Плешаков А. М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный мир, 1999. 228 с.

3. Лапин А. В., Диваев Ф. К., Костицын Ю. А. Петрохимическая типизация карбонатитоподобных пород Чатагайского комплекса Тянь-Шаня в связи с проблемой алмазоносности // Петрология. 2005. Т. 13. № 5. С. 548—560.

4. Шумилова Т. Г. Находка алмазов и графитоподобного вещества в карбонатитах, о. Фуэртевентура, Испания // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005, № 10, С. 17—18.

5. Djuraev A. D., Divaev F. K. Melanocratic carbonatites — New type of diamond bearing rocks, Uzbekistan. In: Mineral deposits: Processes to Processing. Rotterdam: Balkema, 1999. P. 639—642.

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ КРУПНОСТЬ ОБЛОМОЧНЫХ ЗЕРЕН И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА НАКОПЛЕНИЕ АЛЛОТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ОСАДКЕ

Э. С. Щербаков[1], Ю. В. Глухов[2], С. В. Лыюров[2]
[1]Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Гидравлическая крупность — один из основных параметров, определяющих сонахождение минералов разной плотности в осадочной породе. Первоначально сонахождение таких минералов понималось как гидравлическая эквивалентность друг к другу, при которой минерал с большей плотностью обладает меньшими размерами и, наоборот, меньшая плотность минералов определяет его больший размер [2]. В советской и русскоязычной литературе укрепилось понятие гидравлическая крупность, т.е. скорость свободного падения минерала в воде [4] или в тяжелой жидкости [3]. Гидравлическая крупность обломочного зерна определяется его плотностью, размерами, формой и характером поверхности.

В среднедевонских кварцевых песчаниках западного склона Северного Урала распределение обломочных минералов по гидравлической крупности происходило в зависимости от динамики водной среды, т.е. соответствовало условиям седиментации [5]. Исходя из этого, была предложения динамическая диаграмма, по оси абсцисс которой откладывались процентные содержания циркона, а по оси ординат — лейкоксена. Диаграмма была проверена на алмазоносных отложениях Южного и Среднего Тимана [6, 7]. При этом для получения объективной информации оказалось необходимым объединить в одну группу циркон и ильменит, гидравлические скорости которых весьма близки (таблица).

Гидравлическая крупность минералов в воде, см/сек

Минерал	Гранулометрический класс, мм		
	0.1 – 0.16	0.16 – 0.2	0.2 – 0.25
Силлиманит	2.04	2.64	3.4
Кианит	2.22	2.60	3.1
Ставролит	2.41	2.63	3.6
Лейкоксен	2.5 ± 0.2	3.5 ± 0.3	4.2 ± 0.4
Ильменит	3.40	4.0	4.8
Циркон	3.40	4.4	5.50

С помощью упомянутой диаграммы удалось показать, что тело полиминеральной россыпи Ичетъю состоит из нескольких конусов выноса, оконтуренных изоконцентратой лейкоксена 20 %. На участке Золотой Камень восточный край конуса выноса размыт и вдоль него протянулась полоса баров, в которых концентрации ильменита и циркона в тяжелой фракции достигают 48 и 80 % соответственно [8].

Юго-западнее Тимана в пределах Сысольской и Яренгской котловин распространены кварцевые пески сысольской свиты средней юры. В тяжелой фракции этих пород наряду с лейкоксеном ильменитом и цирконом присутствуют и нередко преобладают кианит и ставролит. Разделив минералы на группы с плотностью больше или меньше 4 г/см^3 и затем, показав их на диаграмме (рис. 1) можно наблюдать, что фигуративные точки образцов образовали совокупность в приделах поля направленных водных потоков на суше, кроме одного образца из разреза Иб, пески которого имеют явно мелководное морское происхождение. Псефиты и пески золотоносного россыпного проявления Бездубово занимают верхнюю часть поля

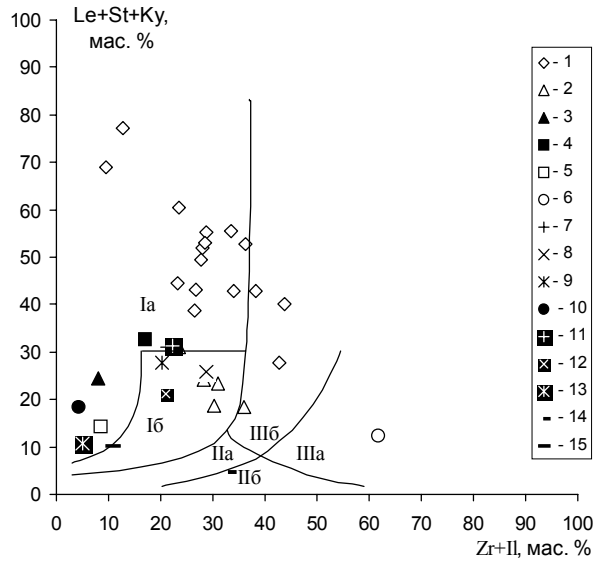


Рис. 1. Динамическая диаграмма зависимости содержаний суммы циркона и ильменита (Zr+Il) от суммы лейкоксена, ставролита и ильменита (Le+St+Ky).

I — поле осадков, отлагавшихся под действием направленного потока на суше и в прибрежной части: Ia — речные и дельтовые осадки, Iб — осадки временных потоков, их выносов в мелководные водоемы (озера) и бассейновые осадки; II — поле осадков, образовавшихся в относительно спокойных гидродинамических условиях: IIа — лагунные, IIб — осадки морских течений и относительно глубоководных отложений; III — поле интенсивных движений морской воды: IIIа — осадки волнений морского мелководья, IIIб — баровые и дельтовые осадки.

Условные обозначения пунктов пробоотбора.
Юрские осадки (сысольская свита, J_2ss): 1 — Бездубово; 2 — месторождение Чернокурка, участки Придорожное, Межег; 5 — Грива; 6 — Иб; 7 — Слуда; 8 — Чухлэм; 9 — Морово. Современные и четвертичные осадки: 3 — Кебырыб; 4 — Грива; 10 — Ваймос; 11 — Кыддзавидзь; 12 — Ныдыб; 13 — Пыёлдино; 14 — Вухтым; 15 — Ракинская

направленных потоков, тогда как мелкозернистые стекольные пески месторождения Чернокурка, расположились в поле слабых и временных потоков.

Точки образцов, отобранных из аллювиальных отложений рек Сысолы и Лузы [1], также расположились в поле направленных потоков на суше.

В отложениях келловейского яруса средней юры Тимано-Печорского седиментационного бассейна (ТПСБ), малые содержания упомянутых выше минералов с плотностью меньше 4 г/см^3 не позволяют воспользоваться предлагаемой динамической диаграммой. В этом случае распределение минералов по гидравлической крупности можно наблюдать в северо-западной части карты-схемы (рис. 2, скв. 40 Седуяха и скв. 140 Колгуев), где последовательная смена максимальных изоконцетрат лейкоксена, ильменита и циркона отражают уменьшение активности волнового режима в прибрежной части моря. Наоборот, скученность и переплетение таких же изоконцентрат в средней части площади (скв. 243, 244 Мишвань и скв. 260 Харьяха) указывают на меньшее различие динамики вод в зоне перехода от внутреннего шельфа к

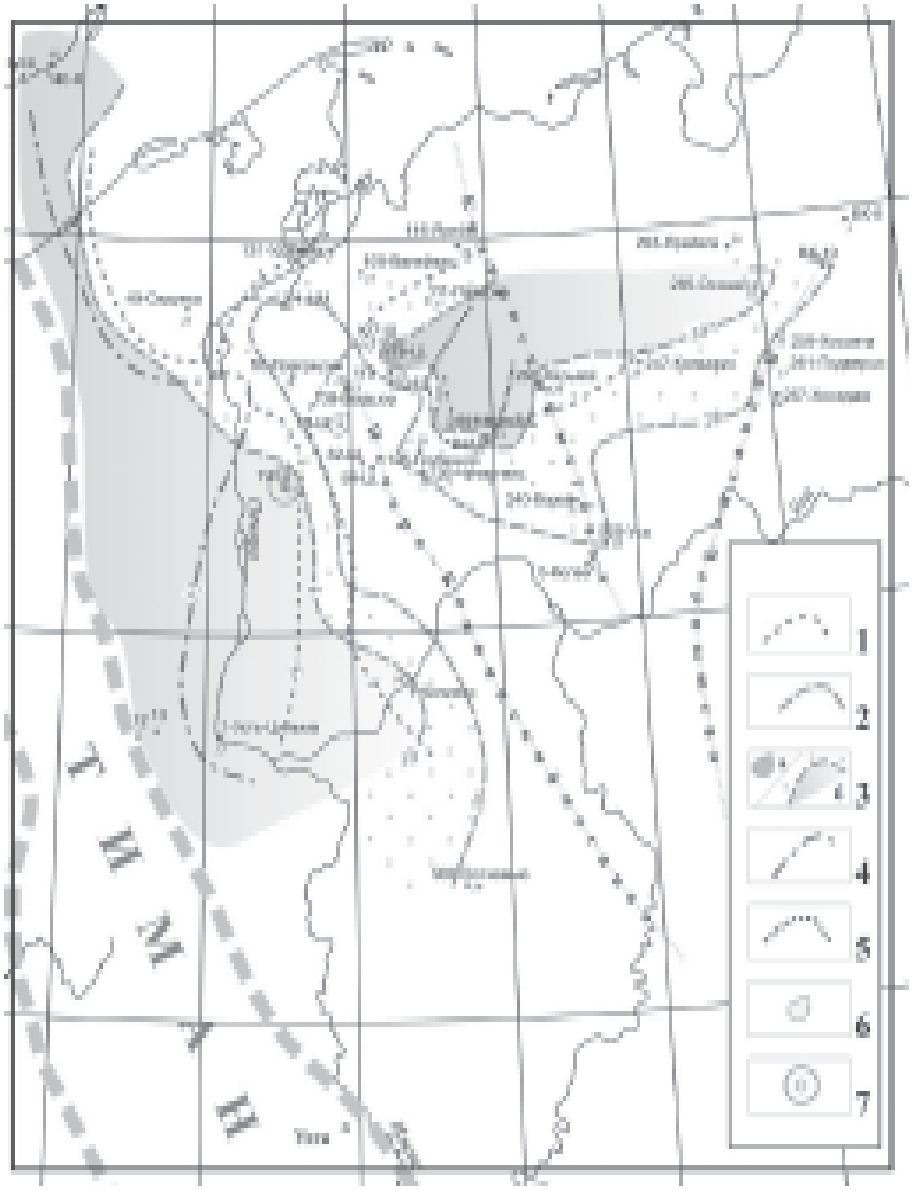


Рис. 2. Карта-схема распределения максимальных содержания аллотигенных минералов в келловейских отложениях ТПСБ (по усредненным данным).

1, 2, 4, 5 — изоконцентраты минералов: 1 — циркон, 2 — ильменит, 4 — лейкоксен, 5 — гранат. Скважина (3а) и площади (3б) с максимальным содержанием ильменита. Скважины с максимальными содержаниями граната (6) и циркона (7)

внешнему. Пятнисто-вытянутое распределение максимальных содержаний минералов в скважинах Шапкина 74, 70, 79 вызвано, по-видимому, процессами природного шлихования в условиях донного течения.

Таким образом, изучение распределения аллотигенных минералов в зависимости от их гидравлической крупности позволяет уточнить генезис отложений и содержащихся в них россыпных образований, а также восстановить палеогеографические обстановки времени их накопления.

Литература

1. *Глухов Ю. В., Лютоев В. П., Филиппов В. Н. и др.* Золото аллювиальных отложений юга Республики Коми // Сыктывкарский минералогический сборник № 32. Сыктывкар, 2002. С. 104—116. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук. Вып. 110).

2. *Гриффитс Дж.* Научные методы исследования осадочных пород. М.: Мир, 1971, 420 с.

3. *Осовецкий Б. М.* Тяжелая фракция аллювия. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1986. 259 с.

4. *Шило Н. А.* Основы учения о россыпях. М.: Наука, 1981. 383 с.

5. *Щербаков Э. С.* Терригенный склон западного склона севера Урала. Л.: Наука, 1977. 159 с.

6. *Щербаков Э. С., Плякин А. М., Битков П. П.* Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Матер. Всеросс. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 39—40.

7. *Щербаков Э. С., Плякин А. М., Битков П. П.* Река, дельта или море. О природе полиминеральной россыпи Ичет-Ю // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2001. № 5. С. 15—17.

8. *Щербаков Э. С., Плякин А. М., Шаметько В. Г., Битков П. П.* Россыпная алмазоносность терригенных отложений Тимана // Геология алмазов — настоящее и будущее (геологи к 50-летнему юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России. Изд-во Воронежского государственного университета, 2005. С. 382—386.

КСОНОТЛИТ КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ БИМЕТАСОМАТОЗА

Р. М. Юркова, Б. И. Воронин
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва
bivrmyrzb@mtu-net.ru

Ксонотлит [$(K_{0.02}Na_{0.06}Ca_{5.76}Mg_{0.09}Fe^{3+}_{0.06})_{5.99}(Si_{5.96}Al_{0.04})_{6.0}O_{18}(OH)_2$] характерен для биметасоматических слоёв родингитов [1,2]. К родингитам, исходя из понимания этого термина, установившегося в литературе, может быть отнесена только часть контактово-реакционных слоёв, а именно средне- и низкотемпературные (<500—550 °С) кальциевые силикатные и алюмосиликатные метасоматические породы. Изучение родингитов, показывают, что родингитизация является широко распространенным (вездесущим) процессом, затрагивающим все типы пород офиолитового разреза и породы вмещающих вулканогенно-осадочных комплексов в случае их непосредственного контакта с серпентинитами, сформированными в результате двухстадийной серпентинизации: ранней псевдоморфной и наложенной гидротермально-метасоматической, непсевдоморфной. Изучение родингитов, этих своеобразных геологических образований, их структурной приуроченности, строения и состава дает дополнительные критерии для понимания условий формирования и становления сложнопостроенных комплексов офиолитов в складчатых областях. Кроме того, изучение родингитов имеет большое практическое значение в связи с поисками поделочных камней (нефриты, цоизититы, пектолититы и др.) и прогнозированием Ag-Au-оруденения, локализованного в некоторых случаях в зонах контакта серпентинитов и алюмосиликатных магматических пород [3]. Авторами изучение родингитов проводилось в связи с исследованиями офиолитовых ассоциаций в палеозонах северо-западной активной окраины Тихого океана: Сахалин, Камчатка, Корякский хребет и Малого Кавказа [2, 4]. В офиолитовом комплексе полуострова Шмидта на Сахалине ксонотлит установлен в биметасоматических колонках родингитов сформированных только по пироксеносодержащим габбродиабазам и диабазам пакетов полудаек второй серии комплекса параллельных даек островодужного типа. Здесь ксонотлит слагает краевые мономинеральные зоны родингитов мощностью 3—10 см . Прожилки ксонотлита выявлены в центральных частях пакетов полудаек второй серии, контактирующих с серпентинитовыми протрузиями. Ксонотлит является довольно редко встречающимся минералом.Морфологически ксонотлит из родингитов представляет собой белый, иногда слабо розоватый волокнистый минерал. Показатели преломления: N_g =1.594+0.001, N_m=N_g, N_p=1.585±0.001, N_g–N_p = = 0.009. Минерал оптически положительный, с малым углом оптических осей. Принадлежность исследуемых минералов ксонотлиту однозначно установлена по результатам его изучения методами дифракции рентгеновских лучей и микродифракции электронов. По рефлексам были определены параметры ячейки. Дж. Гард [5], изучая методом микродифракции электронов синтетические и природные разновидности ксонотлитов, установил существование четырех регулярных политипов этого минерала и двух полубеспорядочных, в структуре которых имеют место нерегулярные смещения кремнекислородных

цепочек волластонитового типа на ± *b*/2 в плоскости (100). При сопоставлении параметров ячеек разновидностей ксонотлита, синтезированных при сравнительно низких (160-180 °С) и высоких (350 °С) температурах, выяснилось, что последние имеют период повторяемости вдоль оси с, как правило, вдвое (иногда вчетверо) превышающий параметр *c* = 7 Е низкотемпературных модификаций. Используя данные, приводимые Дж. Гардом, можно принимать относительно высокие (350 °С) температуры образования ксонотлита из прожилков. Ксонотлиты из краевых зон метасоматических колонок, сформированных за счет пакетов полудаек второй серии, исходя из этих же данных, образовались при более низких температурах (160—180 °С). Источниками Са, так же как и других химических компонентов, необходимых для формирования родингитов, служили исходные магматические породы и связанные с магматизмом флюиды. Обогащение кальцием гидротермальных растворов, циркулирующих в контактовых зонах, прежде всего связано с ранней альбитизацией плагиоклазов дайкового или спилит-кератофирового комплексов офиолитовой ассоциации. С протрудированием блоков офиолитов в предостроводужные вулканогенно-осадочные комплексы (п-ов Шмидта на Сахалине), сформированные автокинетическими потоками, связаны биметасоматические изменения песчано-глинистых пород и туфов в зонах субвертикальных контактов их с гипербазитами. Образование биметасоматических слоёв, судя по особенностям кристаллической структуры ксонотлита (параметр *c* ячейки равеен 14 Е) просходило при температурах 350 °С. Эти принципиально новые данные объяснимы только с позиций диапирового становления офиолитовой ассоциации.

Литература

1. *Колман Р. Г.* Офиолиты. М : Мир, 1979. 261 с.

2. *Юркова Р. М.* Родингиты офиолитового комплекса полуострова Шмидта (Сев. Сахалин) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 2. С. 101—109.

3. *Юркова Р. М., Воронин Б. И.* Цеолиты в контактово-реакционных образованиях, связанных с гипербазитами (Северный Сахалин) // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 146—153.

4. *Юркова Р. М.* Родингиты различных структурных зон мезозойских офиолитовых комплексов Сахалина и Малого Кавказа // Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. С. 113—120.

5. *Gard J. A.* A system nomenclature for the fibrous calcium silicates and a study of xonotlite polytypes // Nature. 1966. Vol. 211, N 5053. P. 1078—1079.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ САПФИРОВ ПРИМОРЬЯ ПО ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ

В. В. Яковенко, С. В. Высоцкий, А. В. Игнатьев
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

Благородные корунды (сапфиры и рубины) принадлежат к числу полигенных минералов, распространены довольно широко и встречаются среди разнообразных по составу и происхождению горных пород [3]. В 80-х годах прошлого столетия сапфиры были найдены в золотоносной россыпи р. Кедровка на севере Приморья. Их генезис до сих пор является предметом дискуссии. Хотя большинство исследователей считают первоисточником сапфиров кайнозойские базальты [2, 6], некоторые полагают, что “источником … корундов являются редкометальные пегматиты, грейзены и метасоматиты, связанные с гранитоидными телами…” [4]. Для решения этого вопроса нами было предпринято исследование изотопов кислорода в сапфирах некоторых россыпных месторождений и ассоциирующих минералов.

Подготовка минералов и изотопный анализ кислорода проводились в ДВГИ ДВО РАН на высоковакуумной установке с лазерным методом разложения. Для нагрева образца использован инфракрасный CO_2-лазер (MIR-30). Изотопный состав кислорода определялся на массах 32, 33 и 34 на масс-спектрометре Finnigan MAT-252. Стандартный газ был откалиброван по шкале SMOW, используя NBS-28 (^{18}O = 10.9 ‰). Внешняя погрешность метода менее чем ±0.2 ‰.

Исследовались образцы сапфиров из россыпных месторождений р. Кедровка (Приморский край, Россия), Джоинт Вентура и Баррингтон (Новый Южный Уэльс, Австралия) и рудника Сонгла (Танзания). Для всех этих месторождений источником сапфиров предполагаются кайнозойские щелочные базальтоиды. Так же были исследованы мегакристаллы (анортоклаз и титан-авгит) из щелочно-базальтового вулкана Конфетка (Приморский край), который предполагается одним из источников сапфиров в россыпи р. Кедровка [7]. Как видно из таблицы, δO^{18} для всех сапфиров находится в пределах от 4.8 до 5.5 ‰ относительно SMOW. Близкие значения были получены и для титан-авгита — 5.7 ‰. В то же время для полевого шпата соотношение изотопов кислорода несколько выше — $\delta^{18}O_{smow}$ = 7.3 ‰

Как показал Г. Гулини с соавторами [8] изотопный состав кислорода в благородных корундах зависит от типа первичного месторождения и может служить критерием определяющим генезис благородных корундов из россыпей. На рисунке показано, что все рассмотренные образцы сапфиров имеют значения $\delta^{18}O$, такие же, как у сапфиров из базальтовых месторождений. Кроме того, анализ При-

Результаты определения изотопов кислорода в сапфирах и ассоциирующих минералах

Страна	Месторождение	Образец	Минерал	δ18Osmow, ‰
Австралия	Россыпь Джоинт Вентура	А-1	сапфир	5.3 ± 0.2
Австралия	Баррингтон	Б-2	сапфир	4.8 ± 0.2
Танзания	Рудник Сонгла	Т-1	сапфир	5.5 ± 0.2
Россия	р. Кедровка (Приморский край)	П-1	сапфир	5.5 ± 0.2
Россия	вулкан Конфетка (Приморский край)	ПШ-1	полевой шпат	7.3± 0.2
Россия	вулкан Конфетка (Приморский край)	КП-1	клинопироксен	5.7± 0.2

А) δ^{18}Osmow, ‰ Корунды из месторождений различных типов; В) δ^{18}Osmow, ‰ изученных минералов

морских сапфиров и сопутствующих им минералов, таких как полевой шпат и клинопироксен, показал, что их образование происходило при идентичных условиях.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что данные корунды являются мегакристами щелочных базальтов и формировались одновременно с клинопироксеном и полевым шпатом.

Литература

1. *Ананьев С. А., Ананьева Т. А., Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П.*, 1998. Благородные корунды и цирконы из россыпей Приморья. Записки Всероссийского минералогического общества, №4, 120—124.

2. *Есин С. В., Перетятько Ю. В.* Идентификация коренных источников цирконов и корундов из кайнозойских рыхлых отложений Центрального Сихотэ-Алиня // Геология и геофизика. 1992. № 12. С. 93—102.

3. *Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982. 279 с.

4. *Одариченко Э. Г., Лапина М. И.* Генетические аспекты корундовой минерализации (россыпное месторождение Незаметное, Приморский край). 2002, С. 213—215.

5. *Ханчук А. И., Залищак Б. Л., Пахомова В. А. и др.* Генезис и геммология сапфиров месторождения Незаметное (Приморский край). Тихоокеанская геология, 2002, Т. 21, № 2. С. 89—95.

6. *Высоцкий С. В., Щека С. А., Баркар А. В., Нечаев В. П.* Приморье — фрагмент Восточно-Азиатского сапфироносного пояса? Вестник ДВО, № 6, 2003, с. 57—66.

7. *Высоцкий С. В., Щека С. А., Нечаев В. П. и др.* Первая находка сапфиров в кайнозойских щелочно-базальтовых вулканах Приморья // Доклады РАН, 2002. Т. 387. № 6. С. 806—810.

8. *Giuliani, G., Fallic, A. E., Garnier, V. et al.* Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires. Geology 2005, 33, 249—252.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗЫ ТЕРРИГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ – ИНДИКАТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ ПРОЦЕССОВ ЛИТОГЕНЕЗА И ГЕОДИНАМИКИ ВЕРХНИХ СЛОЕВ ЛИТОСФЕРЫ

О. В. Япаскурт
Московский государственный университет, Москва

Данный аспект исследований, заложенный в трудах В. П. Батурина (1937) и Л. В. Пустовалова (1940), активно развивался с середины XX века А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым, Н. В. Логвиненко и В. Н. Шванов, В. Н. Муравьевым и др. В недрах Геологического института АН СССР – РАН сформировалось научное направление: "Геоминералогия" – эта наука о формировании, существовании и преобразовании минеральных парагенезов и свойственных им ключевых минералов-индикаторов в важнейших геологических типах осадочных, магматических и метаморфических пород верхней оболочки литосферы при температурах и давлениях, допускающих образование и существование минеральных видов, свойственных осадочным образованиям [1, с. 11]. Отличие от классической минералогии состояло в том, что "геоминералогия" в своем развитии шла не от классов или групп минералов, а от их сообществ, присущих определенным генетическим типам осадочных пород, которые, в свою очередь, образуют последующие генетические иерархии в виде разномасштабных геологических тел – фации, фациальные комплексы, формации и формационные ряды, характеризующие этапы геологического развития крупных структурных элементов Земли.

Важнейшим методом этого научного направления стал стадиальный анализ (СА) пород; он состоит " …в распознании в породе признаков, возникших в эпигенезе (или раннем метаморфизме), диагенезе и седиментогенезе…". Цель стадиального анализа – восстановление (путем снятия вторичных наслоений) первичных признаков осадка, из которого развивалась порода [2, с. 176]. Автор развил и модернизировал приемы СА [3]. Новизна подхода состояла в том, что СА стал осуществляться системно – на разных уровнях организации вещества: минерально-парагенетическом, породно-слоевом, фациальном и формационном. Здесь принципиально важен формационный синтез стадиальных петрографических и прецизионных наблюдений. Он предваряется анализом генетических (первичных) признаков отложений с обособлением парагенезисов фаций и анализируются ряды вторичных структурно-минеральных парагенезов в них. Они наносятся на фациальные профили и формационные схемы, что позволяет разобраться со степенью унаследованности постседиментационных изменений от фациальной принадлежности осадка и уяснить зависимость его от влияний определенных эндогенных термобарических и гидрохимических факторов. Эти методические приемы послужили необходимыми начальными звеньями в научном познании эволюции литогенеза конкретных бассейнов породообразования (БП). Таким путем было доказано, что литогенетические процессы реализуются импульсивно, дискретно. Конечные продукты постседиментационного изменения отложений в различных БП с неодинаковой степенью наследуются от экзогенной (фациально-ландшафтной) среды осадконакопления, а иногда они вовсе не наследуются – в зависимости от разного сочетания экзо-эндогенных факторов. Их влияние на литогенез интегрируются геодинамическими режимами развития БП. Для корреляции зональности (этапности) литогенеза различных осадочных формаций была проведена типизация литогенетических процессов на геодинамической основе. Автором был создан фрагмент такой типизации, исходя из результатов СА комплексов палеозоя и мезозоя различных структур Восточно-Европейской, Западно- и Восточно-Сибирской плит и соседних подвижных поясов. Их породные преобразования сгруппированы в 2 надтипа: фоновый литогенез погружения и наложенные, вторичные изменения. Главные признаки, запечатленные в своеобразии аутигенных минеральных парагенезов, раскрыты в последней работе автора [4].

Исследования поддержаны РФФИ, грант № 04-05-64045.

Литература

1. *Коссовская А. Г.* Проблемы геоминералогии // В кн. "Литология в исследованиях Геологического института АН СССР". М.:Наука.1980. С. 110—158.

2. *Страхов Н. М.* Избранные труды. Общие проблемы геологии, литологии и геохимии. М.: Наука.1983. 640 с.

3. *Япаскурт О. В.* Предметаморфические изменения осадочных пород в стратисфере. Процессы и факторы. М.: ГЕОС. 1999. 260 с.

4. *Япаскурт О. В.* Основы учения о литогенезе. М.: Изд-во МГУ. 2005. 379 с.

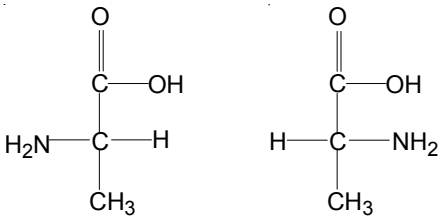
Глава 3

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ПРАКТИКА, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

АМИНОКИСЛОТЫ В СЕДИКАХИТАХ: ПРОБЛЕМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ГЕНЕЗИСА

Л. А. Анищенко, С. Н. Шанина
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Среди органических соединений, встречающихся в различных геологических объектах, большое место занимают аминокислоты. Они являются составными "кирпичиками" основных компонентов живых организмов — белков. Содержание белков в бактериях достигает 80 %, в альгах до 30 %, в высших водорослях до 6 % и еще меньше в высших наземных растениях. Изучение аминокислот представляет большой интерес как с позиций органической, так и неорганической — абиогенной геохимии. Некоторое "охлаждение" к аминокислотам в последние годы, на наш взгляд, объясняется сложностью интерпретации геохимии аминокислот, недостаточной проработкой этого сложного вопроса. Дело в том, что до сих пор нет надежных критериев разделения современных от древних, биогенных от абиогенных аминокислот. Предложенный Хейром и Эйбельсоном (1968 г.) для определения природы биологического материала показатель — отношение D/L форм — оказался неуниверсальным. Все аминокислоты в своей молекуле, за исключением глицина, содержат ассиметричный углеродный атом. Поэтому они могут существовать в D или L–форме:



L-аланин D-аланин

Считается, что L–формы характерны для биологических структур. Исследователи предполагали, что на больших глубинах в зонах повышенных температур будут появляться следы абиогенных аминокислот в виде форм D.

Суммируя литературные сведения можно было бы предположить в разрезе Земли три зоны существования аминокислот различного генезиса (Abelson P. H., Hare P. G., 1969; Denens E. T., Garey 1967; Т. В. Дроздова 1977). В породах раннего архея, при существовании бескислородной атмосферы (CH_4, NH_3, H_2O) могли образоваться аминокислоты абиогенного генезиса. Основанием для таких предположений служат успехи лабораторных опытов по абиогенному синтезу аминокислот из смеси газов CH_4, CO_2, H_2, NH_3, H_2O под действием электрического разряда, а также обнаружение аминокислот в метеоритах и углистых хондритах. В верхнем-среднем архее с началом биологической эволюции и далее по настоящее время с осадками накапливалось органическое вещество, в составе которого всегда имелись белки и составные их элементы — аминокислоты. Разрезы толщ верхнего архея — нижнего протерозоя можно рассматривать как смешанную зону распространения аминокислот абиогенного и биогенного генезиса. Здесь могут быть обнаружены следы первичных абиогенных аминокислот (поступление их возможно за счет миграции), следы трансформированных биогенных и следы биогенных сингенетичных своей биологической эпохе аминокислот. В палеозойских, мезозойских и кайнозойских разрезах возможно сочетание следов палеобелковых соединений и современных за счет их высокой приспособляемости к экологическим условиям (выявлены на больших глубинах, при высоких температурах). Не исключено локальное проявление абиогенных аминокислот при локальном проявлении магматических и гидротермальных процессов.

Однако, критерии и величины показателей аминокислот различного генезиса еще не выявлены, механизм реакций перехода аминокислот в формы D еще не изучен. Все это вызывает некоторое "охлаждение" в отношении к вопросу эволюции аминокислот в недрах. Решение проблемы видится в расширении исследований по каустобиолитам, нафтидам, породам различных стратиграфический горизонтов и литотипов, выявления их индивидуального состава, условий их сохранности и превращения. Ниже приводятся результаты исследований аминокислот в различных природных объектах Тимано-Печорского бассейна.

Коллекция для исследования состояла из 23 проб. В нее входили пробы торфов, глин, углей, сланцев, аргиллитов, споро-пыльцевых мацератов, нефти, твердых битумов, соли, асфальтены. Стратиграфических диапазон охватывает разрез от верхнего девона до современных образований. Уровень термической зрелости ОВ пород соответствует стадиям в пределах от ПК до $МК_4$–$МК_5$. В породах содержатся различные типы ОВ (I, II, III) при содержании $С_{орг}$ от 0.05 до 85 %.

Методика работ. Извлечение аминокислот проводилось путем кислотного гидролиза в 6М HCl. Анализ выполнялся на газовом хроматографе GC–17A с плазменно–ионизирующим детектором и 50 м колонкой Chirasil–L-Val.

Результаты исследований. Аминокислоты обнаружены во всех пробах. Их содержание варьирует от 0.03 до 14.6 мг на 1 гр породы. Наибольшие содержания обнаружены в современных торфах и четвертичных глинах (5–14.6 мг/г породы). Содержание аминокислот в углях, сланцах, аргиллитах в 10–60 раз

ниже (0.05–0.53 мг/г породы). Во всех образцах обнаружены различные группы аминокислот L–форм. В породах среди аминокислот преобладают три группы: алифатические (26–53 %), кислые (10–30 %) и гидроксильные (8–29 %). Широко развиты группы ароматических и гетероциклических аминокислот. Серосодержащие и основные соединения распространены ограниченно. С целью систематизации материала введем некоторые понятия: доминирующие и вспомогательные группы и соединения, и аминокислотный индекс. Доминирующие компоненты рассматриваются при их содержании более 15 %, вспомогательные при 10–15 %. Аминовый индекс представляет собой содержание в мг на 1 г органического углерода. В различных типах пород аминовый индекс варьирует в следующих пределах:

торф 101–140 мг/г $C_{орг}$
сланцы 0.8–7.6 мг/г $C_{орг}$
угли 0.3–1.22 мг/г $C_{орг}$.

По распределению доминирующих групп, индивидуальных соединений, величине аминового индекса намечаются следующие зависимости. Состав аминокислот и их содержания зависят от первичных условий осадконакопления и типа органического вещества. В застойных условиях озер и морских водоемах накапливается органическое вещество I типа, в котором доминируют алифатические, кислые и гидроксильные группы, а среди индивидуальных соединений — глицин, глутаминовая кислота, серин, аспарагиновая кислота. Отношение алифатических к кислым для них менее 3, а отношение алифатических к ароматическим более 2.

С увеличением термической зрелости органического вещества происходит уменьшение величины аминового индекса, изменение состава доминирующих соединений. При этом до стадии $МК_4$ идет последовательное уменьшение общего содержания аминокислот и рост алифатических соединений. Гетероциклические и основные разности или не выявляются или обнаруживаются в следовых количествах. Аминовый индекс снижается от 1.2–0.6 мг/г $C_{орг}$ (стадия $МК_1$, угли р. Кожима) до 0.121 мг/г $C_{орг}$ (стадия $МК_3$, Воркута). Снижение индекса происходит за счет разрушения гетероциклических, гидроксильных и основных групп. Среди индивидуальных соединений значительно вырастает содержание глицина (35 %) и серина (15 %). Видимо повышение температуры до 200 °С (стадия $МК_3$) сопровождается в основном разрушением циклических и частично алифатических соединений.

На стадиях $МК_4$–$МК_5$ (исследованы пробы солей и аргиллитов) отмечаются новообразования соединений. Об этом свидетельствуют рост аминового индекса (до 0.4–0.35 мг/г $C_{орг}$) и изменение группового и индивидуального состава. Формула группового состава четырехчленная (ароматические-гидроксильные-кислые-алифатические), среди индивидуальных соединений преобладают фенилаланин (20 %) и серин (16 %). Их содержание выросло в 1.5–2 раза по сравнению с углем марки Ж. Аналогичное увеличение ароматических соединений выявлено в солях, где еще появляются и сернистые соединения. Опыт с длительным кипячением в кислотах контрольной пробы аргиллита выявил значительное увеличение ароматических аминокислот (до 32 %) и изменение формулы группового состава: алифатические (22 %) — ароматические (32 %).

Полученные результаты позволяют говорить о возможности абиогенного синтеза или рацемических процессах в недрах при температурах более 200°С. Следует заметить, что разложение аминокислот, которое выявлено на примере углей, должно сопровождаться выделением CO_2, которое может привести к изменению изотопного состава как органического вещества, так и карбонатов. Есть все основания считать, что дальнейшее изучение аминокислот приведет к четкому пониманию эволюции белковых соединений и их генезиса.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КАК СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Н. Соколова, Н. Н. Кривощеков, С. И. Ануфриева
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Изучение сорбционных свойств кобальтоносных железомарганцевых корковых образований (КЖМК) занимает важное место в комплексе минералого-геохимических и технологических исследований. Проведенными ранее экспериментальными исследованиями установлено, что КЖМК являются природными сорбентами целого ряда металлов и, прежде всего, цветных и редких [1, 2]. Для оценки качества сорбционных материалов на основе КЖМК необходимо проведение комплекса минералогических исследований, результаты которых дают объективные характеристики текстурно-структурных особенностей этих материалов.

В ВИМСе проведены исследования сорбционных свойств двух проб КЖМК: исходной (проба предоставлена ГНЦ ФГУГП "Южморгеология") и концентрата обогащения крупностью –2+1 мм. Минеральный состав и особенности строения проб изучались методами оптической и электронной микроскопии и рентгенографии. Минеральный состав исходной пробы, %: вернадит — 56; гидроксиды, оксиды железа — 2; плагиоклаз — 5; цеолиты — 5; кальцит — 6; глинистые минералы — 4; апатит — 16; пироксен — 2; амфибол — 1. Концентрат сформирован полиминеральными обломками, представляющими собой железомарганцевые агрегаты (85—90 %). Агрегаты преимущественно вернадитового состава с переменным содержанием (иногда до 10 %) бурых гидроксидов и оксидов железа. Обнаруживаются обломки карбонатизированных фосфоритов размером менее 0.2 мм и шаровидные образования, ядро которых сложено цеолитами, а внешняя оболочка черными гидроксидами марганца.

Характер распределения пустот и их морфометрические характеристики определялись оптико-геометрическим методом с использованием светового исследовательского микроскопа Leica RD ДМ, совмещенного с автоматической системой анализа изображений Leica Qwin Standart (Германия). В изученном материале пустоты представлены порами, полостями, трещинами дегидратации, имеющими различные морфометрические параметры. Характер распределения пустот в исходном и обогащенном материале различен (рис. 1, 2). Среднее содержание их составляет 29.43 % в исходной пробе и 6.37 % в концентрате обогащения, что, прежде всего, обусловлено отсутствием минеральных слагающих субстрата (цеолиты, кальцит, глинистые минералы, апатит) и воздействием факторов пробоподготовки при механическом обогащении.

Практически 90 % пустот в изученном материале имеет размер менее 0.005 мм и имеет форму близкую к изометричной, что подтверждается их морфометрическими характеристиками (изрезанность 0.80—0.81 и удлинение 1.55—1.61). Судя по массовому гранулометрическому составу (рис. 3, 4) в исходном материале основная масса пустот 77.42 % сосредоточена в классе крупности –0.02+0 мм, а в концентрате обогащения 52.67 % пустот приходится на класс крупности –0.044+0.01 мм, что связано с характером раскрытия извлекаемых минералов (вернадит) в процессах гравитационного обогащения.

Определены некоторые наиболее важные показатели, характеризующие сорбционные свойства материалов: удельная поверхность, влажность, статическая обменная емкость (СОЕ). Изучение сорбционного извлечения ионов цветных металлов проведено как из модельных растворов, содержащих Co, Ni и Cu, так и из технологического раствора, полученного от выщелачивания исходной пробы.

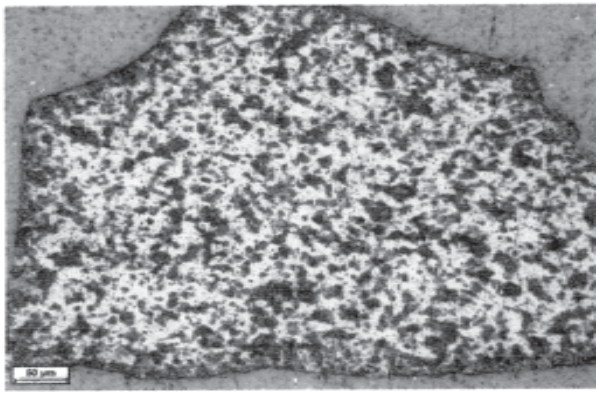


Рис. 1. Характер распределения пустот в исходной пробе

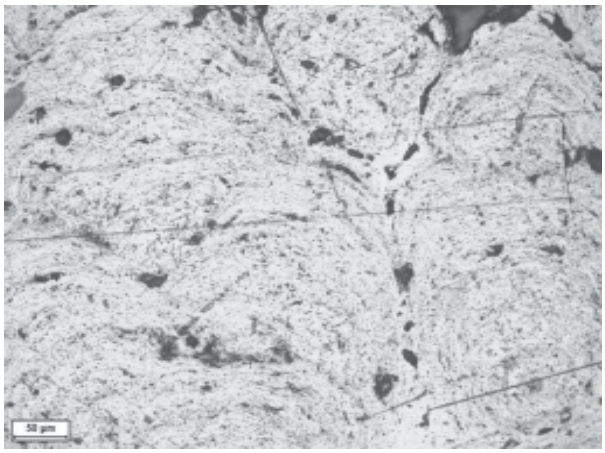


Рис. 2. Характер распределения пустот в концентрате обогащения

Рис. 3. Массовый гранулометрический состав и гистограмма его распределения по классам крупности в исходной пробе

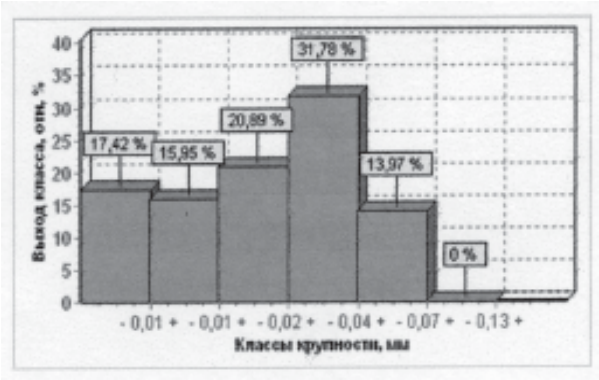


Рис. 4. Массовый гранулометрический состав и гистограмма его распределения по классам крупности в концентрате обогащения

Установлено, что сорбционные показатели существенным образом зависят от взаимосвязанных минералогических и физико-химических характеристик как самих КЖМК (содержания железомарганцевых минералов, общей пористости, характера пор), так и физико-химических параметров растворов, из которых извлекаются ионы металлов (окислительно-восстановительного потенциала раствора, концентрации и соотношения извлекаемых компонентов).

Литература

1. *Новиков Г. В.* Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница. 2005. 48 с.

2. *Соколова В. Н., Ануфриева С. И., Луговская И. Г. и др.* Оценка сорбционных свойств кобальтоносных железомарганцевых корковых образований. ВИНИТИ. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. Вып. № 3. 2005. С. 94—108.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СПЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КВАРЦА И ОПАЛА

О. В. Балицкая
Минералогический музей РАН, Москва

Структурно-морфологические и спектро-оптические характеристики природного кварца и опала издавна используются в качестве типоморфных признаков для выяснения их генезиса. Это связано с тем, что кварц и опал различного генезиса отличаются внешней морфологией и внутренним строением, химическим составом, набором примесных элементов, образующих специфические центры окраски и другие структурные и неструктурные дефекты, определяющие спектро-оптические характеристики, а также набором соответствующих твердых и флюидных включений. Указанные характеристики несомненно имеют важное значение и для идентификации ювелирных разновидностей природного и искусственного кварца, а также опала. Эта задача является актуальной, поскольку в течение последние десятилетия синтетические аналоги практически всех ювелирных разновидностей минералов кремнезема находят широкое применение в камнеобрабатывающей промышленности многих стран мира (таблица). Не менее широко используется в ювелирных и камнерезных изделиях т. н. облагороженный кварц и опал, получаемые из природного и синтетического материала под воздействием ионизирующей радиации, повышенных и высоких температур, поверхностного и более глубокого окрашивания различными неорганическими и органическими реактивами часто в комбинации с термообработкой. Существующие тесты для отличия природного, синтетического и облагороженного кварца и опала носят во многом формальный характер, т. к. при составлении их не уделялось достаточное внимание связи геммологических характеристик с физико-химическими и особенно ростовыми факторами образования ювелирных разновидностей кварца и опала в природных и искусственных условиях. Мы попытались решить эту проблему на генетическом уровне с теснейшей увязкой состава, структурно-морфологических, спектро-оптических и других характеристик ювелирных разновидностей кварца и опала с условиями их образования и модифицирования. Это позволило выделить среди геммологических характеристик те из них, которые однозначно ука-

Основные разновидности природного, синтетического и облагороженного кварца, используемые в ювелирной и камнерезной промышленности

Разновидности природные кварца	***Разновидности синтетического кварца***	***Разновидности облагороженного кварца***	
		природного	***синтетического***
Бесцветный кварц	**Бесцветный кварц**	Бесцветный кварц (Т)	
Аметист	**Аметист ***	Аметист (Г)	
Цитрин железистый	**Цитрин железистый**	**Цитрин железистый (Т)**	Цитрин железистый (Т)
Цитрин радиационный		**Цитрин радиационный (Г)**	
Аметрин	**Аметрин ***	Аметрин (Т, Г)	
Дымчатый кварц	Дымчатый кварц *	**Дымчатый кварц (Г)**	Дымчатый кварц (Г)
Морион	Морион *	**Морион**	
Бурый кварц	**Бурый кварц**		
Зеленый кварц	**Зеленый кварц**	Зеленый кварц (Т, ХТ)	**Зеленый кварц (Т)**
Голубой кварц	**Голубой кварц**	Голубой кварц (ТД)	Голубой кварц (ТД)
	Двуцветный желто-зеленый кварц		Полихромный кварц с аметисто-цитриновой и буро-зеленой окраской (Г)
Прозрачный розовый кварц	Прозрачный розовый кварц *		
Полупрозрачный розовый кварц			
Молочно-белый полупрозрачный и опалесцирующий и кварц	Опалесцирующий бесцветный кварц	Опалесцирующий бесцветный кварц (Т)	**Опалесцирующий бесцветный и цветной кварц (Т)**
Авантюрин	“Авантюрин”		
“Тигровый глаз”, “соколиный глаз” и т. п.		“Тигровый глаз”, “соколиный глаз” и т. п. (с изменением цвета и оттенков)	
Яшма, халцедон (сапфирин, сердолик, сардер, плазма, хризопраз, гелиотроп и др.) и агат		**Практически все окрашенные разновидности халцедона и агата (ХТ).**	
Опал	**Опал *(ТХ)**	Опал (ХТ)	

Примечание. Жирным и тонким шрифтом выделены разновидности кварца, используемые, соответственно, широко и редко в ювелирном и камнерезном деле.

*Ионизирующее облучение (Г) и пропитка органическими и неорганическими реагентами в комплексе с термообработкой (ХТ) являются необходимыми звеньями технологического процесса получения отмеченных разновидностей синтетического кварца и опала.

В скобках указаны способы окрашивания кварца: (Г) — ионизирующее облучение; (Т) — термообработка; (ТД) — термодиффузионная обработка; (ХТ) — пропитка органическими и неорганическими реагентами, часто в комплексе с термообработкой.

зывают на природное или искусственное происхождение исследуемых объектов. Основное внимание при трам, а также твердым и флюидным включениям. Роль этих характеристик при идентификации различных разновидностей кварца и опала неодинакова, поскольку образование их в природных и искусственных условиях имеют различную степень “схожести”. Наиболее сложной задачей является идентификация синтетического бесцветного и дымчатого кварца, а также мориона, выращенных на ромбоэдрических затравках. Далее следуют синтетические аметисты, выращенные на ромбоэдрических затравках в сильно щелочных растворах, особенно с однородным распределением окраски и отсутствием дофинейских и бразильских двойников. Установление происхождения других разновидностей кварца, а также опала особой трудности не представляет. Это связано, прежде всего, с участием в сложении таких разновидностей синтетического кварца сектора роста базисного пинакоида, который никогда не встречается в природном кварце. Некоторые разновидности синтетического кварца и опала, а также облагороженного халцедона и агата, распознаются не только по характерному внутреннему строению, но и по химическому составу, необычному сочетанию окрасок и специфическим полосам поглощения в оптических, ИК и ЭПР спектрах. В наиболее сложных случаях определяющее значение для идентификации происхождения кварца и опала имеют твердые и флюидные включения.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЯНТАРЕПОДОБНЫХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ

М. А. Богдасаров
Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Исследование люминесценции ископаемых смол, распространенных в пределах Балтийско-Днепровской янтареносной провинции показало, что для подавляющего большинства прозрачных и значительной части полупрозрачных разностей характерно голубое, либо светло-синее свечение разной степени интенсивности, оцениваемой визуально. Для непрозрачных свечение либо не отмечалось, либо наблюдалось в виде слабого, чаще всего светло-кремового или бело-матового оттенков. Бело-матовое свечение также характерно для большей части зерен ископаемых смол, которые обнаружены при проведении археологических раскопок.

Проведенные исследования показали, что образцы, как правило, покрыты тонким слоем (“коркой”) измененного вещества, отличающегося по своим люминесцентным свойствам от “ядра”. Большая часть зерен в исходном состоянии имеет желтую люминесценцию (от слабой до яркой, неравномерной, отсутствовавшей в темноокрашенных образцах). Свежий скол дает голубоватое или фиолетовое свечение, хотя чисто визуально “корка” и “ядро” могут и не отличаться по своей окраске. Применение сменных светофильтров усиления или уменьшения эффекта свечения не дало. В нефильтрованном свете ртутной лампы почти все исследуемые образцы имеют интенсивную желтую окраску как “корки”, так и “ядра”. Некоторые темноокрашенные разности на свежих сколах приобретают красноватые оттенки.

Спектрально-кинетические исследования фото- (лазеро-) люминесценции позволили сделать следующие выводы, свидетельствующие о наличии в спектрах всех образцов двух широких полос: “голубой” — λ_{max} = 435 нм, полуширина 130 нм, $\tau \leq 100$ нс; “желтой” — λ_{max} = 560 нм, полуширина 150 нм, $\tau \leq 100$ нс.

Суперпозиция этих двух полос и дает белесо-голубое свечение, наблюдаемое при лазерном возбуждении. Для “ядра” наиболее выражена “голубая” полоса. Для “корки” интенсивность “желтой” полосы равна или превосходит интенсивность “голубой”. Вероятно, чем свежее скол, тем больше соотношение λ “голубого” / λ “желтого”. Следует также отметить длительное зеленоватое послесвечение (фосфоресценцию), особенно заметное при лазерном возбуждении. Оптические спектры (спектры отражения) не имеют выраженной структуры, различие отмечается только в яркости окраски. Нет различия и в спектрах “корки” и “ядра”. При рентгеновском облучении ископаемые смолы, как правило, не люминесцируют. Иногда, правда, фиксируется очень слабая широкая бесструктурная полоса с максимумом около 400 нм.

Исследование люминесценции ископаемых смол Северо-Сибирской и Дальневосточной янтареносных провинций показало, что образцы, как правило, также покрыты тонким слоем измененного вещества, отличающегося по своим люминесцентным свойствам от внутренней неизмененной части зерна. Боль-

Характеристика люминесценции ископаемых смол Северной Евразии

Проявление	Цвет образца	Прозрачность	Люминесценция (свечение)	
			корочка	скол
Пальмникен	темно-желтый	дымчатый	коричневое	ярко-голубое
Пальмникен	темно-бурый	непрозрачный	отсутствует	отсутствует
Гатча-Осово	светло-желтый	прозрачный	оранжевое	светло-голубое
Гатча-Осово	молочно-желтый	дымчатый	темно-голубое	бело-голубое
Гатча-Осово	светло-красный	непрозрачный	отсутствует	бледно-желтое
Клесово	красно-желтый	дымчатый	темно-синее	бело-голубое
Клесово	коричневый	бастард	темно-синее	бело-голубое
Клесово	буро-желтый	непрозрачный	отсутствует	отсутствует
Амдерма	светло-желтый	прозрачный	темно-желтое	темно-голубое
Амдерма	медово-желтый	бастард	отсутствует	бело-матовое
Амдерма	желто-бурый	непрозрачный	отсутствует	бело-матовое
Сахалин	светло-желтый	прозрачный	темно-желтое	темно-голубое
Сахалин	желто-бурый	дымчатый	темно-желтое	темно-голубое
Сахалин	светло-красный	непрозрачный	отсутствует	бело-матовое

шая часть зерен в исходном состоянии имеет темно-желтое свечение. Свежий скол дает темно-голубое свечение. Спектрально-кинетические исследования фотолюминесценции образцов Амдермы показали, что спектры всех исследованных зерен характеризуются широкой полосой испускания в области 450—590 нм, с двумя четко выраженными максимумами 530 и 570 нм. Оптические спектры (спектры отражения) не имеют выраженной структуры, различие отмечается только в яркости окраски.

Сведения о люминесценции наиболее характерных образцов ископаемых смол приведены в таблице.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ МИНЕРАЛОВ КАЗАХСТАНА ДЛЯ БИОЗАЩИТНЫХ И ЭКОЗАЩИТНЫХ ЦЕЛЕЙ

О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев
Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан

Природные лечебные минералы обладают многими специфическими свойствами, позволяющими использовать их не только для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения [3], но и для биологической защиты человека, среды его обитания и объектов трудовой деятельности. В этом аспекте, нередко они превосходят синтетические материалы аналогичного назначения или эквивалентны им.

Нами экспериментально исследованы свойства более 20 минералов из 150 установленных в недрах Республики и отнесенных к категории био- и экозащитных. По характеру оказываемых защитных действий они разделены на следующие виды:

1. Радиозащитные:

а) природные сорбенты, воздушные фильтры, катализаторы и ткани для защиты от воздействия радиоактивных лучей, пыли, токсичных газов и ядовитых бактерий — волокнистые силикаты типа асбестов, цеолиты и шунгиты;

б) природные сорбенты для очистки отработанных, промышленных и сточных вод от радионуклеидов — щелочноамфиболовые асбесты, микроасбесты, шунгиты, бентонитовые глины, вермикулиты, глауконiты, диатомиты, перлиты и др.;

в) радиационно-стойкие минералы для защиты атомно-энергетических сооружений (спецбетонов) от воздействия промежуточных нейтронов — микроволокнистые родуситы, серпентиниты, шунгиты, соединения бора, барит;

г) специальные фартуки, рукавицы, стеновые панели для защиты медицинского персонала от воздействия рентгеновских лучей — микроволокнистый родусит, шунгит, барито-родусито-свинцовые смеси;

д) природные сорбенты для локализации и концентрирования радионуклеидов из почв и сточных вод, зараженных РВ районов, приостановления миграции радионуклеидов по почвенному разрезу, проникновению их в корневые системы растений, в грунтовые воды — микроволокнистый родусит в виде свободных или гранулированных частиц;

2. Тепло- и огнезащитные:

а) для производства теплоизоляционных, радиозащитных и огнезащитных материалов пилотируемых космических кораблей и самолетных конструкций — родусит-асбест и микроволокнистый родусит, немалитсодержащий хризотил-асбест;

б) для защиты кораблестроительных материалов, металлургических, кузнечных цехов, зданий ТЭЦ, автомобильной и сельскохозяйственной техники — крокидолит-родусит-асбесты, микрородуситы.

3. Защитники складских запасов продовольственных и фуражных продуктов от сельхозвредителей — фугуситы на основе шрайберсита, фосфористого водорода, метилбромида и др., тальк марки ТМ, ТМП, ТМН.

4. Электрозащитные и водо-, влаго- и морозозащитные — родусит-асбест, микроволокнистый родусит, сера и полисернистые соединения.

5. Селезащитные — полимерные бетоны на основе микроволокнистого родусита.

Результаты экспериментов.

В качестве однослойных и многослойных фильтр-картонов современных военных противогазов весьма положительные результаты получили опыты с родусит-асбестами Кумолинского, Азутауского и Каркаринского (Киргизия) месторождений. Коэффициенты проскока радиоактивных частиц через фильтры составили всего десятитысячные доли процента за единицы изделий.

Эти же минералы были использованы для очистки и обезвреживания отходящих газов от токсичных примесей в качестве сорбентов-катализаторов, вместо серийно применяемых палладийсодержащих, магний-хромовых и медно-хромовых катализаторов, которые менее эффективны при влажной и высокотемпературной средах регенерации. Использованные пробы родусит-асбестов в течение всего 5-ти минут поглощали о-ксилол в количестве 1.3 мг/г и проявили большую адсорбционную способность по отношению к влаге. Адсорбционная емкость этих асбес-

тов близка и составляет 4—7 мг/г. Следовательно, они могут быть использованы и как защитный слой для активных гидрофобных сорбентов-катализаторов очистки выбросных газов, а их радиационная стойкость — для очистки промышленных выбросов токсичных в т.ч. радиоактивных примесей и в качестве носителей катализаторов.

Установлено, что указанные асбесты, а также шунгит Текели-Коксуской зоны селективно сорбируют тяжелые металлы и радиоактивные частицы из жидких сред (водных растворов) благодаря наличию в них высокой удельной поверхности и устойчивости к агрессивным средам.

В частности нами установлено, что природные амфиболовые и хризотиловый асбесты избирательно сорбируют из азотнокислых растворов протактиний. Процесс сорбции изучался в статических условиях при комнатной температуре с использованием β-активного изотопа Pa-233, выделенный из Pa-237. Радиохимическая чистота материала проверялась γ-спектросокпически. Поглощение протактиния сорбентами проверялось до и после обработки проб на установке типа “Б-2” с точностью до 3 %. Исследования показали, что процесс сорбции не влияют концентрация раствора и его температура. При этом процесс сорбции протактиния родуситами носит необратимый, а механизм сорбции неионнообменный характер, что в практическом аспекте является весьма положительным моментом, свидетельствующим о возможности использования испытанных асбестов в качестве надежных сорбентов для очистки почв, грунтовых и сточных вод зараженных РВ районов от радионуклеидов.

Нами изучалась также зависимость сорбции Cs-137 и Sr-85 шунгитами Текели-Коксуской зоны от времени контакта фаз. Условия опыта: V — 100 см^3, m — 0.5 г, h — 0—0.2 мм, количество Cs-137 и Sr-85 — индикаторное. Количество проб по 3 шт., время контакта 1, 10, 15 суток. Установлено, что % сорбции значительно не меняется от времени контакта фаз и колеблется от 45.8 до 94.9 % в обоих случаях. Коэффициент распределения K_d для различных проб различен: наименьший в пробе 3, наибольший в пробе 2, где преобладает шунгитовый компонент. Процесс сорбции также носит необратимый характер. Поэтому шунгиты Казахстана также можно рассматривать в качестве перспективных радиозащитных сорбентов.

Указанные выше минералы оказались весьма перспективными сорбентами для локализации и концентрирования радионуклеидов из почв, грунтовых и сточных вод зараженных РВ районов, перспективными наполнителями для увеличения механической прочности и радиационной стойкости спецбетонов, предназначенных для защиты атомных реакторов от воздействия промежуточных нейтронов (срок службы последних повышается в 8 раз), спецпанелей для защиты медперсонала от радиоактивных излучений, в разработке и создании серии тепло- и огнезащитных материалов и покрытий для защиты космических кораблей (материалы типа СРС) [1, 2], самолетных и автомобильных конструкций, сельхозтехники, теплоходов и грузовых кораблей (спецгерметики и огнезащитные покрытия вспенивающегося типа — ВОЗП [1, 2] и материалов типа маринит), специальных полимерных бетонов для защиты от селевых потоков [1], электрозащитных бумаг, лент и картонов, водо-, влаго- и морозостойких асбесто-сернистых полимерных замазок для защиты водопроводных, канализационных, газо и нефтепроводных труб и бетонных стеновых блоков от воздействия атмосферных агентов, жаростойких бетонов для металлургических и кузнечных цехов, фугуситов для защиты складских запасов продовольствия и фуража, а также зернохранилищ элеваторов от сельхозвредителей, для обезвреживания от фосфина и фтористого водорода электрофосфорных шлаков и изготовления на их основе ударопрочных вяжущих, для обезвреживания питьевых вод от бактерий — самородное серебро, барит-хокутолит, циркон, соединения хлора, йода и др.

В заключение следует отметить более расширенное применение природных минералов для био- и экозащитных целей позволит создать основу для производства изделий соответствующего назначения и способствует развитию важнейших разделов минералогической науки — экологической минералогии и минералогического материаловедения.

Литература

1. *Бейсеев О. Б.* Родуситы Джезказганской впадины. Алма-Ата: “Наука КазССР”. 1980. 289 с.

2. *Бейсеев О. Б.* Амфиболовые и продольноволокнистый хризотиловый асбесты (условия формирования, пути комплексного использования руд и перспективы промышленного освоения месторождений). Автореферат докторской диссертации. Алматы: КазИМС, 1990. 57 с.

3. *Бейсеев А. О.* Рудные формации природных лечебных минералов, их свойства, ресурсы в Казахстане и перспективы использования для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения. Автореферат кандидатской диссертации. Алматы: КазНТУ, 2004. 32 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ВЕТЕРИНАРНЫХ ЦЕЛЕЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ КАЗАХСТАНА

А. О. Бейсеев, О. Б. Бейсеев
Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан

Природные лечебные минералы и их соединения, использующиеся в ветеринарии (более 200) могут быть классифицированы также как и в медицине [2] по назначению препаратов, разработанных на их основе. С этих позиций лечебные минералы для производства лекарственных средств в ветеринарии с учетом данных, приведенных в существующих справочниках [1, 2] могут быть систематизированы следующим образом.

1. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на центральную нервную систему: минералы хлора и его соединения (хлороформ, хлорэтил), фтора (фторэтан), натрия (тиопентал-натрий, барбитал-натрий, этаминал-натрий), фосфора, брома (натрия бромид, калия бромид, бромкамфара) и др.

2. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на эферентные нервы: бром и его соединения (гидробромиды различного типа).

3. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на чувствительные нервы: бороментол, нашатырь, вазелин, вазелин борный, озокерит, парафин, каолин, торф, тальк.

4. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на пищеварительный тракт: соединения хлора (гидрохлориды), калия и сурьмы — винносурьмянокалиевая соль (рвотный камень), мирабилит (глауберова соль), эпсомит (горькая английская соль), соединения ртути (ртути монохлорид), вазелиновое масло, парафин жидкий, препараты из соединений висмута (висмута нитрат, викалин, висмута салицилат, ксероформ, дерматол).

5. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на дыхательный аппарат: углекислота CO_2, аммония хлорид, соединения сурьмы (трехсернистая сурьма, пятисернистая сурьма).

6. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на кроветворение: железо и его соединения (железо восстановленное, железа лактат, железа закисного сульфат — железный купорос, железа закисного карбонат, железа окисного хлорид, ферковен, ферроглюкин); соединения мышьяка (мышьяковистый ангидрит, аминарсон, атоксил, миарсенол, натрия арсенит, новарсенол, осарсол, калия арсенат, соварсен).

7. Минералы, используемые для производства мочегонных средств: калия ацетат, калия нитрат, натрия ацетат, аммония хлорид и др.

8. Минералы, используемые в производстве препаратов, действующих на тканевой обмен: фосфор и его соединения (железа глицерофосфат, кальция глицерофосфат, фосфрен, фосфосан); йод и его соединения (йод, йодинол, йодонат, йодоформ, калия иодид, кальциййодин, натрия иодид и др.); соли щелочных и щелочноземельных металлов (кальция хлорид, кальция глюконат, кальция лактад, кальцит, мел, кальция фосфат, камагсол, кальция сульфат, калия хлорид, натрия хлорид).

9. Минералы, используемые для производства противоглистных препаратов: кальция арсенат, медикарбонат, натрия-силико-флюорид, натрия флюорид, арсенат олова и др.)

10. Минералы, используемые для производства противомикробных средств: серно-крезоловая смесь, нефть нафталанная, нафталан, ихтиол, сера очищенная, сера осажденная, сера черенковая, сернистый ангидрит, известь хлорная, сассолин — борная кислота, натрия тиосульфат, калия гидроокись, магния окись, натрия гидроокись, натрия карбонат, натрия тетраборат, алюминиевые квасцы, меди сульфат (медный купорос), меди цитрат, мазь ртутная, ртути диодид, ртути амидохлорид, ртути окись, ацетат свинца, нитрат серебра, цинкит, селенит натрия, цинковая мазь, цинка сульфат.

11. Минералы, используемые в качестве кормовых добавок. Причины нарушения необходимых условий оптимального развития организма животных и снижения их продуктивности кроются в нарушении обмена веществ, которое возникает в результате дефицита или дисбаланса минеральных веществ — макро и микроэлементов.

Восстановление баланса рационов достигается обычно путем добавления в корм в строго дозированном количестве различных элементов и минералов, которые выполняют важные функции в организме животных. Выделяются макроэлементы с содержанием 0.01—1 %: C, O, N, H, Ca, P, Mq, K, Na, S, Cl и микроэлементы, содержание которых в организме животных составляет от 0.00001 до 0.001 %: Fe, Co, Cu, Zn, Mn, Si, Br, I, F, As. При этом избыток кислотных элементов: фосфора, хлора, серы и др. вызывает специфическую болезнь — ацидоз, а при избытке щелочных — алкалоз, при недостатке железа — анемия, меди — истощение, кобальта — авитаминоз B_{12}, марганца — перозис — “соскальзывание сухожилий”, цинка — паракератоз — кожная болезнь, йода — зоб, селена — “беломышечная болезнь”, избыточное содержание селена — “щелочная болезнь” — отравление организма, фтора — хроническое отравление, стронция — зоб.

В качестве минеральных добавок, улучшающих рацион кормов и способствующих повышению веса и качества мясной продукции являются: глинистые минералы монтмориллонитовой группы, цеолиты, опал-кристобалитовые породы, глауконитты, диатоми-

ты, известняки, мел, фосфаты, сера, поваренная соль, сапропели, бишофит и др. минералы.

Перспективы Казахстана в отношении сырьевой базы природных минералов для использования в ветеринарных целях весьма высоки и разнообразны. Республика располагает разведанными запасами почти всех видов природных минералов ветеринарного назначения и извлекаемой металло- и элементопродукции [1].

В заключение следует отметить, что использование природных минералов для ветеринарных целей может быть квалифицировано как новое направление минералогической науки — ветеринарная минералогия.

Литература

1. *Бейсеев О. Б., Беспаев Х. А., Бейсеев А. О.* Лечебные минералы Казахстана (свойства, ресурсы, перспективы использования в качестве исходного сырья для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения) // Труды II Международного семинара “Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия”. Сыктывкар. С. 123—124.

2. *Бейсеев А. О., Бейсеев О. Б.* Классификация лечебных минералов по фармакологическим свойствам. // Труды II Международного семинара “Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия”. Сыктывкар. С. 128—129.

ВОЛЛАСТОНИТЫ КАЗАХСТАНА, ИХ СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А. О. Бейсеев, Г. С. Шакирова
Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан

Волластонит, как известно, образуется в зонах контакта карбонатных осадочных и силикатных магматических пород вследствие метасоматических процессов. Встречается он и в скарнах, скарноидах, а также в комплексах ультраосновных щелочных пород и карбонатитов.

Области применения волластонита довольно широки и разнообразны. Волластонит главным образом является перспективным наполнителем композиционных материалов, использующихся в ответственных отраслях промышленности: керамическая, в т.ч. электрокерамическая, радиокерамическая, художественная керамика, фильтрирующая керамика, строительная керамика, фарфоро-фаянсовая, санитарная, стройиндустрии: цементная, кирпичная промышленность, стекольная промышленность, теплоизоляционная, производство минеральной ваты, абразивов, бумаги, лаков, красок, эмалей, пластических масс, деталей машин, как сорбенты при очистке вод, воздуха и т.д.

Керамика на основе волластонита может найти широкое применение в медицинской промышленности. Из подгруппы пироксеноидов для производства зубоврачебных препаратов и биоактивных керамических материалов для зубной и костной имплантации весьма перспективен по своим универсальным физико-техническим свойствам также волластонит, получивший признание как материал будущего. Он пригоден для производства и других медицинских изделий, в частности, медицинской керамики, стекла и посуды, деталей медтехники.

В последние годы интерес промышленности к волластониту особенно повысился, что связано с его необычайными свойствами. Большие добавки этого сырья увеличивают прочность различных материалов примерно в 100 раз. Наполненное волластонитом стекло делается пуленепробиваемым, кафель с примесью этого минерала не бьется и требует меньше времени на обжиг. Это один из перспективных видов минерального сырья для изготовления электро- и теплоизоляторов с чрезвычайно низкими диэлектрическими потерями, специальной радиокерамики, облицовочных кирпичей. Он является основой для производства прочных пластмасс и суперогнеупоров, специальных видов цементов, белил, красок, лаков, глазурей и эмалей повышенной прочности и водостойкости (корабельная эмаль), белой минеральной ваты, поглотителей, специальных фильтров, удобрений и т.д.

В Японии волластонит используется в керамических и пластмассовых электродвигателях для автомашин, в США — при изготовлении пластиковых крыльев корпусов автомашин, подшипников скольжения и в тормозных колодках. В России — при изготовлении носовых обтекателей космических аппаратов.

Требования к волластонитовому продукту зависят от области его применения. В керамической промышленности используется концентрат, в котором содержание волластонита должно быть не менее 80 %, а примесь кальцита не должно превышать 5 %. Для лакокрасочной промышленности требуется еще более богатые концентраты, т.е. содержание волластонита должно быть не менее 90 % .

Но самое главное, это волластонит должен быть исключительно белым, необходимо, чтобы белизна его была не менее 85 % по отношению к стандарту (лучшие разновидности минерала из Улсборо, на-

пример, имеют белизну 92—96 %). Это возможно только тогда, когда примесь оксидов марганца и железа в волластоните не превышает 0,1 %. Разности волластонитов с содержанием этих примесей более 0.5 % считаются не пригодными для применения в лакокрасочной промышленности.

Основной метод обогащения волластонита — флотация. Доводка концентрата волластонита осуществляется удалением тяжелых минералов на концентрационных столах.

Месторождения волластонита встречается в мире довольно редко. Сравнительно крупное промышленное месторождение волластонита в США расположено в горах Адирондак, штат Нью-Йорк. Одним из основных потребителей этого волластонита является американская фирма "Дженирал Электрик". Гораздо меньше по ресурсам месторождения волластонита имеются в Индии, Мексике, Финляндии, Австралии, Кении, Японии, Новой Зеландии, Судане, Намибии и Турции.

В Европе промышленные месторождения волластонита установлены только в Финляндии и Югославии (провинции Косово).

Природный волластонит добывается в относительно небольших количествах — всего несколько миллионов тонн в год, но этот минерал во многих изделиях совершенно незаменим. Малочисленность разрабатываемых месторождений волластонита в Европе обусловило импорт этого минерала из Америки, который реализуется по цене 100—160 фунтов стерлингов за тонну. Ценные свойства, придаваемые различным материалам путем добавки в них волластонита, послужили причиной создания в Англии, Франции, ФРГ, США, Италии и Дании производства синтетического волластонита. Однако это мероприятие не решает всех проблем обеспечения промышленности указанных стран столь нужным минеральным сырьем, поскольку природный волластонит используется в промышленности гораздо шире, чем синтетический, ибо кристаллы последнего намного меньше по размерам, чем кристаллы природного, что препятствует его использованию в ряде производств. Кроме того, синтетический волластонит в 2—5 раз дороже природного.

В государствах СНГ добыча волластонита пока не производится, хотя выявлен ряд промышленных месторождений. Практическое значение среди них имеют, главным образом, месторождения скарнового типа: Лянгар, Койташ (Средняя Азия), Слюдянское (Иркутская обл.). Поэтому он рассматривается нами как нетрадиционный для Казахстана вид природных минеральных наполнителей.

В Казахстане выявлены многочисленные месторождения и проявления волластонита. Разведаны три крупных месторождения: Босагинское с учтенными запасами 364 тыс. т и Алайгырское — 8355 тыс. т в Центральном Казахстане и Хайрузовское — 1084 тыс. т. в Восточном Казахстане. На юге Республики известны волластонитовое рудопроявление Ирису с прогнозными ресурсами 5 млн. т и Бадамское Верхнее — 2—3 млн т. В Центральном Казахстане в рудном поле редкоземельного месторождения Тасшокы прогнозные ресурсы волластонита составляют 2—2.5 млн т. На свинцово-цинковом месторождении Аксоран — 1.5—2 млн т, на рудопроявлениях Камкор — 2.94 млн т., Куттыкадам — 1.4 млн т.

Разведанные месторождения волластонита в Казахстане — Босагинское, Аксорганское, Алайгырское находятся вблизи к железнодорожной линии Жезказган-Балхаш — Алматы. Подсчитанные запасы волластонитовых руд Казахстана 153 млн т., что в сотни раз превышает запасы месторождений США. Содержание волластонита в руде достигает 55—60 %. Волластонит этих месторождений обладает высокой белизной, достигающей 99.5 %. Руды волластонита Босагинского и Алайгырского месторождений хорошо обогащаются по комбинированной магнитно-флотационной схеме, разработанной в КазИМСе и сухой электрической сепарацией с коэффициентом извлечения по первой схеме 77.5 % (выход 50 %), по второй — 68 % при выходе 49 %.

Аксоранское месторождение разведано совсем недавно — в 1990—1995 гг. Волластонит на данном месторождении отличается высоким содержанием в рудах. Среднее содержание волластонита 70—80 %. Запасы руд составляют около 100 млн т. По качеству волластонита Аксоранскоеое месторождение превосходит Босагинское, расположено в выгодных географо-экономических условиях: в 88 км к юго-востоку от месторождения находится железнодорожная станция Агадырь, севернее в 40 км проходит асфальтированная дорога II класса Агадырь — Акчатау, непосредственно на месторождении проведено ЛЭП-10 кВ от подстанции Босага (ж.-д. ст. Босага) протяженностью 40 км.

Флотационным методом получен промышленный продукт, содержащий, %: волластонита — 75.3; кварца — 14.24; кальцита — 2.4; при извлекаемости волластонита — 82.74 %. Полученные концентраты соответствуют сорту ВК-2 и могут быть использованы во всех видах названных выше изделий.

Литература

1. *Васильев С. П., Дугов Г. М., Резницкий Л. З.* Южное Прибайкалье — крупная сырьевая база диопсидовых и волластонитовых пород //Перспективы использования диопсидового и волластонитового сырья Южного Прибайкалья. Иркутск. 1987. С. 13—21.

2. *Козырев В. В.* Сырьевая база волластонита и перспективы ее развития. // Волластонит. М.: Недра. 1982. С. 29—34.

3. *Кулинич В. В., Сагунов В. Г., Ужкенов Б. С. и др.* Справочник —монография "Месторождения горнорудного сырья Казахстана". Т. I. Алматы: Информ.-аналит. центр геологии, экологии и природных ресурсов РК. 2000. 372 с.

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ БЕЛАРУСИ – СОВРЕМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А. А. Богдасаров
Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь

Полезные ископаемые являются невоспроизводимыми природными образованиями — чем больше их добывается, тем меньше остается сырья в недрах. В условиях их постоянного истощения большое значение приобретают продукты их технологической переработки — пыли, шлаки, золы, сточные воды, отходящие газы и т. д. Объёмы отходов рудников металлургических заводов, обогатительных фабрик, тепловых электростанций, строительных карьеров растут намного быстрее, чем объёмы самого производства. Абсолютное большинство из них практически не используется или используется в крайне малых количествах. Быстро растущие отвалы и терриконы загрязняют окружающую среду, формируя по существу вторичные техногенные месторождения. Их токсичные компоненты загрязняют и заражают почвенный природный слой, подземные воды и атмосферный воздух, создавая предпосылки для будущих экологических катастроф.

Кроме вредных компонентов, в тех же самых отходах производства концентрируется и полезные, в частности, различные микроэлементы и минеральные новообразования. Например, в отходах предприятий энергетики содержатся повышенные естественные концентрации многих редких и рассеянных элементов — ванадия, германия, галлия, таллия, индия, никеля, кобальта, титана и др., полученные при сжигании топлива — природных каустобиолитов (торфа, каменного и бурого угля, горючих сланцев) и их производных (в основном, различных марок мазута). Золы и шлаки представляют собой вещество, где многие элементы значительно сконцентрированы по сравнению с их содержанием в исходном энергетическом сырье. Так, например, в углях разного состава, зольности, геологического возраста и местоположения, помимо главных компонентов золы — кремния, алюминия и титана, содержится достаточно большое количество сорбционных компонентов — магния, кальция, железа, марганца, ванадия, хрома, германия, галлия, таллия, калия и натрия.

Перспективны области промышленного использования магнитных компонентов золошлаковых отходов тепловых электростанций. Непосредственно в золе содержится так называемые магнетитовые микросферы, ферросилиций, углерод, фосфор, кремний, алюминий и сера. Среднее содержание магнетитовых микросфер достигает 5—6 %, а ферросилиция — 1.0–1.2 %, причем суммарное содержание соединений железа в этих продуктах, соответственно составляет 50—55 % и 80—85 %. Разнообразны области их промышленного использования: утяжелители минеральных суспензий при обогащении полезных ископаемых, наполнители тяжелых спецбетонов, суперконцентрат железа для металлургических предприятий; следует особо отметить, что магнетитовые микросферы обладают всеми качествами идеального наполнителя для различного рода композиционных материалов. Введение микросфер в эти материалы снижает их плотность, увеличивает прочность на объемное сжатие и устойчивость к различным деформациям, улучшает электро-, тепло- и звукоизоляционные свойства.

Цена микросфер в настоящее время — более тысячи долларов за одну тонну. По своим характеристикам ферросилиций из шлаков близок к электротермическому ферросилицию марки ФС-15 и ФС-18, и его можно использовать как компонент шихты в литейном производстве, в качестве обмазки по изготовлению сварочных электродов, как утяжелитель минеральных суспензий при обогащении полезных ископаемых, в качестве наполнителя для тяжелых спецбетонов, при получении магнитомягких материалов методом порошковой металлургии.

Накопление значительных масс отходов наблюдается у электростанций в республике работающих или работавших на твердом топливе: углях различных марок и торфе. Например, в районе Светлогорской ТЭЦ (Гомельская область) в золоотвалах накоплено более 1.5 млн т отходов, на Березовской ГРЭС (Брестская область) ежегодно образуется порядка 15 тыс т золы. Поэтому детальное изучение минерального и химического состава отходов электростанций важно как в связи с изучением возможности извлечения из них полезных химических элементов, так и с тем, что вблизи мест их складирования происходит постоянное загрязнение окружающей среды токсичными компонентами золо- и шлакоотвалов. Подобные отвалы необходимо постоянно апробировать, причем отбор проб образцов золы и шлаков нужно проводить в соответствии со стандартными требованиями, предъявляемыми геологическими службами к технологическому апробированию изучаемых объектов.

Дальнейшее их изучение — это уже специальная исследовательская работа по одному из разделов технологической минералогии, которую можно провести, например, в лабораториях Института геохимии и геофизики НАН Беларуси [1]. После этого можно будет дать оценку полученных концентраций микроэлементов и минеральных новообразований с точки зрения возможной утилизации отходов электростанций как новых источников редкометального сырья и, конечно, с точки зрения влияния данных отходов на экологическую ситуацию в районах действующих электростанций.

Литература

1. *Богдасаров А. А., Богдасаров М. А.* Отходы электростанций — новейший источник редкоземельного сырья // Мат. докл. конф., посвящ. 95-летию со дня рождения К. И. Лукашова. Минск, 2002. С. 7—9.

СОСТАВ РАСКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ЖЕЛЧИ

Е. В. Боровкова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
borovkova@geo.komisc.ru

Познание о биоминералообразующих системах, механизмах формирования, морфологии, структуры и состава кристаллических образований является главной задачей современной биоминералогии.

Целью работы было выявление изменений химико-физических свойств, а также состава желчи в процессе ее дегидратации.

В качестве объекта наблюдения использовалась медицинская желчь.

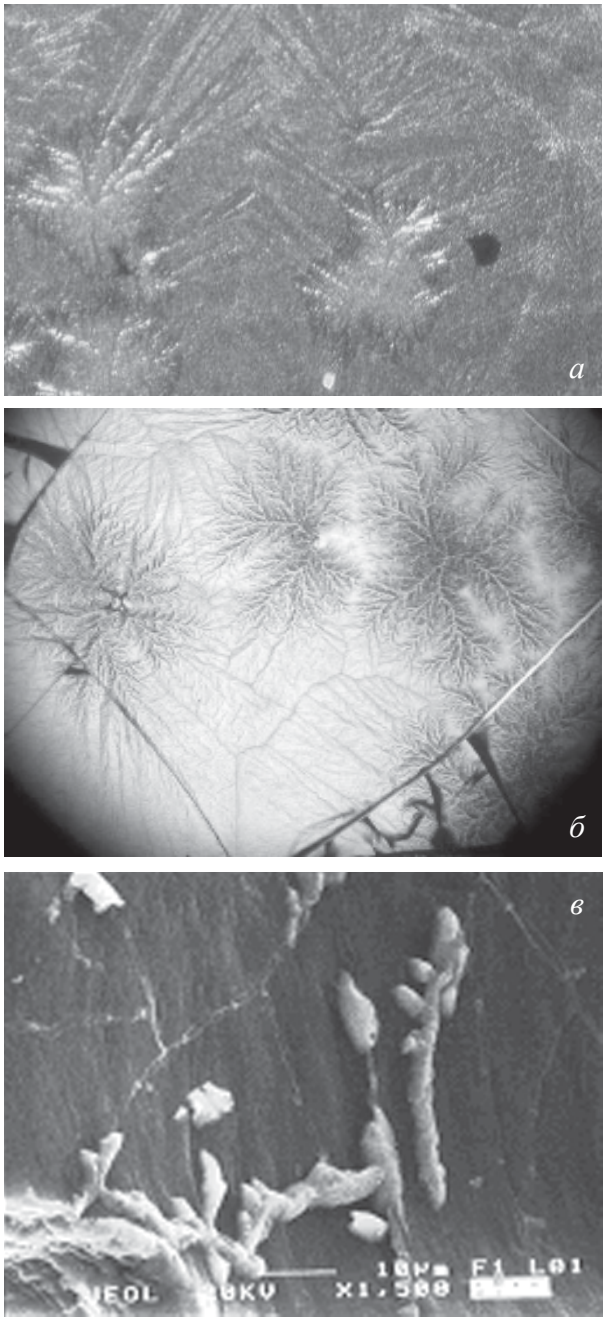
Исследования проводились рентгеноструктурным, оптическим (МБС-10 и МИН-8) и ИК-спектроскопическим методами.

Желчь изначально выпаривалась в печи при 60° в течение трех часов. По нашим наблюдениям после выпаривания значение pH желчи повысилось с 7 до 8. По мере ее дальнейшего обезвоживания при комнатной температуре увеличивалось щелочность (pH 10—11). Для анализа использовались три пробы раскристаллизованной желчи.

На ИК-спектрах исследуемых образцов желчи в твердом состоянии наблюдались полосы поглощения OH возможно NH групп при 3400 $см^{-1}$. Полосы 2925 и 2860 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям CH_2-алифатических групп. Кроме того, 1650—1450 $см^{-1}$ характерны для колебания бензольного кольца. К деформационным колебаниям групп CH_2 и CH_3 отнесены полосы 1450—1370 $см^{-1}$. Интервал 1250—1050 $см^{-1}$ может соответствовать колебаниям группы C-OH первичных и вторичных спиртов, а слабые полосы 1000—700 $см^{-1}$ к деформационным колебаниям CH ароматических соединений [1].

При изучении раскристаллизованной желчи оптическими методами в одной из проб были обнаружены кристаллические новообразования. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что основные полосы на дифрактограммах: 2.83, 2.74, 2.00, 1.95, 1.62, 1.39, 1.25, 1.14 E данных новообразований соответствуют галиту. Они представляли собой дендритовидные образования морфологически не отличающиеся от галита, обнаруженного нами в составе желчных камней (рисунок).

Данная работа по выявлению изменений химико-физических свойств желчи, а также ее состава требует дальнейшего продолжения для того, чтобы решить многие вопросы генезиса холелитов.



Морфология дендритных образований галита.
а, б — в желчи (увел. соотв. 7 и 9); в — в желчных камнях

Литература

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. 1963.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ФТОРИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ ЦИРКОНИЯ

Н. Н. Борозновская[1], М. М. Годнева[2], В. М. Климкин[3], Д. Л. Мотов[2]
[1]Томский государственный университет, Томск
[2]Институт химии КНЦ РАН, Апатиты
[3]Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Ранее были получены широкополосные спектры рентгенолюминесценции (РЛ) для ряда синтезированных фторо- и фторосульфатоцирконатов, отмечен сложный характер этих спектров [1]. Был выделен комплекс соединений с необычайно интенсивной люминесценцией (преимущественно, в ультрафиолетовом диапазоне), что позволило рекомендовать эти соединения в качестве люминофоров — преобразователей рентгеновского излучения [5]. Центры свечения, ответственные за данную РЛ, были приписаны собственным дефектам — возбужденным состояниям F* и O*. Целью данной работы является дальнейшее изучение природы люминесценции фтористых соединений, влияния термообработки на их РЛ свойства. Из сернокислых растворов элементов подгруппы титана в присутствии фторидов щелочных элементов были выделены α- и β-$ZrF_4 \cdot 3H_2O$, фтороцирконаты (ФЦ) $Na_5Zr_2F_{13}$, $Na_7Zr_6F_{31}$, β-Na_2ZrF_6, K_2ZrF_6, δ- $KZrF_5$, γ-$KZrF_5$, $KZrF_5 \cdot H_2O$, Rb_3ZrF_7, Rb_2ZrF_6, $RbZrF_5 \cdot H_2O$, $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, Cs_2ZrF_6, $Cs_5ZrF_{21} \cdot 3H_2O$, α-$CsZrF_5 \cdot H_2O$, β-$CsZrF_5 \cdot H_2O$, $Cs_2Zr_3F_{14} \cdot 1.5H_2O$; $ZnZrF_6 5H_2$, $ZnZrF_6 6H_2O$, $ZnZr_2F_{10} 7H_2O$, оксофтороцирконаты (ОФЦ) $K_2Zr_3OF_{12}$, $Rb_2Zr_3OF_{12}$, β-$CsZrOF_3 \cdot H_2O$ [2].

Установлено, что большая часть из названных безводных фторидов имеет полосу излучения в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. Известно, что для фторидов NaF и CaF_2 характерна люминесценция F* на λ = 290 нм [3]. В отношении исследуемых соединений установлено, что координация MF (M — щелочной элемент) к ZrF_4 и увеличение межатомных расстояний приводят к смещению максимума в спектре РЛ в сторону более длинных волн (310—350 нм). Среди безводных фторидов отмечено несколько соединений, которые по интенсивности РЛ в УФ диапазоне сопоставимы с такими стандартными люминофорами как $BaSO_4 \cdot Pb$. Это $Rb_2Zr_3OF_{12}$, Rb_2ZrF_6, Cs_2ZrF_6, K_2ZrF_6.

В исследуемых кислородсодержащих минералах обнаружена РЛ в широком спектральном диапазоне — 290—600 нм. Установлено, что наличие кислорода в решетке совместно с фтором расширяет спектральный диапазон излучения. Но, в целом, интенсивность РЛ гидратированных фтористых минералов (не подвергнутых термической обработке) значительно ниже, чем безводных ФЦ.

Анализ синтезированных фтористых соединений циркония (гафния) показал, что РЛ ФЦ в большой степени зависит от прочности связей атома фтора. Чем слабее эта связь, тем вероятнее образование центров F*. Прочность связи косвенно определяется межатомными расстояниями. Среди гидратированных фтористых минералов, у которых вода координирована цирконием, а фтор входит в систему водородных связей, без разрушения этих связей нельзя получить соединение, сопоставимое по интенсивности РЛ с безводными фторидами. Термообработка до 300 °С приводит к обезвоживанию и разрушению фтор-водородных связей, следствием чего является возрастание

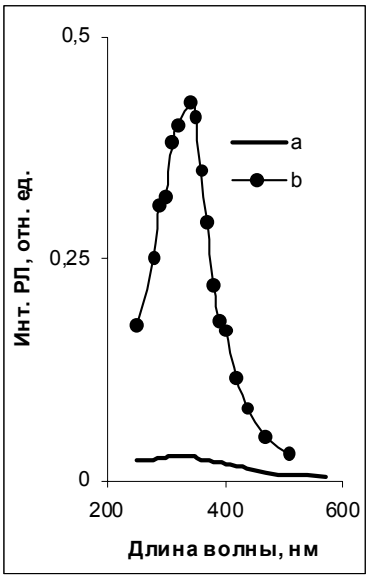


Рис. 1. Влияние термообработки до 300 °С на РЛ $KZrF_5H_2O$: a — для исходного, b — после термообработки

концентраций F* (рис. 1).

Кислород при обезвоживании идет на создание кислородных возбужденных состояний, располагаясь на дислокациях и межфазовых границах. При этом он может заполнять вакансии по F ($V_F + O_F$) [4], что ведет к усилению РЛ на 390—450 нм (рис. 2).

Среди соединений цинка наиболее значительный квантовый выход после прокаливания отмечен у пентафтороцирконата ($ZnZr_2F_{10}7H_2O$), термообработка которого приводит к образованию оксофтороцирконата с образованием значительных концентраций центров $V_F + O_F$ за счет пирогидролиза и разрушающейся системы фтор — водородных связей.

Таким образом, благодаря термообработке и разрушению F — H связей в структуре гидратированных фтористых соединений можно добиться значительного усиления РЛ за счет увеличения концентраций центров РЛ F*(300—360 нм) и $V_F + O_F$ (400—440 нм). Этому в большой мере способству-

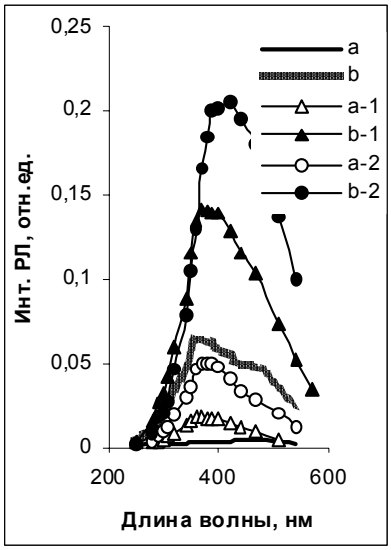


Рис. 2. Влияние термообработки до 300 °С на РЛ гидратированных фтористых минералов цинка:
$ZnZrF_6 5H_2O$ (a — исходный, b — после термообработки),
$ZnZrF_6 6H_2O$ (a-1 — исходный, b-1 — после термообработки),
$ZnZr_2F_{10} 7H_2O$ (a-2 — исходный, b-2 — после термообработки)

ет пирогидролиз с образованием оксофтороцирконатов.

Литература

1. Борозновская Н. Н., Годнева М. М. //“Минералогические музеи” Материалы V Международ. симпозиума по музеям. Санкт-Петербург: СПбГУ. 2005. С. 307—309.

2. Годнева М. М., Мотов Д. Л., Кузнецов В. Я. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 120.

3. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Люминесцентные спектры минералов. Справочник. М.: ВИМС. 2002. 300 с.

4. Золотков В. Д. Исследование структурных и радиационных дефектов в галофосфатах кальция. Автореферат дис. кандидата физ-мат. наук. Томск: ТГУ. 1979. 24 с.

5. Мотов Д. Л., Годнева М. М., Борозновская Н. Н., Климкин А. В. Синтез фторосульфато- и фторофосфатометаллатов как потенциальных эффективных рентгенолюминофоров — преобразователей изображения для рентгеноскопии и флюорографии // Материалы научной конференции по итогам работы за 2005 г. в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Фундаментальные науки — медицине”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА (Mg, Fe^{2+})-КОРДИЕРИТОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Т. А. Бульбак, О. И. Рипинен, А. В. Бабичев
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

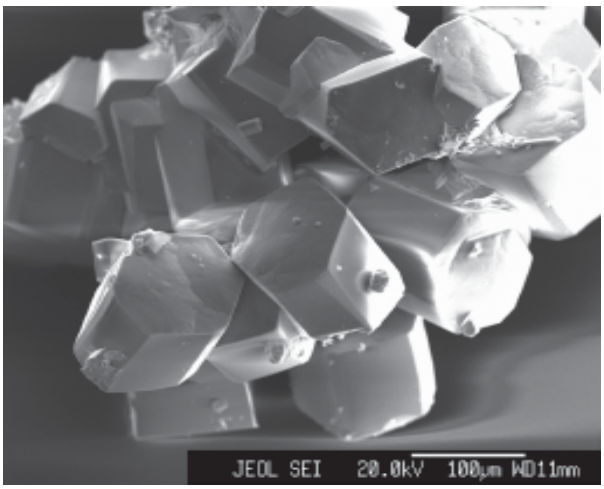
Необходимость искусственного получения ряда алюмосиликатных материалов вызвана как отсутствием аналогичных по свойствам природных минералов, так и проблемой создания материалов с заранее заданными характеристиками. Природные микропористые каркасные алюмосиликаты с составом $(Fe, Mg)_2[Al_4Si_5O_{18}]$ — кордиериты можно рассматривать как сложные твердые растворы Mg- и Fe-кордиерита. Кордиеритовая керамика является одной из наиболее применяемых силикатных керамик при изготовлении дугостойких электроизоляционных материалов, фильтров для очистки металлов и выхлопных газов, керамических покрытий и подложек. Предлагаемое сообщение посвящено определению температурных пределов устойчивости железистого кордиерита при низких давлениях и новой методике синтеза железосодержащих силикатов в галогенидных расплавах $FeCl_2$, AlF_3 и MgF_2.

Эксперименты по изучению предела устойчивости железистого кордиерита проведены в заваренных на воздухе железных контейнерах при температурах 1000 и 1100 °С. Шихта готовилась из смеси окислов Fe_2O_3, MgO, Al_2O_3, SiO_2 с добавками галогенидного флюса, не являющимися инородными по катионному составу к составу кордиерита (таблица). Выяснено, что для синтеза кордиерита должны соблюдаться соотношения $Fe_2O_3/FeCl_2 > 2$, $Fe_2O_3/AlF_3 > 2$, $Fe_2O_3/MgF_2 > 2$. В результате экспериментов установлено, что при температуре 1100 °С устойчиво синтезируется в присутствии перечисленных в таблице флюсов только промежуточные твердые растворы, содержащие до 85 мол. % железистого минала. Во всех случаях, когда исходная шихта включает только оксид Fe(III) без MgO в продуктах опыта обнаруживается только герцинит, фаялит и тридимит. При снижении температуры синтеза до 1000 °С из той же самой шихты образуется секанинаит — чисто железистый кордиерит (рисунок).

Изучены условия синтеза кристаллов кордиерита переменного состава во флюсе $Pb(VO_3)_2$ при температуре 1150 °С. Стехиометрия алюмосиликатных составов соответствовала пяти промежуточным членам ряда Mg-кордиерит — секанинаит. Во всех опытах длительностью 72 часа синтезированы бесцветные кристаллы размером до 1.5 мм. По результатам рентгеновского анализа они диагностированы как железистый гексагональный кордиерит. Варьирование в шихте соотношения содержаний $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ (мас. %) обнаружило широкий интервал составов, в которых синтезируется кордиерит. Из шихты с составом 13.8/34.8/51.8 кристаллизуется кордиерит и муллит, из шихты с составами

Составы (мас.%) исходной шихты для синтеза железистого кордиерита и параметры проведенных экспериментов

№ п/п	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$FeCl_2$	AlF_3	MgF_2	Время, час	Температура, °C
1	8.00	5.44	18.34	27.03	-	2.90	-	72	1100
2	9.50	3.63	18.34	27.03	-	2.82	-	72	1100
3	10.78	1.82	18.34	27.03	-	1.84	-	72	1100
4	1.50	-	1.22	1.80	-	0.17	-	72	1100
5	0.81	0.24	1.22	1.80	0.50	-	-	72	1100
6	2.00	-	1.22	1.80	1.00	-	-	72	1100
7	1.37	0.24	1.22	1.80	-	-	0.50	72	1100
8	1.70	-	1.22	1.80	-	-	0.50	72	1100
9	2.00	-	1.22	1.80	1.00		1.00	72	1000
10	1.50	-	1.23	1.80	-	0.17	-	72	1000
11	1.70	-	1.23	1.80	-	-	0.50	72	1000



Микрофотография кристаллического порошка секанинаита, синтезированного из окислов в расплаве AlF_3 при 1000°C в течение 72 часов

16.0/40.0/44.0 и 33.3/33.3/33.3 — кордиерит и корунд. Увеличение длительности синтеза до 3 месяцев не привело к существенному росту размеров кристаллов кордиерита.

С целью определения условий выращивания окрашенных разновидностей высокотемпературного кордиерита проведены эксперименты по его спонтанной кристаллизации в расплавных системах при температурах 1100—1150 °C в окислительных условиях. Поставлено 30 опытов в платиновых тиглях во флюсе $Pb(VO_3)_2$ с добавками к стехиометричному составу кордиерита оксидов Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Co^{3+}, Mn^{3+} и Ni^{3+}. В выращенных кристаллах кордиерита зафиксировано следующее содержание этих примесей: оксида железа до 0.95 мас. %, оксида никеля до 2.75 мас. %, оксида хрома до 0.61 мас. %, оксида титана до 0.09 мас. %. Установлено, что по такой схеме проведения синтеза кордиерита его окрашенные разновидности не получаются.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по грантам CRDF REC-008 (NO-008-XI), Y1-CG-08-06 для независимых государств бывшего Советского Союза и Минобразования РФ в рамках Программы "Фундаментальные исследования и высшее образование", РФФИ 04-05-64358а и 06-05-08004офи, Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-4922.2006.5.

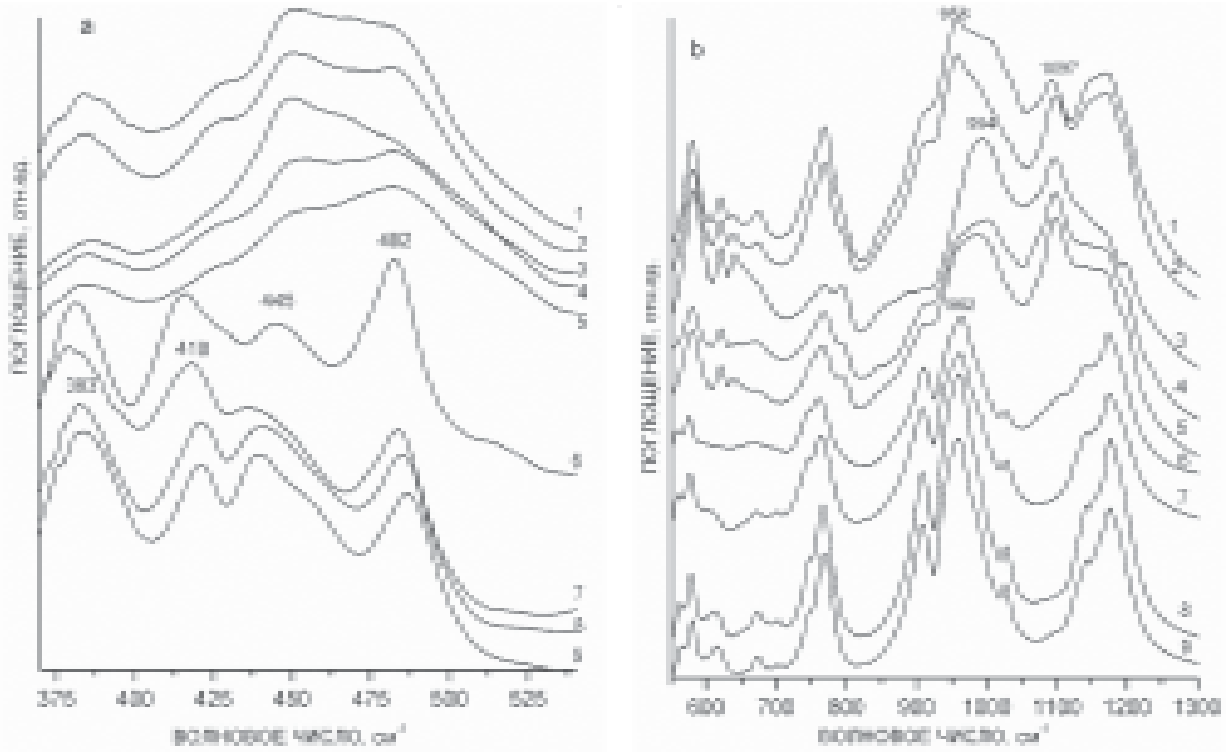
ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ КОРДИЕРИТЫ ПО ДАННЫМ ИК- И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т. А. Бульбак[1], Т. Н. Мороз[1], Н. К. Никандрова[2]
[1]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
[2]Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Кордиерит — каркасный алюмосиликат с упрощенной кристаллохимической формулой (Fe, $Mg)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]\cdot n(H_2O, CO_2)$, устойчив в широком интервале температур и давлений. Он встречается в метаморфических породах эпидот- амфиболитовой, амфиболитовой и гранулитовой фаций, в роговиках, в ксенолитах вулканитов, гранитов и в самих гранитах, в горелых породах, пегматитах, лунных породах и даже в метеоритах. В последние годы активно используется такой индикатор флюидного режима, как изменение состава кордиерита [1—5]. Кристаллическая структура кордиерита способна обмениваться флюидными компонентами с окружающим флюидом; определены параметры закрытия системы (Mg, Fe^{2+})-кордиерит — водно-углекислотный флюид; коэффициенты диффузии воды в магнезиальном кордиерите и секанинаите [4]. Синтетические кордиериты и керамики на его основе широко применяются в качестве носителей катализаторов, огнеупоров, электро- и теплоизоляционного материала, что обусловлено их низкими коэффициентами термического расширения. Предлагаемое сообщение посвящено изучению природных и синтетических кордиеритов методами инфракрасной (ИК) и Мессбауровской спектроскопии (ЯГР). Метод ИК спектроскопии характеризует состав, структуру ближнего порядка, дает оценку флюидных компонентов в кордиеритах [4—7]. Методом ЯГР исследовано состояние атомов железа в исследуемых образцах.

Кордиериты К-1 ($Fe_{0.2}Mg_{1.8}Al_4Si_5O_{18}\cdot 0.49H_2O$), К-2 ($Fe_{0.4}Mg_{1.6}Al_4Si_5O_{18}\cdot 0.47H_2O$), К-3 ($Fe_{0.6}Mg_{1.4}Al_4Si_5O_{18}\cdot \cdot 0.5H_2O$), а также К-4 ($Fe_{0.8}Mg_{0.4}Al_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O$), К-5 ($FeMgAl_4Si_5O_{18}\cdot nH_2O$) были синтезированы гидротермально при P_{H_2O} = 200 МПа и Т=650 °С в течение 240 часов из железистого стехиометричного геля по традиционной двухампульной методике буферирования P_{O_2}. Кордиериты 183 ($Fe_{1.4}Mg_{0.6}Al_4Si_5O_{18}$), 207 ($Fe_{0.9}Mg_{1.1}Al_4Si_5O_{18}$), 170 ($Fe_{1.6}Mg_{0.4}Al_4Si_5O_{18}$) синтезированы из смеси окислов с флюсом AlF_3 при Р=0.1 МПа и Т=1100—1150 °С за 72 часа.

ИК спектры получены традиционным методом пропускания для таблеток образца навеской 2 мг в KBr (рис.1, a, b). Проведено сопоставление некоторых параметров ИК спектров, обусловленных суммарными валентными Mg, Fe-O и деформационными O-Si-O колебаниями в области 400—500 $см^{-1}$ с содержанием Fe в образце. Полосы 445, 482, используемые при определении степени упорядочения структуры кордие-



ИК спектры синтетических образцов
1 — К-1, 2 — К-2, 3 — К-3, 4 — К-4, 5 — К-5, 6 — 170, 7 — 183, 8 — 207 и 9 —природного кордиерита в области смешанных колебаний (a) каркаса и октаэдрических катионов, (b) тетраэдрического каркаса Полоса 994 $см^{-1}$ относится в основном к примеси хлорита (кривая 3)

рита, при наличии в образце катионов железа перераспределяются по интенсивности. Наиболее интенсивна полоса ~ 482 см$^{-1}$ в образце К-5, синтезированного из геля состава $FeMgAl_4Si_5O_{18}$ и 170 ($Fe_{1,6}Mg_{0,4}Al_4Si_5O_{18}$) (рис. 1, кривые 5, 6). Полоса ~ 415 см$^{-1}$ и плечо ~ 430 см$^{-1}$, появляются у самого железистого 170 образца. То есть при повышении содержания Fe появляется тенденция к проявлению характеристичных для секанинаита полос 410 см$^{-1}$ и 430 см$^{-1}$, а также увеличение интенсивности полосы ~ 482 см$^{-1}$.

Мессбауровские спектры гидротермально полученных образцов К-1, К-2, К-3 показали, помимо Fe^{2+}, наличие Fe^{3+} (~11—18%), кроме того, последний образец, как и образцы 183, 207, характеризуется наличием двух дублетов, соответствующих ионам Fe^{2+}. Появление Fe^{3+} возможно связано с распределением по октаэдрическим позициям в хлорите, примесном продукте изменения кордиерита при используемом гидротермальном методе синтеза. Квадрупольные расщепления и изомерные сдвиги Fe^{2+} 170 образца составили 1.42, 1.12, 1.20 и 2.22, 2.03, 1.17 мм/с и соответствовали следующим количественным соотношениям 65.0:14.7:20.3 Fe^{2+}. Проведено сравнение данных для синтетических образцов с природными.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по грантам CRDF REC-008 (NO-008-XI), Y1-CG-08-06 для независимых государств бывшего Советского Союза и Минобразования РФ в рамках Программы "Фундаментальные исследования и высшее образование", РФФИ 04-05-64358а и 06-05-08004офи, Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-4922.2006.5.

Литература

1. *Шведенков Г. Ю., Лепезин Г. Г., Бульбак Т. А., Осоргин Н. Ю.* Экспериментальное изучение насыщения магнезиального кордиерита компонентами флюида C-O-H // Геохимия. 1995. № 2. С. 251—262.

2. *Лепезин Г. Г., Бульбак Т. А., Сокол Э. В., Шведенков Г. Ю.* Флюидные компоненты в кордиеритах и их значение для метаморфической петрологии // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 1. С. 98—112.

3. *Bulbak T. A., Shvedenkov G. Y., Lepezin G. G.* On saturation of magnesian cordierite with alkanes at high temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Minerals. 2002. Vol. 29. № 2. P. 140-154.

4. *Бульбак Т. А., Шведенков Г. Ю., Риппинен О. И.* Кинетика молекулярного обмена вода-CO2 в каналах структуры (Mg, Fe^{2+})-кордиерита // Геохимия. 2005. № 4. С. 429—437.

5. *Bul'bak T. A., Shvedenkov G. Yu.* Experimental study on incorporation of C-H-O-N fluid components in Mg-cordierite // European J. Mineral. 2005. Vol. 17. P. 829—838.

6. *Vool D., Beran A.* Dehydration process and structural development of cordierite ceramic precursors from FTIR spectroscopic investigations // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. P. 545—551.

7. *Якубович О. В., Масса В., Пеков И. В. и др.* Кристаллическая структура Na, Ca, Be-кордиерита и кристаллохимические закономерности в ряду кордиерит – секанинаит // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 6. С. 1049—1060.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ЖИДКОФАЗНОЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЕ

А. В. Давыдов[1], Е. Г. Цветков[1], С. Г. Козлова[2]
[1]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
[2]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Решение задач аналитической реконструкции кристаллогенезиса и его экспериментального моделирования, интерпретации результатов дифрактометрических и спектроскопических исследований многокомпонентных растворов и расплавов требует адекватных представлений о характере (конфигурациях) преимущественного взаимопозиционирования катионов и анионов в таких средах. По сути, ставится вопрос об элементарных структурных единицах минералообразующих сред, доминирующих строительных единицах зарождения и роста кристаллов. В настоящей работе демонстрируются примеры использования Программы ADF для оптимизации моделей катион-анионных ассоциативных комплексов (АК) по энергии их образования, геометрии взаимопозиционирования компонентов, образующих данный комплекс, заполнению электронных орбиталей атомов в пределах АК и проч.

Принципиальные отличия структурного устройства жидкофазной среды от кристаллической — отсутствие симметрийных ограничений взаимопозиционирования катионов и анионов, а также несущественность вклада вторых и прочих координационных сфер во взаимодействия внутри элементарных их группировок. Это должно приводить к энергетическому выигрышу квазисферического (тетраэдрического, октаэдрического и т.д.) окружения катионов несферическими анионами в образуемых при этом АК [1]. В рамках развиваемой нами модельной концепции выдвигается предположение о ведущей роли АК — элементарных структурных единиц поликомпонентных жидкофазных сред, в процессах плавления (растворения) и кристаллизации любого рода соединений [2].

На рис. 1 представлены оптимизированные конфигурации ряда АК боратных и силикатных расплавов. Анионные группировки в исходные модели этих АК были введены нами с учётом результатов in situ КРС-

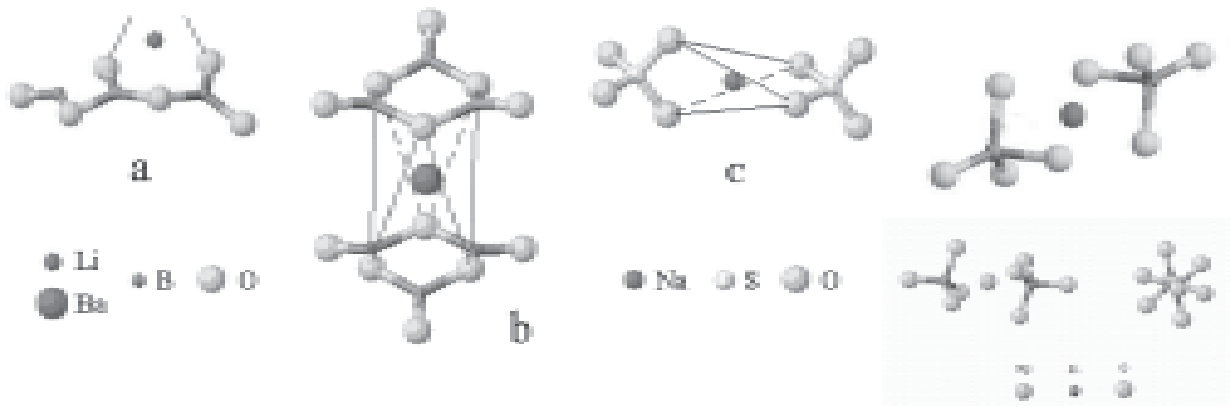


Рис. 1. Оптимизированные программой ADF конфигурации ассоциативных комплексов $[Li(B_3O_6)]^{2-}$ (а), $[Ba(B_3O_6)_2]^{4-}$ (б), $[Be(SiO_4)_2]^{6-}$ (в) и $[Mg(SiO_4)_2]^{6-}$ (г)

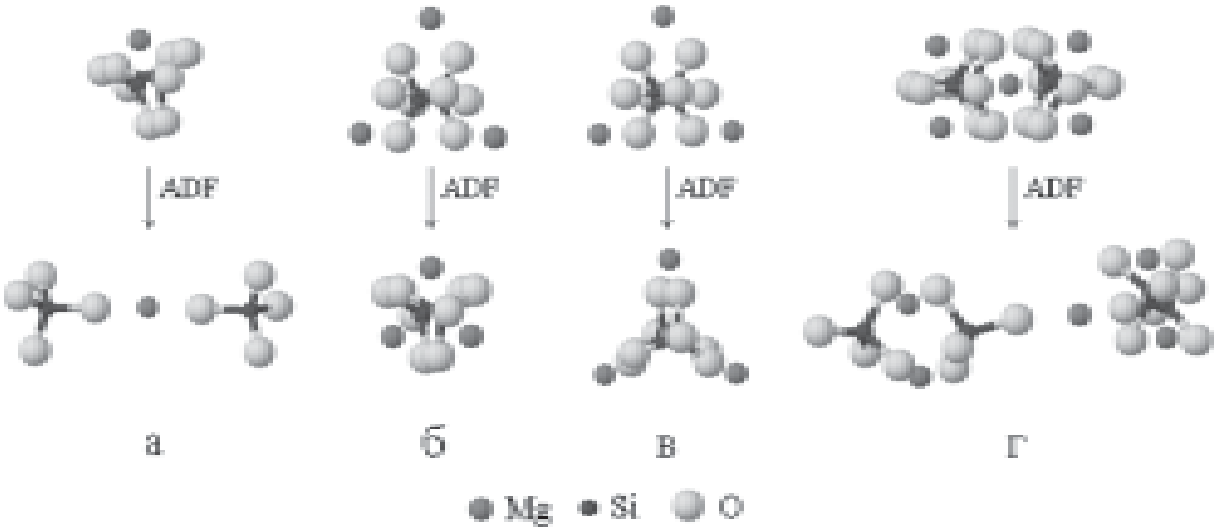


Рис. 2. Рассчитанные программой ADF варианты оптимальной конфигурационной трансформации возможных катион-анионных группировок в расплаве Mg_2SO_4:
а – $[Mg^{ext}2(SiO_4)]$, б – $[3Mg^{ext}2(SiO_4)]$, в – $[Mg^{int}3Mg^{ext}2(SiO_4)]$, г – $[3Mg^{ext}2(SiO_4)/2(SiO_4)2Mg^{ext}]$

спектроскопии соответствующих расплавов. Хорошо видно, что размер и заряд комплексообразующего катиона определяет характер его координации атомами кислорода, реализуемый соответствующим позиционированием доминирующих в расплаве анионных группировок. Так, для литий-боратного АК предпочтительнее оказалась сопряженно-цепочечная конфигурация с низким координационным числом (к.ч.), а для барий-боратного АК — сэндвичеобразная конфигурация с к.ч. $Ba^{2+} = 6/12$. В АК, образованном двумя $[SiO_4]$-тетраэдрами, реализуется квазитетраэдрическая (к.ч. = 4) координация катиона Be^{2+}, но квазиоктаэдрическая (к.ч. = 6) — катиона Mg^{2+}. Рассчитанные межатомные расстояния в этих и других АК хорошо согласуются с результатами выполненной нами in situ дифрактометрии соответствующих расплавов.

Рис. 2 демонстрирует примеры предпочтительной трансформации возможных конфигураций катион-анионного взаимопозиционирования в расплаве Mg_2SO_4, использовавшихся в качестве подлежащих оптимизации исходных моделей, а также влияние элемента второй координационной сферы на позиционирование катиона вне АК. Отчётливо просматривается тенденция к равноудалённому позиционированию атомов кислорода $[SiO_4]$-тетраэдров относительно заданного числа катионов Mg^{2+}, уход от кислородных "узлов" с повышенной плотностью некомпенсированного заряда. Выполненный Программой ADF расчёт даёт значения общих энергий связей и энергий катион-анионного взаимодействия в АК, ИК- и КРС-частоты их колебательных спектров.

Полагаем, что подобного характера самоупорядочение позиционирования компонентов минералообразующей среды реализуется в жидкофазных кватаронных структурах, предшествующих генезису кристаллической фазы.

Представляемая работа поддерживается грантом РФФИ № 04-05-64438.

Литература

1. *Давыдов А. В., Цветков Е. Г.* Ассоциативное комплексообразование в расплавных средах // Сборник трудов 6-й Международной конференции "Рост монокристаллов и тепломассоперенос". Обнинск. Изд-во ГНЦ РФ "ФЭИ". 2005. т. 3. С. 736—745.

2. *Цветков Е. Г., Давыдов А. В.* Кооперативные взаимодействия компонентов в процессах плавления и кристаллизации // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар: Геопринт. 2005. С. 437—439.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛА И ИХ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Л. С. Дерский
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАНУ, Киев, Украина

Минералогия, как наука, переживает новый период, связанный с применением современной техники изучения структуры минерала. Это методы радиоспектроскопии, а именно ЭПР (электронный парамагнитный резонанс), ЯМР ВР (ядерный магнитный резонанс высокого разрешения) и другие. Эти методы изучают многочисленные дефекты в минерале. К дефектам относятся вакансии, дислокации, примеси замещения и внедрения, трещины и др., которые приводят к нарушениям структуры. В минералах, как правило, имеется несколько примесных либо дефектных ПЦ (парамагнитный центр). Это, в свою очередь, нарушает структуру минерала и его симметрию, цвет и его физико-химические свойства. Изучая различные точечные дефекты минералог получает дополнительную информацию, важную для решения некоторых задач в геологии. И, кроме того, известны разного рода объемные дефекты [3], которые дополняют эту информацию.

Радиоспектроскопические методы позволяют идентифицировать многие изоморфные примеси в различных структурно неэквивалентных положениях. Парамагнитный ион примеси является как бы "меченым атомом". Парамагнитный ион реагирует на изменение параметров структуры изучаемого минерала. В свою очередь это влечет к изменению локальной симметрии, а также параметров внутрикристаллического поля. Все описанные параметры отражают температуру образования, давление, фазового состава и состава растворов, термохимических условий [1, 2].

Наиболее распространенным и хорошо изученным видом дефектов кристаллической структуры минералов являются радиационные дефекты. РД (радиационные дефекты) возникают в твердых телах (ТТ) при облучении [2, 3]. Нами изучались цирконы методами ЭПР и ЯМР ВР на ^{29}Si. Для исследования использовалось 3 монофракции (1-я 0.5—0.3, 2-я 0.2—0.1 и 3-я 0.1—0.07 мм). При дроблении образца выделяют магнитные составляющие путем магнитной сепарации при силе тока 10—12 А. Магнитные оксиды удаляют также кислотной обработкой. Даже после такой двойной обработки образцы разделили на 2 типа в каждой монофракции (1-я 0.5—0.3 мм магнитная и 1-я 0.5—0.3 мм немагнитная фракция и т.д.).

Типичный спектр ЭПР и ЯМР от циркона приведен на рис. 1 и 2. Нами изучались генетически различные цирконы УЩ (Украинского щита) — всего более 420 образцов. Набор ПЦ (парамагнитных центров) в изучаемых цирконах был большим. Мы наблюдали ПЦ, наиболее распространенные в природных образцах. Эти ПЦ, а именно SiO_2^-, SiO_3^{3-}, SiO_4^{5-}, SiO_3^- и O^-, Ti^{3+}, хорошо изучены многими авторами [1, 4—6]. Последний ПЦ хорошо регистрируется и определяется только генезисом образца. Набор ПЦ в исследуемых образцах различный, что дает возможность выделять несколько групп (таблица). Количество ПЦ различно в этих группах и зависит от физико-химических условий образования $ZrSiO_4$. Как видно из таблицы, набор ПЦ в цирконе определяется только условиями роста.

Рассматривая цирконы как индикаторы определения возраста породы и минерала должны соблюдать ряд ограничений. Первое и главное ограничение —

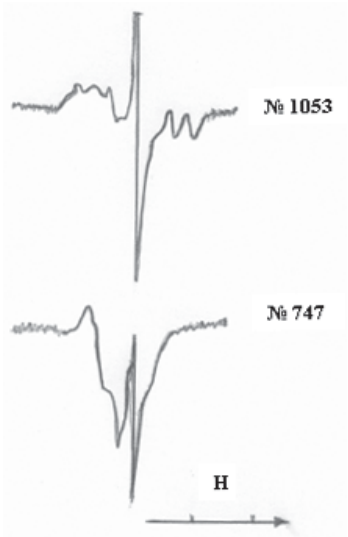


Рис. 1. Спектры ЭПР в цирконах

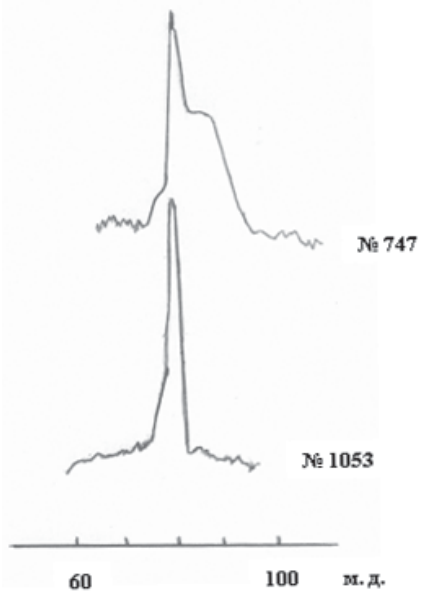


Рис. 2. Спектры ЯМР на ^{29}Si

Концентрация парамагнитных центров (отн. ед.)

№ п/п	№ образца группа	Сепарация образца	Кон-ция SiO_4^{5-} услов.едн.	Кон-ция SiO_3^{3-} услов. едн	Кон-ция SiO_2^{-} услов.едн.	Кон-ция Ti^{3+} услов.едн.
1	1052 гранит	не маг	18.70	0.57	-	1.28
		маг	14.00	0.41	-	0.98
2	747 сиенит	не маг	14.10	-	2.50	2.00
		маг	8.83	-	2.33	1.12
3	751 мигматит	не маг	6.00	-	1.95	0.45
		маг	4.00	-	2.05	0.45
4	1053 альбитит	не маг	24.00	2.71	2.14	2.28
		маг	11.40	0.56	0.57	0.85

чтобы не были утрачены, или привнесены извне ни исходные, ни промежуточные, ни конечные продукты радиоактивного распада. Для помощи масс-спектрометрии в решении некоторых задач в выборе образца необходимую помощь может оказывать ЭПР. Метод ЭПР в этом случае необходим, как индикатор структурных нарушений в минерале. И его результаты могут использоваться для решения задач геохронологии.

Литература

1. *Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я.* Спектроскопия цирконов // М.: Наука. 1988. С. 151.

2. *Макеев А. Ф.* Радиационно-химические превращения цирконов // Л.: Наука. 1981. С. 64.

3. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах // М.: Недра. 1975. С. 328.

4. *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. С.Б. № 3. С. 8—10.

5. *Липова И. М.* Природа метамиктных цирконов // М.: Атомиздат. 1972. С. 159.

6. *Солнцев В. П., Щербакова М. Я., Дворников Э. В.* // Радикалы SiO^{-}_2, SiO^{3-}_3 и SiO^{5-}_4 в структуре $ZrSiO_4$ по данным ЭПР // Журнал структурной химии. Наука. 1974. Т. 15. № 2. С. 217—221.

НРНТ-ОТЖИГ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРОСОДЕРЖАЩИХ АЛМАЗОВ

Е. И. Жимулев[1], А. И. Чепуров[1], А. А. Чепуров[2]
[1]Филиал ИМП СО РАН, Новосибирск
[2]ООО “Новогема”, Новосибирск

Особенностью синтетических борсодержащих алмазов, выращенных при высоких давлениях и температурах, является их секториальное строение: наличие зон роста голубого цвета на фоне бесцветных зон. Известно, что НРНТ отжиг алмаза приводит к изменению состояния примесных центров в его кристаллической решетке, что сопровождается и изменением его окраски. Таким образом, вызывает интерес экспериментально изучить влияние НРНТ отжига на характер распределения борсодержащих центров и окраску таких алмазов.

Эксперименты проводились на многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” [1] при давлении 7.0 ГПа и температурах 2000—2100 °С. в течение 1—4 часов. Экспериментальная ячейка высокого давления была откалибрована по температурам плавления благородных металлов Pt, Ir, Ph [2]. Для экспериментов были отобраны кристаллы синтетических борсодержащих кристаллов алмазов выращенных в нашей лаборатории [3]. Из отобранных кристаллов изготавливали плоскопараллельные пластины толщиной 1—2 мм.

Детальное оптическое изучение пластин борсодержащих алмазов до и после НРНТ отжига показывает, что видимых изменений в распределении окраски секторов роста в кристаллах не произошло. Бесцветные и голубые сектора роста сохранились неизменными, что свидетельствует об отсутствии диффузии бора из зон, содержащих бор, в зоны его не содержащие. Вероятно, примесные центры, образованные бором, являются термически более устойчивыми, чем азотные центры, так как в отличие от последних, не изменяются при воздействии данных параметров. Дальнейшее повышение температуры в экспериментах приводило к графитизации и разрушению кристаллов алмаза на мелкие блоки. Это явление возможно связанно с присутствием в кристаллах алмаза дискретных включений металла-катализатора.

Таким образом, можно предположить, что однородность окраски природных борсодержащих алма-

зов не связана с пострстовым отжигом (длительным нахождением при высоких Р-Т параметрах в мантии Земли), а возможно образована в результате роста. Природные борсодержащие кристаллы алмаза отличаются от искусственных , где голубая окраска характеризуется секториальностью.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (МК-2540.2005.5), гранта Фонда Бортника №4900 и РФФИ (проект 05-05-65042).

Литература

1. *Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М.* Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования // Новосибирск: СО РАН, 1997. 196 с.

2. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении // М.: Наука, 1979. 192 с.

3. *Жимулев Е. И., Чепуров А. И.* Выращивание борсодержащих монокристаллов алмаза при высоких Р-Т параметрах // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 363—364.

ТОПАЗ КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

О. А. Иванова, М. В. Коровкин, О. В. Шмаль
Томский политехнический университет, Томск

Индикаторные свойства породообразующих и акцессорных минералов горных пород являются источником ценной генетической информации об особенностях длительного и сложного процесса минералообразования.

Топаз — минерал, широко распространенный во фторсодержащих системах гранитоидного ряда, связанных с добычей стратегически важных элементов (Sn, W, Nb, Ta). Выявление свойств топаза, которые являются индикаторами определенных геохимических и термодинамических условий, позволяет быстро и экономично проводить оконтуривание рудных тел, определять эрозионный срез, выявлять перспективные на руду участки.

Исследовалась рентгенолюминесценция (РЛ) топаза из месторождений различного генезиса. Состав элементов-примесей в топазе определялся с помощью нейтронно-активационного анализа.

Выявленные закономерности спектрального состава РЛ топаза выделяют его три контрастных структурно-химических состояния, которые определяют преимущественное положение максимума и интенсивность полос РЛ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра.

В первую группу выделяются образцы топаза винно-желтого цвета (Волынь); бесцветные топазы изометричного облика (Шерловая гора, Ильменские горы); бесцветные “квадратного” облика топазы (Волынь), сахаровидный агрегат водяно-прозрачного топаза (м. Вишняковское); образцы топаза из м. Правоурмийское, кристаллизовавшиеся на конечном этапе стадии минералоообразования [1]. Для данных образцов характерно наличие в спектре РЛ полосы свечения с варьирующим максимумом — λ_{max} = 310—390 нм, за которую ответственны собственные дефекты, образующиеся на тетраэдрическом комплексе $[SiO_4^{4-}]^*$ [2]. Образование люминесцирующих центров $[SiO_4^{4-}]^*$ стимулируется наличием интерстициальных щелочных ионов (Li, Na), обуславливающих различные энергетические характеристики O^*-центров, тип которых определяется геохимической специализацией минералообразующих растворов [3]. Для данных образцов характерно самое низкое содержание примесей редкоземельных элементов (ΣTR_{Ce} от 0.5 до 3.6 г/т, ΣTR_{Yt} от 0.06 до 0.16 г/т), самые низкие содержания Cr (от 0.1 до 40.5 г/т).

Для второй группы образцов топаза характерны спектры РЛ, из конфигурации которых отчетливо выделяются две широкие полосы РЛ с λ_{max} = 310—320 нм и λ_{max} = 470—490 нм. В длинноволновой области, как правило, полоса РЛ небольшой интесивности с λ_{max} = 680—700 нм. Данными характеристиками обладают все голубые и голубовато-зеленые топазы (Шерловая гора, Волынь), бесцветные топазы (Шерловая гора), образцы топаза из центра рудной зоны месторождения Правоурмийское [1]. Содержание примесей редкоземельных элементов также невысокие (ΣTR_{Ce} от 1.2 до 5.6 г/т, ΣTR_{Yt} от 0.31 до 1.9 г/т), содержания Cr (от 0.41 до 50.9 г/т).

В третью группу выделяются образцы топаза в спектрах РЛ которых доминирует свечение в ближней красной области спектра. К этому типу относятся остроконечные бразильские топазы медово-желтого цвета, винно-желтые топазы (Шнекенштейн), розовый топаз (р. Санарка) и образцы топаза из месторождения Правоурмийское, кристаллизация которых происходила на начальной стадии минералообразования при более высоких температурах. Спектр РЛ всех образцов этой группы характеризуется слабой РЛ коротковолновой области спектра с максимумом 310—320 нм и полосой высокой интенсивности с максимумами 630, 680, 710 нм. В видимой области интенсивность свечения очень низкая без отчетливых максимумов. Образцы данной группы характеризуются самыми высокими содержаниями примесей редкоземельных элементов цериевой группы (ΣTR_{Ce} от

6.2 до14.3 г/т, ΣTR_{Yt} от 0.26 до 0.7 г/т) и самыми высокими содержаниями Cr (от 77 до 218 г/т).

Данные рентгенолюминесцентных исследований и закономерности распределения примесных элементов показали, что РЛ топаза не несет отчетливой связи с генетическим типом месторождения, обликом кристаллов и его окраской, а определяется влиянием локальных геохимических и термодинамических факторов. По мере снижения температуры и пересыщения минералообразующих растворов происходит увеличение степени структурно-химического совершенства топаза, что выражается в преобладание свечения в диапазоне 310—340 нм над свечением в диапазоне 630—680 нм.

Литература

1. *Иванова О. А., Коровкин М. В.* Применение люминесцентных свойств топаза для решения геологоразведочных задач // Известия Томского политехнического университета. 2001. Т. 304. В. 1. С. 85—92.

2. *Таращан А. Н.* Люминесценция минералов. Киев : Наукова думка, 1978. 295 с.

3. *Иванова О. А., Изох П. Э., Коровкин М. В., Томас В. Г.* Рентгенолюминесценция синтетического топаза / Актуальные вопросы геологии и географии Сибири. Материалы научной конф., посвящ. 120-летию основания Томского гос. ун-та, Томск: Изд-во ТГУ, 1998. Т. 3. С. 66—71.

ТЕХНОГЕННЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

А. А. Каздым
Институт геоэкологии РАН, Москва

Одним из закономерных процессов из техногенного изменения геосферы Земли является и **создание искусственных минералов и горных пород, искусственных месторождений полезных ископаемых** [3]:

В конце 20-х годов прошлого века А. Н. Винчелл и Г. Винчелл отмечали, что нецелесообразно "...проводить разграничение между естественными и искусственными минералами, поскольку различия между ними весьма неопределенны и непостоянны..." [1]. Само определение минерала как природного химического соединения кристаллической структуры, в настоящее время, вероятно требует пересмотра., так как остается дискуссионным вопрос — какие минералы относятся к искусственным, а какие к техногенным (и не являются ли эти термины идентичными?), и являются ли вообще искусственные или техногенные кристаллические (и не только) разности **минералами** с точки зрения классической минералогии?

Вероятно, термин "искусственные" минералы имеет более широкое значение, чем термин "техногенные минералы", и более соотносим с определенными химическими или производственными процессами. В широком смысле слова к искусственными минералам можно отнести **любые минералы**, генезис которых связан как с техногенными, так и с природно-техногенными процессами. Однако, по нашему мнению, понятие "искусственные минералы" правильнее относить к минералам созданным человеком **целенаправленно**.

К искусственным минералам вероятно можно отнести чистые и сверхчистые химические вещества, имеющие определенные свойства минералов, оптические константы, причем как имеющие природные аналоги, так и не имеющие таковых. Вероятно, термин "техногенные" минералы более связан с горно-геологической деятельностью человека.

К техногенным минералам можно отнести различные синтетические (искусственные) минералы, получаемые для промышленного использования или их ювелирные аналоги (синтетический алмаз, рубин, сапфир, итриево-алюминиевые гранаты (ИАГ), фианит, кварц и его различные модификации — кристобалит, тридимит, китит, коэсит, стишовит, ряд других минералов). Кроме того, к искусственным минералам можно условно отнести искусственно окрашенные разности агата, бирюзы, ряда других минералов, а также искусственно выращенный жемчуг [7].

Т.е. в широком смысле слова **техногенные минералы** — это минералы: **созданные искусственно (синтезированные); образовавшиеся вследствие техногенного (прямого или косвенного) воздействия на горные породы; диагенетического или гипергенного изменения техногенных отложений.**

Таким образом **генезис техногенных минералов** может быть связан с:

- диагенетическими преобразованиями техногенных отложений,
- гипергенными процессами изменения техногенных отложений,
- термическим воздействием (кратковременным или низкотемпературным обжигом),
- пирогенным воздействиям (подземными и наземными пожарами),
- использованием различных вяжущих веществ,
- синтезом аналогов драгоценных и полудрагоценных камней (технических и ювелирных).

Классификация техногенных минералов до настоящего времени не разработана. Можно выделить несколько условных основных групп техногенных минералов:

1. Минералы неизвестные до настоящего времени на планете Земля, Луне, Марсе, не найденные в метеоритах, т.е. **сформировавшиеся исключительно вследствие процессов техногенеза** [5, 6].

2. Минералы образовавшиеся вследствие темпе-

ратурного воздействия (и, в ряде случаев, высокого давления) [4—6].

3. Минералы, образовавшиеся вследствие гипергенных или диагенетических техногенных и природно-техногенных процессов, происходящих в толще или на поверхности техногенных образований [2].

4. Минералы нехарактерные для горных пород данной территории, т.е. образовавшиеся вследствие техногенных или природно-техногенных процессов [2].

5. Минералы нехарактерные для почв определенной биоклиматической зоны [2].

Литература

1. *Винчелл А. Н, Винчелл Г. В.* Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1967. 498 с.

2. *Каздым А. А.* Техногенные минералы культурных слоев города // В сб. "Минералогия техногенеза-2001". Миасс, ИМин УрО РАН, 2001. С. 40—61.

3. *Котлов Ф. В.* Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М. Недра. 1978. 263 с.

4. *Лапин В. В.* Петрография металлургических и топливных шлаков. М. Изд. АН СССР, 1956. 322 с.

5. *Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Щербакова Е. П. и др.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала. Свердловск, 1988. С. 5—31.

6. *Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф. и др.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение второе) // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала. Свердловск, 1991. С. 5—14.

7. *Шуман В.* Мир Камня. Драгоценные и поделочные камни. М. Мир, 1986. 262 с.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ АРХИТЕКТУРЫ

А. А. Каздым
Институт геоэкологии РАН, Москва

Формирование минералов на зданиях и сооружениях, в том числе и на памятниках архитектуры является негативным техногенным фактором. Аутигенные минералы представлены в большинстве случаев как микроскопическими высолами на поверхности памятников, так и образованиями внутри каменной кладки, строительных цементирующих растворов, между штукатуркой, изразцами, облицовкой и стеновым пространством.

Формирование высолов приводит к физическому и химическому разрушению строительных материалов и конструкций памятников архитектуры, ухудшает их несущую способность, определяет невозможность использования интерьеров памятника по функциональному назначению, вызывает разрушение красочного слоя фресковой живописи, элементов белокаменной резьбы и лепнины, снижает эстетическую ценность памятников. В составе высолов выделены следующие минералы, большинство которых относятся к группе карбонатов и легкорастворимых солей (таблица).

Водные сульфаты магния (гексагидрит, эпсомит) выделяются на фундаментах из "белого камня" (известняка, доломитизированного известняка, доломита), когда капиллярные воды проходят через цементно-кладочный раствор. Гипс образуется на месте использования известково-песчаного раствора и известняка на месте печей, каминов и др. Образование гипса характерно в микропорах на месте "микрокарстовых пор" или в виде псевдоморфоз гипса по кальциту.

Аутигенные минералы архитектурных памятников (составлена по [1—4])

Название минерала	Химическая формула
Кальцит	$CaCO_3$
Термонатрит	$Na_2CO_3H_2O$
Трона	$Na_3H(CO_3)_22H_2O$
Семиводный карбонат натрия	$Na_2CO_3H_2O$
Тенардит	Na_2SO_4
Мирабилит	$Na_2SO_410H_2O$
Афтиталит (глазерит)	$K_3Na[SO_4]_2$
Ангидрит	$CaSO_4$
Бассанит	$CaSO_40{,}5H_2O$
Ганксит (ханксит)	$Na_{22}K[SO_4]_9[CO_3]_2Cl$
Гипс	$CaSO_42H_2O$
Сингенит (калушит)	$K_2Ca[SO_4]_2$
Гексагидрит	$MgSO_46H_2O$
Эпсомит	$MgSO_47H_2O$
Дарапскит	$Na_3[NO_3][SO_4]H_2O$
Таумасит	$H_2Ca_3[SiO_4][SO_4][CO_3]14H2O$
Натриевая селитра	$NaNO_3$
Калиевая селитра	KNO_3
Госларит	$ZnSO_47H_2O$
Галит	$NaCl$
Калиевые квасцы	$KAl[SO_4]_212H_2O$
Гидраргиллит	$Al[OH]_3$

Карбонаты и гидрокарбонаты натрия образуются в виде высолов на кирпиче, сульфаты и гидросульфаты — на белом камне. В большинстве случаев визуально высолы представлены пушистыми и паутинными агрегатами игольчатых кристаллов на поверхности. В шлифах отмечены игольчатые разности, что свидетельствует о быстром росте кристаллов условиях в поровом пространстве в условиях постоянного каппилярного насыщения.

Минеральный состав высолов зависит от многих факторов: состава поровых растворов, строительного материала, используемого при строительстве зданий и сооружений, взаимодействия с естественными и насыпными грунтами, подземными водами, растворами грунтов основания здания.

Изучение аутигенных минералов, образующихся и разрушающих памятники архитектуры весьма важно в практическом отношении, так как позволяет обоснованно подойти к выбору управляющих мероприятий реставрационного и строительного плана: создание определенных видов гидроизоляций, ликвидация протечек зданий, устройство дренажей, вытяжек.

Литература

1. *Лобзова Р. В., Каздым А. А., Антонова Е. И., Марсий И. М.* Минеральный состав и геохимические особенности материалов кладки Георгиевского собора г. Юрьев-Польского // В сб. “Актуальные проблемы экологии и природопользования” Вып. 3. М., Изд. РУДН, 2002. С. 417—420.

2. *Пашкин Е. М., Ануфриев А. А., Кувшинников В. М. и др.* Проблемы формирования высолов на памятниках архитектуры Москвы //Тезисы докладов IV Международной конференции “Новые идеи в науках о Земле”. М. МГРИ. 1999. С. 101.

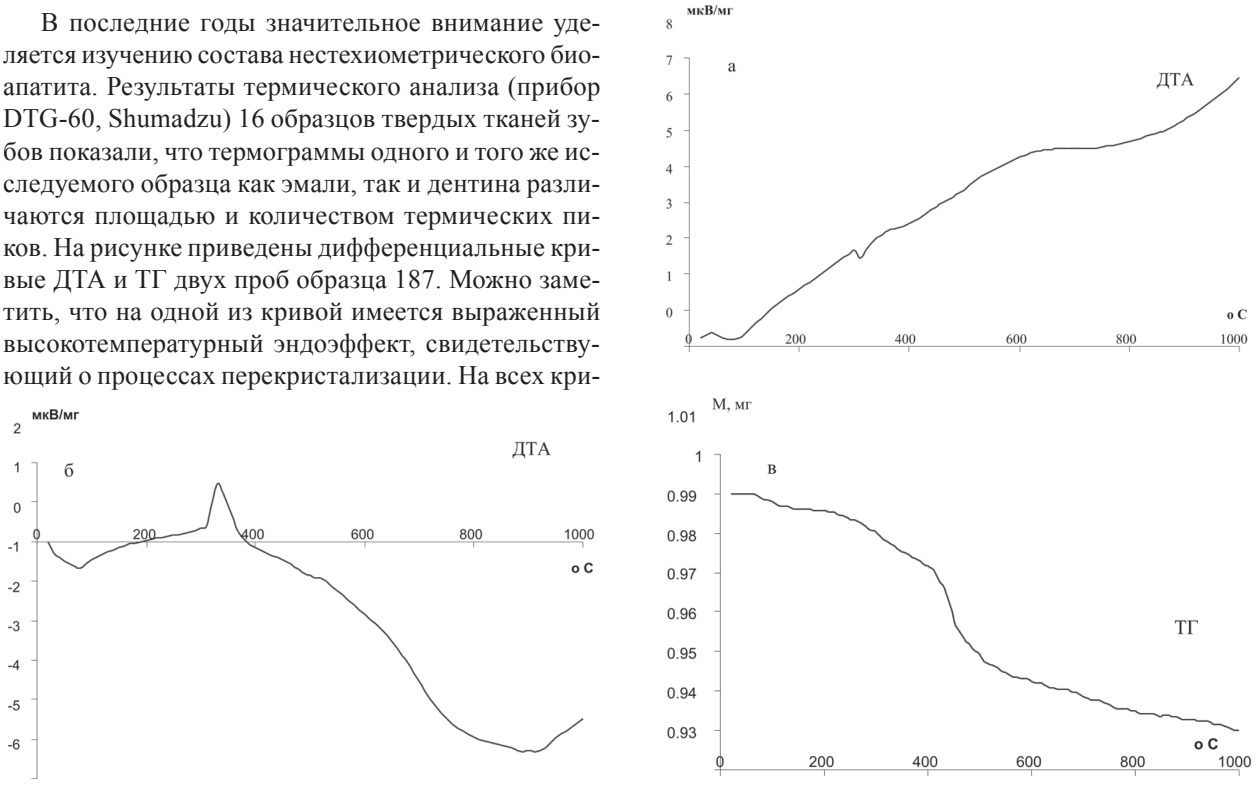
3. *Пашкин Е. М., Ануфриев А. А., Домарев О. В., Алексеев Г. В.* Процессы техногенного минералогенеза в каменных конструкциях Останкинского дворца // Тезисы докладов IV Международной конференции “Новые идеи в науках о Земле”. М. МГРИ. 1999. С. 102.

4. *Потапов С. С. Паршина Н. В., Максимович Н. Г.* Минеральные образования на кровле и стенах Крестовоздвиженского храма Белгородского Свято-Николаевского монастыря (Пермская обл.) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 4. Перм. универ., Пермь, 2002. С. 69—78.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭМАЛИ И ДЕНТИНА ЗУБОВ

В. И. Каткова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В последние годы значительное внимание уделяется изучению состава нестехиометрического биоапатита. Результаты термического анализа (прибор DTG-60, Shumadzu) 16 образцов твердых тканей зубов показали, что термограммы одного и того же исследуемого образца как эмали, так и дентина различаются площадью и количеством термических пиков. На рисунке приведены дифференциальные кривые ДТА и ТГ двух проб образца 187. Можно заметить, что на одной из кривой имеется выраженный высокотемпературный эндоэффект, свидетельствующий о процессах перекристализации. На всех кри-



Кривые ДТА (а, б) и ТГ (в) эмали (образец 187)

вых ДТА эмали и дентина фиксируются эндотермический при температурах 80—90 °С и экзотермический эффекты при температурах 290—340 °С. Первый прогиб на кривых ТГ эмали и дентина в интервале 20–180 °С соответствует потере воды, которая считается адсорбционной. Ее количество в эмали составляет 0.9–1, а в дентине — 3–8 %. Нами не выявлены какие-либо закономерности относительно его содержания в твердых тканях в зависимости от возраста зуба. Потеря массы при 180–390 °С связана с выгоранием органической составляющей зубов. Эту стадию на кривой ДТА дентина отражает крупный экзоэффект. Например, содержание органического вещества дентина, согласно потере в расчете на 1 мг массы может составлять 14—22 %. Опираясь на интерпретации В. З. Блисковского (1979) [2], термический интервал, начиная с 370 до 560 °С связан с дегидроксилизацией. В этом диапазоне кривые ДТА дентина и эмали резко отличаются количеством термических эффектов. Считается, что эндотермические эффекты в интервале температур от 600 до 900 °С обусловлены изменением структуры апатита и миграцией ионов CO_3^{2-} в позиции фтора [1].

Проведенные термическиие исследования твердых тканей зубов человека показали, что для эмали чаще характерны едва различимые термоэффекты, но возможны отклонения, обусловленные разницей в содержаниях H_2O, CO_2 и органического вещества в разных пробах исследуемого образца. Суммарная потеря массы не зависит от возраста зуба и, как правило, слабо отличается в каждом из исследованных образцов отдельно эмали или дентина.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5191.2006.5.

Литература

Архипенко Д. К., Григорьева Т. Н., Гончар А. М., Толмачев В. Е. Изучение термобарического воздействия на структуру биологического апатита // Минералогический журн., 1990. Вып. 12. № 6. С. 58—65.

Блисковский В. З. Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов // Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, 1979. С. 16—36.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕКСТУРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ НИКЕЛЬГЕКСАГИДРИТА РЕТГЕРСИТОМ

А. М. Кульков
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Задача работы состоит в изучении возникающих текстур и соответствующих механизмов при взаимных переходах между полиморфными модификациями в растворе. Предполагается, что превращение происходит метасоматически — путем растворения одной фазы и сопряженного с ним осаждения другой.

Эксперименты включали в себя выращивание кристаллов моноклинной шестиводной фазы сульфата никеля (никельгексагидрит, β-$NiSO_4$*$6H_2O$) и тетрагональной фазы того же состава (ретгерсит, α-$NiSO_4$*$6H_2O$) из растворов, визуальное наблюдение за их преобразованием, а также определение их полей устойчивости в растворе. Условия фазовых равновесий уточнялись в микрокристаллизационной кювете по фиксации роста-растворения единичных затравок при контролируемом изменении температуры. Растворимости ретгерсита и никельгексагидрита характеризуются кривыми, слабо разориентированными друг относительно друга и пересекающимися в эвтонической точке G при 53 °С (рис. 1). Диагностика фаз проводилось методами рентгенографии (ДРОН-2), иммерсии и спектрометрии (СФ-8 и СФ-26), а также по морфологии кристаллов.

Кристаллы моноклинного никельгексагидрита выращивались в водном растворе методом снижения температуры от 55 до 53 °С. Размер кристаллов — от

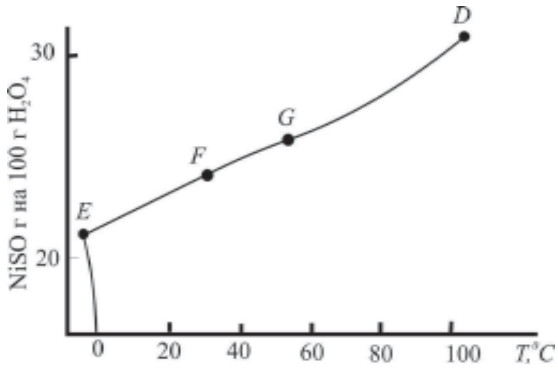


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $NiSO_4$–H_2O.
EF – $NiSO_4$*$7H_2O$, FG – α-$NiSO_4$*–$6H_2O$, GD – β-$NiSO_4$*$6H_2O$

3 мм. В огранении наблюдались сильно развитый пинакоид {001}, слабо развитый пинакоид {100}, ромбические призмы {111}, {011}, {101}, {21$\bar{1}$}, {31$\bar{1}$} (последние две формы обычно представлены неполным комплектом граней). Наиболее развитыми гранями были пинакоид {001}, ромбические призмы {111}, {011}, {101} (рис. 2). Пинакоид {100} обнаруживался при достаточном увеличении.

Извлеченные из раствора кристаллы выдерживались при температурах 55, 53, 40 и 25 °С в течение суток, и в результате они претерпевали разные типы фазовых превращений. При 55 °С они обезвоживались до четырехводного сульфата никеля с образова-

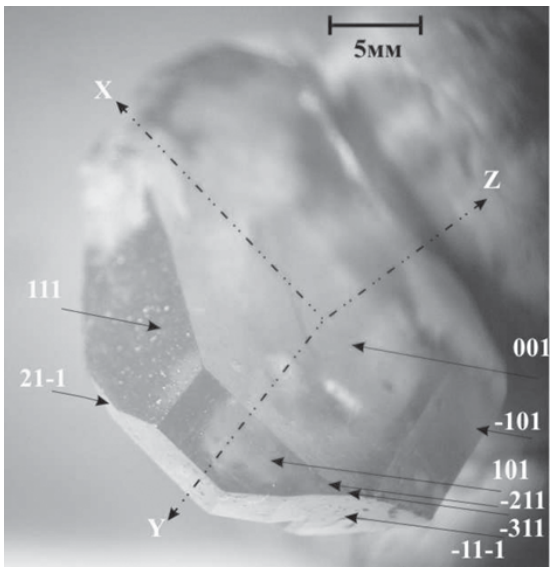


Рис. 2. Внешний вид и кристаллографические формы никельгексагидрита

рита замещались ретгерситом в виде текстуры из одиночных ограненных кристаллов и окружающей их мелкокристаллической массы (рис. 4).

При наблюдениях в микрокристаллизационной кювете фиксировались различные явления роста метастабильных и стабильных фаз. При введении затравки ретгерсита в раствор, находящийся в поле устойчивости никельгексагидрита, наблюдалось обрастание затравки кристаллами стабильной фазы и врастание кристаллов никельгексагидрита в кристалл-затравку. При введении затравки никельгексагидрита в раствор, устойчивый по тетрагональной фазе, наблюдалась обратная картина. Вместе с тем мы наблюдали устойчивый рост затравок в метастабильной области без их обрастания стабильной фазой.

Обсуждаемый процесс фазового преобразования мы рассматриваем как реакцию замещения в тонкой пленке раствора на поверхности кристалла. Для этого процесса характерен необычный текстурный ряд – от мелкозернистых поликристаллических псевдоморфоз

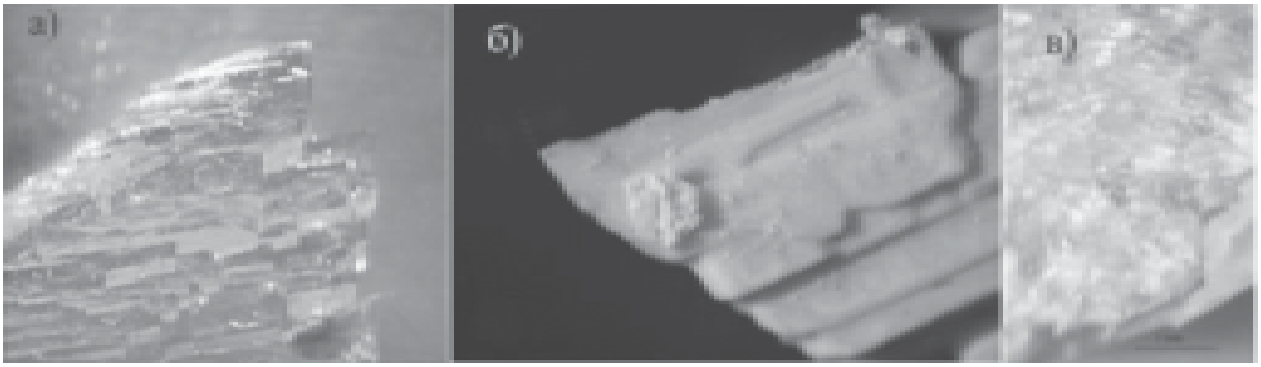


Рис. 3. Псевдоморфный процесс обезвоживания никельгексагидрита (а) до 4-водного сульфата никеля (б, в); в — излом псевдоморфозы

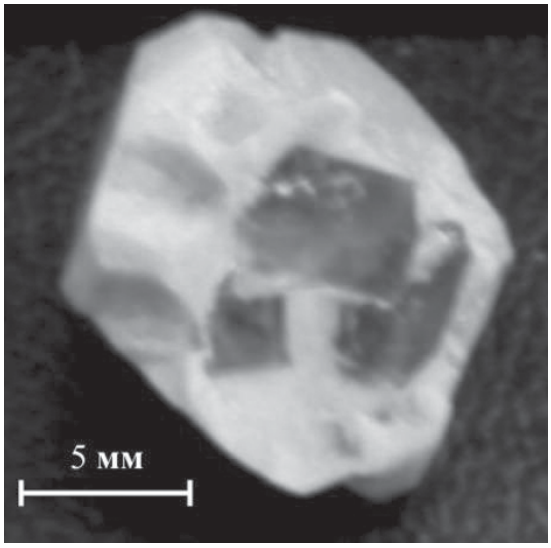


Рис. 4. Образование ретгерсита в виде крупных кристаллов среди мелкокристаллической фазы при замещении никельгексагидрита

нием зональной мелкокристаллической псевдоморфозы (рис. 3). При 53 и 40 °С они переходили в монокристаллы ретгерсита с сохранением огранения исходного кристалла, что сопровождалось заметным ухудшением качества гониометрических сигналов граней. При 25 °С монокристаллы никельгексагидчерез неоднородную мелко-крупнозернистую текстуру к монокристаллическим параморфозам. Механизмы образования монокристаллических псевдоморфоз обоснованы экспериментально для изоморфного замещения, но монокристаллическое замещение в неизоморфном ряду наблюдалось нами впервые. Это явление, обусловленное, по-видимому, метастабильной устойчивостью фаз, мы связываем с высокой степенью перекрытия их полей в пересыщенных растворах, и близостью стабильных и метастабильных участков изотерм. Диаграмма растворимости системы сульфат никеля–вода в интервале температур 5–80 °С имеет вид, близкий к прямой линии, со слабо выраженными изломами в эвтонических точках. Вместе с высокой растворимостью сульфатов никеля это приводит к широким, перекрывающим друг друга, метастабильным областям существования полиморфных модификаций и разных кристаллогидратов. Переход от поликристаллического замещения к монокристаллическому, возможно, соответствует приближению фигуративной точки к эвтоническому составу раствора и снижению пересыщения для метастабильной фазы.

Искренне благодарю А. Э. Гликина за моральную поддержку и консультации.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, грант 04-05-64416.

ЛЕТУЧИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА МИНЕРАЛОВ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

А. А. Кульчицкая
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев, Украина

При нагревании (пиролизе) минерала в инертной атмосфере или в вакууме происходит выделение летучих соединений, которые удерживаются в нем разными силами: физически сорбированные молекулы в открытых порах, молекулы в закрытых порах (компоненты флюидных включений) и продукты диссоциации хемосорбированных групп, в состав которых входят легкие элементы. Состав летучих соединений взаимосвязан, между источниками возможен обмен компонентами [2].

Общеизвестна роль флюидных включений, как инструмента для реконструкции условий кристаллизации минералов. Хемосорбированные компоненты — это те же частицы минералообразующей среды, захваченные, в отличие от компонентов флюидных включений, в связанном виде. Их состав тоже зависит от температуры, давления и геохимических особенностей среды. Использование связанных компонентов для реконструкции условий кристаллизации минералов находится только в начальной стадии [1, 3]. Ошибкой было то, что состав продуктов пиролиза прямо связывали с флюидным режимом среды минералообразования [4]. Пиролитический газ — это следствие множества процессов — от кристаллизации и перекристаллизации минерала в одной среде до дробления и нагревания в другой. На данном этапе можно только сравнивать продукты пиролиза, полученные в идентичных условиях, выявляя на этом фоне отличия как типоморфные признаки минералов.

Из многочисленных химических групп, известных в минералах, наибольший вклад в продукты пиролиза вносят две: гидроксильная и карбонатная. Диссоциация и конденсация ОН-групп приводит к образованию H_2 и H_2O, CO_3-групп — CO и CO_2. Эти четыре соединения присутствуют в продуктах пиролиза всех минералов, что позволяет использовать их соотношение и общее количество в минерале, как индикатор изменения физико-химических параметров среды, окружающей минерал от начала его кристаллизации до измельчения в лаборатории. Ступенчато повышая температуру пиролиза от 50 до 1050 °С можно проследить этот процесс в обратном порядке.

Обработка банка данных (несколько тысяч) газохроматографических анализов продуктов пиролиза разных минералов и пород, выполненных практически в идентичных условиях, позволяет сделать некоторые обобщения. На первом этапе наибольшее внимание уделено молекулярным отношениям H_2/H_2O и CO/CO_2. Кривые изменения H_2/H_2O и CO/CO_2 от температуры пиролиза представляют собой плавные линии, характер которых и размещение на диаграмме являются типоморфным признаком данного минерала или породы. Предполагалось, что величина H_2/H_2O прямо зависит от температуры образования минерала, поскольку водород служит индикатором температурного восстановления флюидов, а количество воды в минерале уменьшается пропорционально прогреву. Действительно, от экзогенных к эндогенным минералам H_2/H_2O увеличивается. Наблюдается некоторая зависимость от давления. Но намного больше на величину H_2/H_2O влияет характер диссоциации ОН-групп, что в свою очередь определяется с какими катионами (кислотными или щелочными) они связаны и какие катионы расположены в ближайшем окружении. Для характеристики диссоциации ОН-групп предлагается использовать коэффициент кислотности ($К_к$):

$$K_к = 4 \times \sqrt{(H_2 \times H_2O)} / (H_2 + H_2O)$$

Его значение приближается к 2 для кислых пород, основных ~1, щелочных <1. Одни и те же минеральные виды (циркон, биотит, кварц, опал) характеризуются разными значениями коэффициента зависимо от среды кристаллизации и состава захваченных примесей. Есть все основания полагать, что разные свойства ОН-групп возле атомов кремния являются главным двигателем при дифференциации кремнезема.

На величину CO/CO_2 кислотно-щелочные свойства среды влияют менее значительно, еще меньше зависит она от температуры. Ведущая роль в изменении отношения принадлежит давлению: при прочих равных условиях с глубиной формирования геологических объектов CO/CO_2 уменьшается, то есть возрастает величина CO_2/CO.

Литература

1. *Кульчицкая Г., Возняк Д.* Оценка параметров минералообразования по летучим продуктам пиролиза минералов // Мінералогічний збірник . 2003. № 53, вып. 1-2. С. 41—48 (на украинском).

2. *Кульчицкая Г. О., Возняк Д. К.* Летучие компоненты минералов как индикаторы условий минералообразования // Мінералогічний журнал. 2005. т. 27, № 2. С. 86—92 (на украинском).

3. *Труфанова С. Ф., Мурогова Р. Н., Мельников Ф. П. и др.* Определение температурных условий образования минералов и руд методом термогазовой хроматографии // Труды XI Международной конференции по термобарогеохимии 8—12 сентября 2003 г. Александров: ВНИИСИМС. 2003. С. 72—105.

4. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука. 1977. 213 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АППАРАТА СВД С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

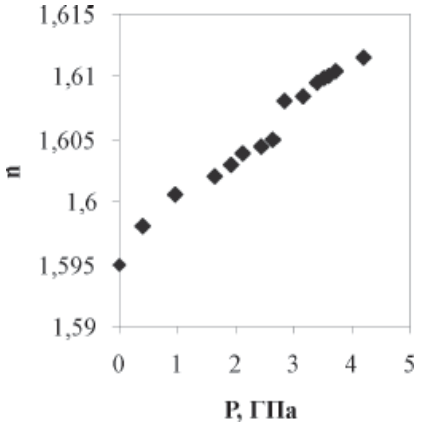
Р. Г. Куряева
Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск
rufina@uiggm.nsc.ru

При работе с алмазными наковальнями для получения информации о полиморфных превращениях под давлением обычно используют спектроскопический или рентгеновский методы, являющиеся трудоемкими и требующими сложной аппаратуры. В данной работе предложен простой и быстрый метод исследования веществ, не требующий дорогостоящего оборудования, кроме интерференционного микроскопа, не уступающий по чувствительности рентгеновскому. Метод основан на получении барической зависимости показателя преломления кристаллического вещества в исследуемом интервале давлений. Свидетельством фазового перехода является резкое изменение показателя преломления в узком интервале давлений.

Метод измерения показателя преломления с использованием интерференционно-поляризационного микроскопа и подготовки образцов описан в работе [1]. Метод основан на изменении под давлением оптической разности хода, вызванной исследуемым объектом. Оптическая разность хода (Ф), толщина образца (t) и показатели преломления образца (n_x) и окружающей среды (n_p) связаны соотношением $Ф = (n_x – n_p) / t$. Как видно из формулы, изменение оптической разности хода под давлением происходит в основном вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта и окружающей среды. Метод позволяет измерять разность хода с погрешностью $\sigma Ф = \pm 0.007$ мкм, толщину образца и показатель преломления с соответствующими погрешностями $\sigma t = \pm 0.05$ мкм и $\sigma n = \pm 0.002$. Неопределенность по давлению составляет $\sigma P = \pm 0.05$ ГПа.

Для демонстрации возможности метода, в качестве объекта исследования был выбран анортит ($CaAl_2Si_2O_8$). Под действием давления в области 2.55—2.95 ГПа в анортите происходит полиморфное превращение с изменением углов элементарной ячейки и небольшим изменением объема элементарной ячейки (0.2 %) [2].

Кристаллы анортита анизотропные, оптически двуосные. Ранее при отработке методики измерения показателя преломления анизотропных веществ [3] было показано, что для качественных исследований и измерения относительных величин показателя преломления под давлением не имеет значения, как ориентирована рабочая плоскость по отношению к оптическим осям (это важно только при измерении абсолютных величин), что существенно упрощает процесс подготовки образцов. Необходимо только при измерении выполнить условие одинаковой ориентации исследуемого образца в поле зрения микроскопа при всех давлениях и определения разности хода каждый раз в одном и том же месте образца.



Зависимость от давления показателя преломления кристаллического анортита

На рис. представлена барическая зависимость изменения показателя преломления кристаллического анортита. Как видно из рисунка, зависимость имеет аномалию в виде смещения кривой из-за фазового перехода при давлении в интервале 2.6—2.9 ГПа. Простой расчет по формуле Лорентц—Лоренца показывает, что уменьшение объема на 0.2 % в момент фазового перехода дает увеличение показателя преломления $\Delta n=0.002$. Однако результаты показывают большее увеличение показателя преломления при полиморфном превращении, так как в этот момент происходят не только объемные изменения, но и изменения рефракции (поляризации) [4], благодаря которым предлагаемый метод, в отношении полиморфных превращений, соизмерим по чувствительности с таким методом, как рентгеновский.

Работа выполнена при поддержкеРФФИ , грант № 06-05-64146.

Литература

1. *Куряева Р. Г., Киркинский В. А.* Измерение показателя преломления при высоких давления в аппарате с алмазными наковальнями // ПТЭ. 1994. В. 6. С. 166.

2. *Angel R. J., Hazen R. M., McCormic T. C., Prewitt C. T.* Comparative compressibility of end-member feldspars // Phys. Chim. Min. 1988. V. 15. P. 313.

3. *Куряева Р. Г., Киркинский В. А.* Интерференционный метод измерения давления в аппарате с алмазными наковальнями // ПТЭ. 1998. № 3. С. 145.

4. *Бацанов С. С.* Структурная рефрактометрия. М.: Изд. Московского университета. 1959. С. 101—110.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ МЕГАКРИСТОВ ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Н. Е. Лавыгина[1], В. Г. Курявый[2]
[1]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток
[2]Институт химии ДВО РАН, Владивосток

В новейших теоретических представлениях образование природных минералов рассматривается как на атомно-молекулярном уровне [6], так и на уровне модулей [2], орбифолов [3] или кватарон-кластеров [4] и коллоидной нуклеации. Недавно была выдвинута модель слоисто-спирального механизма роста кристаллов алмаза [5] на уровне кластеров размером около 7.5 нм (~75 Е). Для отдельных природных минералов было показано, что они действительно состоят из небольших блоков, размером 10—200 нм [1]. В то же время форма этих блоков, как отмечали А. М. Асхабов и Н. П. Юшкин [7], "…удивительно разнообразна и необъяснима в рамках существующих теоретических моделей роста кристаллов".

В данной работе приводятся результаты исследования природных кристаллов граната, оливина и шпинели из сапфироносных россыпей Приморья.

Изучались внутренние части кристаллов. Природные образцы предварительно разрезались, срезы полировались, а затем полированные плоскости подвергались легкому травлению. Исследования проводились в Институте химии ДВО РАН на атомно-силовом микроскопе Solver P47-SPM-MDT, с приставками Smena и СТМ (Зеленоград).; в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН исследования проводились на микрозонде JXA-8100 Jeol (Япония) с энергодисперсионным спектрометром Inca (Oxford Instruments), увеличение от 40 до 120000.

Как видно из рис. 1 и 2 кристалл граната состоит из нанокристаллов, имеющих форму куба, собранных в решетку с плотной упаковкой блоков нанокристаллов.

Наноструктура кристалла оливина (рис. 3, 4) представлена параллельными слоями из призматических и таблитчатых нанокристаллов размером около 200 нм, которые находятся в упаковке, близкой к гексагональной плотнейшей укладке.

На рис.6 показана наноструктура мегакриста шпинели, состоящая из трубок размером около 500 нм. На рис. 5 структура более высокого порядка, полученная на микрозонде JXA-8100, состоит также из трубок роста. Это дает основание предполагать, что рост данного минерала происходил из газовой фазы.

Таким образом исследования так же выявили большое разнообразие наноблоков в минералах. Можно заметить, что многие блоки имеют строгие геометрические ограничения, т.е. представляют собой нанокристаллы. Причем ориентировка нанокристаллов совпадает с кристаллографическими осями макрокристалла. Именно нанокристаллы являются теми "кирпи-

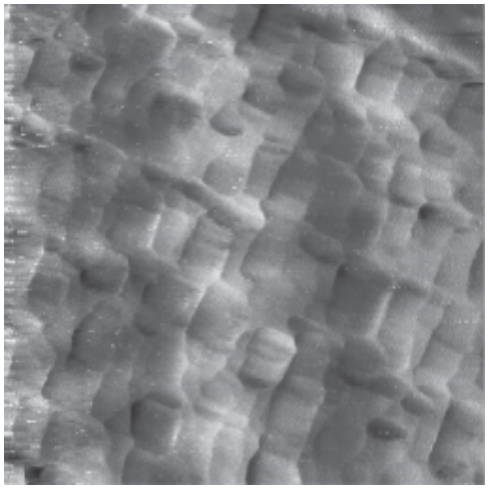


Рис. 1. Гранат (6000×6000 нм)

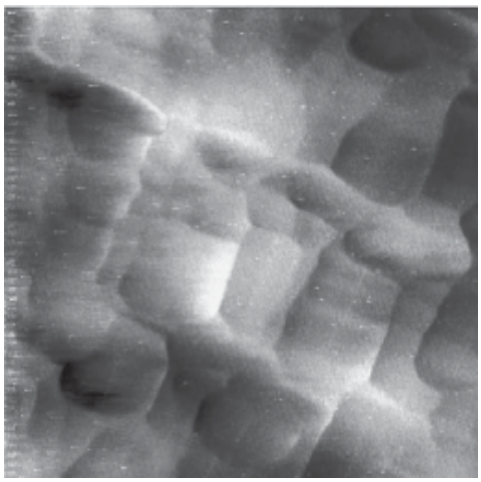


Рис. 2. Гранат (3000×3000 нм)

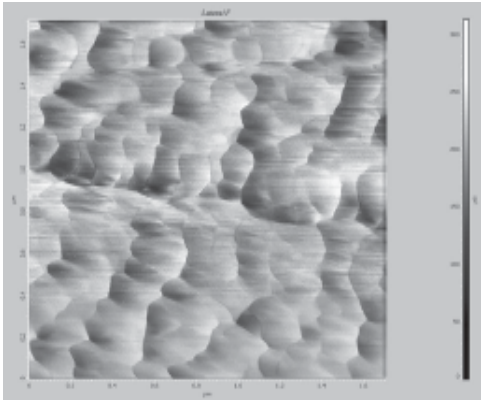


Рис. 3. Оливин (1600×1600 нм)

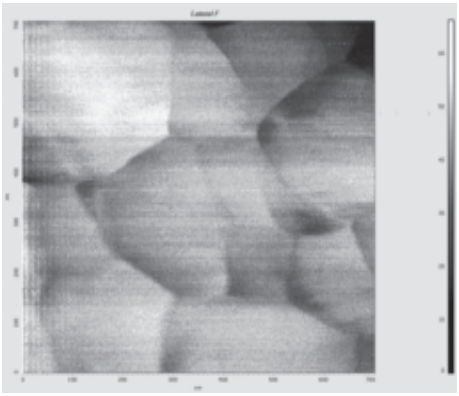


Рис. 4. Оливин (700×700 нм)

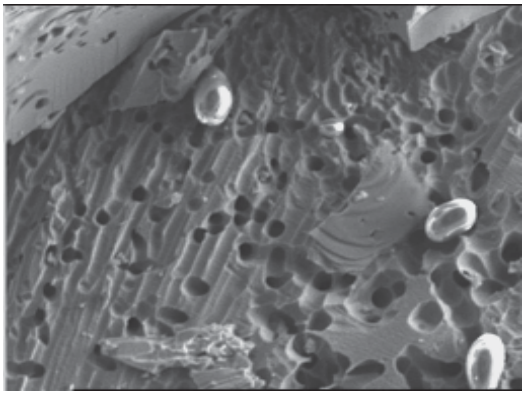


Рис. 5. Шпинель (320000×220000 нм)

чиками", из которых состоит макрокристалл. Их расположение характеризуется четкой закономерностью (наноструктурой), своей для каждого минерала. Эта закономерность часто нарушается дефектами наноструктуры. Таким образом, достаточно крупные кристаллы минералов (на микро- и макроуровнях) представляют собой сообщество более мелких кристаллов и наследуют (?) их кристаллографические очертания.

Работа выполнена при поддержке ДВО РАН (грант № 06-III-B-08-360).

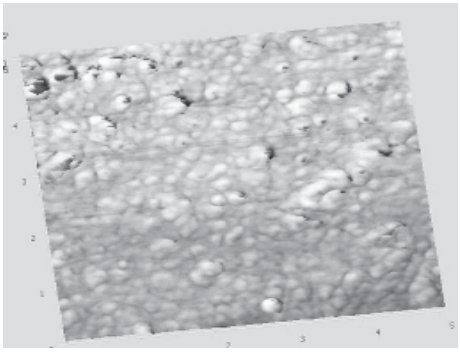


Рис. 6. Шпинель (5000×5000 нм)

Литература

1. *Юшкин Н. П., Павлишин В. И., Асхабов А. М.* Ультрадисперсное состояние минерального состава и проблемы минералогии // Минералогический журнал. 2003. Т. 25. № 4. С. 7—31.

2. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Тонкие алмазные пленки как объект модулярного подхода // Тонкие пленки в электронике. Мат. VII Международного симпозиума, М: Йошкар-Ола, 1996. С. 5—17.

3. *Галиулин Р. В.* Геометрическая теория кристаллообразования // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 2. С. 366—374.

4. *Асхабов А. М.* Кватарон-кластерный механизм роста кристаллов // Сыктывкарский минералогический сборник. 1999. № 28. С. 5—17.

5. *Самотин Н. Д.* Морфология, сростки и механизмы роста кристаллов алмаза на разных стадиях образования из газовой фазы // Геохимия. 2004. № 2. С. 173—185.

6. *Frenklach M., Skokov S., Weiner B.* An atomistic model for stepped diamond growth.// Nature. 1994. V. 372. P. 535—537.

7. *Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса наноструктур// Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 13—28.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В УРОЛИТАХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Л. М. Ламанова
Томский государственный университет, Томск

Рентгеноструктурный анализ является самым информативным анализом при минералогическом определении состава уролитов. Достаточно высокая чувствительность метода (выявляется трех процентное содержание минеральных фаз в образце), доступность метода, результативность в случае высокой дисперсности минеральных фаз, позволяют широко пользоваться им для изучения характерных ассоциаций патогенных биоминеральных образований, в том числе и уролитов. Недостатком метода является невозможность однозначного определения совокупности минеральных фаз в случае наложения двух и более диагностических пиков. В данной работе не рассматривались уролиты, образованные в процессе радикальной смены физико-химических условий, когда, например, оксалатовое в ядре уролита минералообразование сменяется фосфатовым или так называемым уратовым. Все рассмотренные конкременты при макроописании имели вид мономинеральных.

Были изучены 30 рентгенограмм уролитов, снятых на дифрактометре ДРОН-3, трубка с медным анодом, напряжение 25 кV , сила тока 15 мА. Съемка велась на малых углах (2θ= 2—3°), т. к. аминокислоты, ацетаты , некоторые содержащие воду минералы и

ряд других органических фаз имеют диагностические линии на малых углах.

Изучение рентгенограмм уролитов однозначно показало, что не существует мономинеральных мочевых камней. Даже в наиболее мономинеральных вевеллитовых камнях и конкрементах, представленных мочевой кислотой, (которые при поляризационно-оптическом исследовании выглядят мономинеральными) при рентгеноструктурном анализе выявляются дополнительные фазы, составляющие не менее 10 % от веса конкремента.

Ассоциация вевеллит-апатит является самой распространенной минеральной ассоциацией уролитов. В количестве 3—90 % оба минерала входят в состав 90 % исследованных конкрементов и являются “сквозными” для основных химических рахновидностей уролитов: оксалатов, фосфатов и, как ни удивительно, уратов. Вевеллит отсутствовал в одном коралловидном, сложенном на 60 % из струвита , камне и в одком мочекислом уролите с дендритовой структурой. Апатит отсутствовал в мочекислом камне с плотной концентрически-зональной структурой. Общепринято мнение, что апатит в уролитах представлен в основном коллофаном. Действительно, на рентгенограммах присутствуют широкие, напоминающие гало, пики в районе $2\theta = 31—34°$, обычно с несколькими дополнительными максимумами на фоне основного пика. Расшифровка рентгенограммы дает совокупность (от 2 до 5) различных минералов группы апатита, которые присутствуют в уролите одновременно. В ходе исследования выявлены следующие минералы группы апатита: фторапатит, гидроксилапатит, хлорапатит, франколит, даллит, вилькеит, эллестадит, дернит, льюистонит.

Далее кратко остановимся на выявленных ассоциациях основных химических типов уролитов. Для преимущественно оксалатовых конкрементов, кроме характерной ассоциации с минералами группы апатита, встречены другие минералы группы оксалатов. Это в первую очередь ведделит, почти постоянный спутник вевеллита и редкие оксалаты мингуцит и гумбольтин, оксаммит и новгородоваит, встреченные в единичных камнях в количестве 5 % . Из минералов фосфатового состава с оксалатами встречены: брушит, струвит , ньюбериит, бобьерит, диттмарит (часто, но в количестве не более 3—8 %), в единичных случаях витлокит, фаррингтонит, накафит, фосфаммит. В 10 % оксалатовых камней встречена мочевая кислота. Почти постоянной примесью является ацетат кальция в количестве 4 %. В единичных случаях встречены формиат кальция, эрландит и ацетат аммония. Частым спутником оксалатов является кальцит (до 10 %), в единичных случаях сидерит, несквегонит, гейлюссит.

Преимущественно апатитовые камни, кроме вевеллита могут содержать брушит, витлокит, диттмарит, ханнайит, бобьерит и фаррингтонит (все в небольших количествах). На малых углах диагностируются линии ацетата кальция, гидрата ацетата кальция, малата кальция. В 30 % апатитовых уролитов встречена мочевая кислота в количестве до 10 %. Струвитовые уролиты всегда содержат апатит (обычно 10—30 %) ньюбериит, часто ханнайит, шертелит, и стеркорит, редко витлокит, вевеллит, в единственном случае мочевую кислоту. Во всех струвитовых уролитах встречен ацетат кальция (3—8 %), в одном минерал дашковит (формиат магния) в количестве около 5 %.

Так называемые уратовые уролиты в коллекции представлены конкрементами, сложенными мочевой кислотой в ассоциации с оксалатами: вевеллитом, оксалатом калия, оксалатом железа (в количестве 4—6 % каждой фракции). Реже чем оксалаты в ассоциации с мочевой кислотой встречается апатит в тех же количествах. Его отложение, очевидно, связано с кратковременной сменой кислотности мочи.

Особняком стоит группа уролитов с крайне сложной ассоциацией минералов, в составе которых принимает участие кислый урат аммония. Кроме обязательных апатита, струвита, ньюбериита и вевеллита в ассоциации с кислым уратом аммония встречены практически все минералы характерные для уролитов. Это связано с более щелочными условиями отложения этого минерала, по сравнению с мочевой кислотой. Описанные минеральные ассоциации свидетельствуют о неоднородности физико-химических условий камнеобразования в организме, о заметном влиянии на характер минералообразования кратковременной или локальной смены окислительно-восстановительной обстановки и кислотности среды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА УРОЛИТОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Л. М. Ламанова
Томский государственный университет, Томск

В литературе имеются данные по использованию метода ДТА для исследования уролитов [1, 2], однако не удалось обнаружить публикации, которые содержали бы сравнительную характеристику термической активности основных химических групп мочевых камней. Для изучения термической активности химических разновидностей уролитов (фосфатов, уратов и оксалатов) отбирались максимально мономинеральные уролиты.

Исследования были проведены в лаборатории термического анализа ВСЕГЕИ при непосредственном участии и поддержке Е. Л. Розиновой, которой автор выражает самую глубокую благодарность за помощь в работе и консультации. В ходе исследований было изучено 30 конкрементов на установке ТУ-1М, при скоростном нагреве 60—70 °С/мин и величине навески 30 мг. Для выяснения физико-химической сущности термоэффектов, после завершения каждого термического процесса (экзо- или эндоэффекта) отбирались пробы на рентгеноструктурный анализ.

Кратко остановимся на описании физико-химической сущности термических эффектов. Результаты анализов приведены в таблице термических эффектов.

У оксалатов потеря массы протекает в три этапа. Первый эндотермический эффект свидетельствует об удалении воды из молекулы вевеллита. После 330 °С начинается разложение оксалата на кальцит, который тут же начинает кристаллизоваться и CO_2, который удаляется из образца. Это приводит к новой потере веса. Однако интенсивный процесс кристаллизации кальцита первое время преобладает над более спокойным процессом удаления CO_2 и поэтому эндотермический эффект на фоне мощного кристаллизационного выглядит достаточно скромно, а кристаллизация кальцита интенсивно протекает в два этапа. Последний эндотермический эффект является следствием разложения кальцита на CaO и CO_2 (таблица).

Все изученные фосфаты, независимо от их минерального состава. имели похожие термограммы. Апатитовые и струвитовые образцы на термограммах отличались только потерей веса при дегидратации и соотношениями интенсивностей экзоэффектов. В апатитовых образцах первый экзотермический пик заметно больше второго, а в струвитовых второй пик интенсивнее и намного круче первого. После дегидратации происходила кристаллизация $Ca_3(PO_4)_2$ в апатитовых образцах и $Mg_3(PO_4)_2$ в струвитовых, причем для всех фосфатовых образцов были характерны дополнительные сложные фазы, состоящие из смеси разных фосфатов магния и кальция. Второй экзотер-

Термические эффекты, зафиксированные в процессе нагрева уролитов до 1000 °С

Химический и минеральный составы	Тепловой знак пика	T_o	T_{max}	T_1	P	∑P
Оксалаты вевеллит 10обр.						
	-	200	280-300	330	15	55
	+	330	450	530	15	
	+	530	560-580	650	-	
	-	800	930	1000	25	
Фосфаты апатит 6 обр.						
	-	100	200	300	12	14-20
	+	300	420	530-580	-	
	+	650	700	750	2,2	
струвит 7 обр.	-	100	200	300	46	51
	+	300	380-420	500-550	-	
	+	650	700	750	5	
Ураты мочев. к-та 7 обр.						
	-	340	490-500	600	80	100
	+	600	790-850	900	20	

Примечание. T_o — температура начала термического эффекта; T_{max} — точка экстремума термического эффекта; T_1 — температура окончания термического эффекта; P — потеря веса при термическом эффекте; ∑P — суммарная потеря веса.

мический эффект имеет очень точный максимум при 700 °С. Он обнаруживается на всех термограммах фосфатов и относится к реакции взаимодействия полифосфатов магния с образаванием пирофосфата магния в струвитовых образцах, и полифосфатов кальция с образованием новых фаз полиморфных высокотемпературных модификаций витлокита.

Очень характерные термограммы имеют ураты. Для них характерны только два основных процесса: разложения с потерей до 80 % массы и окисления (выгорания) с потерей остального веса.

Исследования показали, что данный метод информативен в том случае, если достаточно расшифровки только химического состава уролита, а практика показывает что для лечения больного (растворения камня, решения вопроса о литотрипсии и т.д.) этой информации вполне хватает. К тому же это единственный метод, позволяющий количественно рассчитать соотношение основных фаз (по частным и суммарной потерям веса из навески).

Литература

1. *Егиазарян А. Г., Джафаров А. А.* О минеральном составе мочевых камней по данным их комплексного исследования // Журн. эксперим. и клинич. медицины, 1973. Т. 13. С. 62—70.

2. *Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н. и др.* Кристаллохимический анализ биоминералов почечного камня // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, № 5, с. 541—546.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ “ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЕ – СЕРНАЯ КИСЛОТА”

Е. Г. Лихникевич[1], Н. В. Петрова[1], В. Т. Дубинчук[1], Тун Тун Мо[2]
[1]Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва
[2]Российский государственный геолого-разведочный университет, Москва

Кобальтоносные железомарганцевые корки, являясь полиминеральным образованием с преобладанием рентгеноаморфной фазы, представляют специфическое сырье, которое по своим физико-химическим свойствам коренным образом отличается от континентальных руд. Промышленная переработка корок сопряжена с целым рядом трудностей, в том числе и вследствие многообразия минералов, слагающий корки, различий по составу и строению и разновалентности минеральных фаз. Положение осложняется тем, что при относительно повышенных концентрациях железа (14—23 % Fe_2O_3), марганца (13—15 %) и фосфора (2—5 %), содержания промышленно ценных компонентов (Cu, Co, Ni), подлежащих извлечению, составляет десятые доли процента. Корки, как и конкреции в значительной степени сложены рентгеноаморфным веществом. Рудная составляющая корок, по данным минералогических исследований исходных проб, представляет собой ультрамикроскопические срастания различных минеральных фаз аморфных и в различной степени раскристаллизованных оксидов и гидроксидов марганца и железа. Минеральный и химический составы корок непостоянны. Все это, а также совместное присутствие в них металлов (Co, Ni, Cu, Mn, Fe и др.) не позволяет применять для их переработки ни одну из традиционных технологических схем [1, 2].

Главным рудным минералом является вернадит, на его долю приходится более 56 %.В подчиненном количестве (порядка 2 %) присутствуют оксиды и гидроксиды железа (гетит, ферроксигит). Прецизионными минералого-аналитическими методами также обнаружены и изучены тодорокит, асболан, голландит, присутствующие в весьма незначительном количестве. Главным нерудным минералом является апатит (16 %), присутствующий непосредственно в рудных корках и являющийся главным породообразующим минералом карбонатно-фосфатных пород субстрата.

Комплексом минералого-аналитических методов (высокоразрешающей оптической электронной микроскопией, рентгенографическим, термографическим и химическим анализом), установлено, что основные рудные минералы, слагающие железомарганцевые корковые образования, относятся к термонестойким. Нагревание как вернадита, так и асболана , и тодорокита даже при умеренных температурах (~130—150 °С) сопровождается преобразованиями в другие минеральные фазы, которые завершаются при 250 °С практически полным разрушением их структуры. Электронно-микроскопические исследования проводились на исходном и термообработанном образцах корок. На рис. 1 приведена стандартная микродифракционная картина (МКД) вернадита (В) в исходном образце с небольшим содержанием гидроксидов железа (отражения ГЖ). При термообработке (режим термообработки: Т=250 °С, t = 1 час) происходит разрушение кристаллической структуры вернадита с практически полной ее аморфизацией и образованием на ее базе шпинельной фазы (рис. 2). Как видно из рис. 2 в начале шпинелеобразования максимумы очень слабые. Четко фиксируется лишь линия с межплоскостным расстоянием d 2.48 Е , принадлежащая вернадиту. При термообработке в течение часа частицы дают четкую кольцевую микродифракционную картину шпинели. Таким образом, термообработка железомарганцевых корок протекает с формировани-

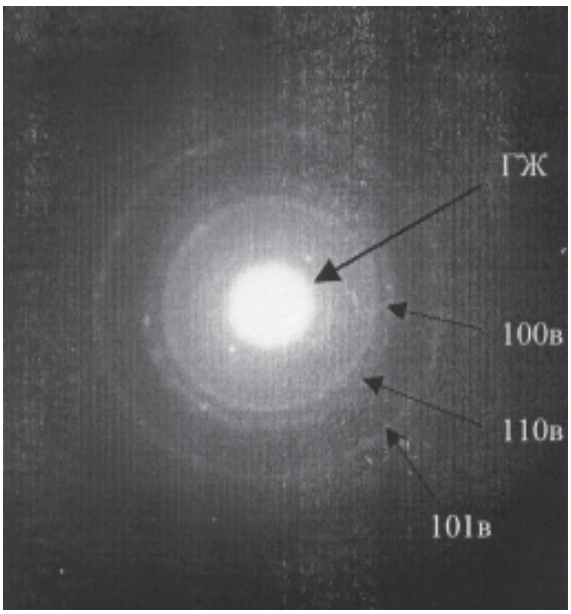


Рис. 1. Стандартная микродифракционная картина исходного вернадита.
Гж — гидроксиды железа, В — вернадит

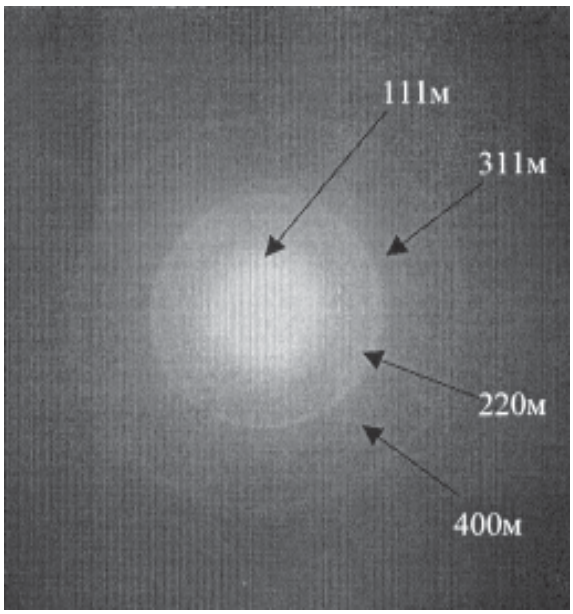


Рис. 2. Слабая микродифракционная картина шпинели от слабо раскристаллизованного вещества с обозначениями дифракционных линий

ем минеральных фаз различной растворимости: легкорастворимой аморфной фазы, образовавшейся в результате практически полного разрушения структуры вернадита и асболана и трудно растворимых фаз шпинелей и оксидов железа. Тем самым создаются условий для селективного выщелачивания Co, Ni, Cu и Mn, не требующие высоких расходов серной кислоты и жестких условий выщелачивания, и концентрирования железа в нерастворимом остатке независимо от содержания железа в исходных корках. Таким образом, термообработка нивелирует различия в вещественном составе корок и обеспечивает переработку их в едином технологическом режиме по единой схеме.

Литература

1. *Авдонин В. В., Кругляков В. В., Пономарева И. М., Титова В. В.* Полезные ископаемые мирового океана. М.: Изд-во МГУ, 2000. 160 с.

2. *Козловский Е. А.* Мировой океан — резерв минерального сырья в XXI в. Ведомости (природно-ресурсные). 2005. № 5-6.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА БРАУНИТОВЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

И. Г. Луговская[1], И. О. Крылов[1], А. Н. Епихин[2], Д. А. Шушков[3], О. Б. Котова[3]
[1]Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва
[2]Всероссийский теплотехнический НИИ, Москва
[3] Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Очистка газов при высоких температурах от H_2S поглотителями на основе оксидов металлов основана на способности H_2S при нагревании взаимодействовать с большинством металлов и их оксидов с образованием сульфидов.

В качестве поглотителей в исследуемом процессе использовались содержащие марганец и железо руды — браунитовые марганцевые руды месторождения Аскизское и анальцимсодержащие породы Южного Тимана.

Исходная проба руды месторождения Аскизское характеризуется значительным количеством MnO (до 45 %). Содержание Fe_2O_3 составляет — 0.88 %, CaO — 9.3 %, SiO_2 — 8.9 %.

Главным рудным минералом исходной пробы является браунит. В незначительном количестве присутствуют — гаусманит и рансьеит. Породообразующие минералы представлены кальцитом, плагиоклазом, баритом и пироксеном.

После проведения процесса поглощения сероводорода существенно меняется фазовый состав пробы. Отмечается образование новых фаз — алабанди-

на, сульфида кальция. В незначительном количестве присутствуют минералы марганца — браунит, манганозит, а также тефроит. Из породообразующих минералов обнаружены барит и плагиоклаз.

Минераграфические исследования показали, что алабандин, является вторичной фазой образующейся по брауниту. Алабандин неравномерно "покрывает" зерна браунита и имеет не типичный для него розоватый оттенок, наблюдаемый при больших увеличениях, изотропный, в иммерсионном масле обнаруживает четкие темно-зеленые, реже коричневые внутренние рефлексы.

Браунит присутствует в виде немногочисленных плотных агрегатов. В ассоциации с ним встречаются не только алабандин, но и породообразующие минералы. В пробе обнаружены единичные тонкодисперсные агрегаты желтого цвета, предположительно — самородной серы.

Обнаружить переходную фазу MnOS при обработке браунитовой руды в токе сероводорода позволило использование метода просвечивающей электронной микроскопии. Методами оптической микроскопии и рентгенографии наличие этой фазы в отработанной пробе не установлено. Фаза MnOS выявлена в виде отдельных чешуек и их агрегатов (рис. 1). Они, как правило, находятся в срастании с кристаллами шпинели. Переходная фаза дает монокристальные микродифракционные картины, но не всегда, так как претерпевает разрушение и преобразуется в алабандин. Морфологически частицы остаются пластинчатыми, но микродифракционно фиксируется диффузность максимумов их расщепления.

Анальцимсодержащие породы Тиманской цеолитоносной провинции по данным химического анализа содержат SiO_2 от 61 до 64%, Al_2O_3 от 13 до 15 %. Пробы характеризуются значительным содержанием Fe_2O_3 — 6—7%. Содержание оксида марганца (MnO) — на уровне десятых и сотых долей процента. Минеральный состав исходных проб исследовали оптико-петрографическим и рентгенографическими методами. Пробы представлены анальцимом, гидроксидами железа, кварцем, полевыми шпатами, глинистыми минералами (монтмориллонитом, каолинитом), слюдой. Анальцим присутствует в виде разнозернистых (от тонко- до крупнокристаллических) агрегатов, сложенных хорошо ограненными кристаллами.

Методами электронной микроскопии установлено, что в отработанном материале не наблюдается столь интенсивное накопление сульфидов марганца и железа, а также самородной серы, как в пробах браунитовых руд. Разрушение сульфидов железа происходит, вероятно, из-за высокой температуры процесса, поэтому в отработанном материале их отмечается незначительное количество. Самородная сера обнаружена на отдельных чешуйках слоистых алюмосиликатов, что связано с наличием адсорбированного на них марганца или дефектностью их структуры (рис. 2). На этом же рисунке хорошо видны частицы алабандина кубической формы. Необходимо отметить, что обособления фаз, содержащих серу, в данном материале встречаются в очень незначительном количестве, что объясняет меньшую его активность в процессе поглощения сероводорода, чем у браунитовых руд.

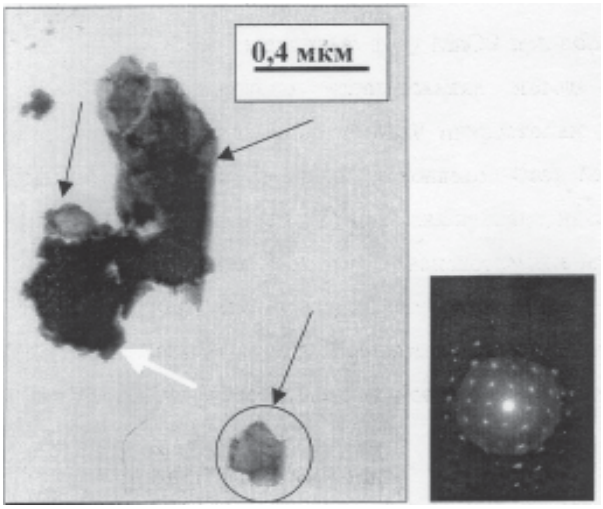


Рис. 1. Пластинчатые монокристальные обособления MnOS. Белой стрелкой обозначены обособления шпинели. Монокристальная микродифракционная картина выделенной частицы переходной фазы MnOS

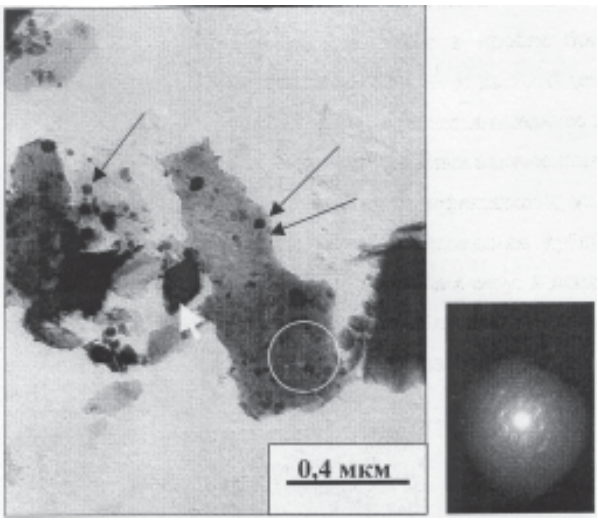


Рис. 2. Кристаллы алабандина на поверхности слоистых алюмосиликатов (черная стрелка), кристалл самородной серы (белая стрелка). Микродифракционная картина с выбранного участка. Присутствуют отражения алабандина, слоистых алюмосиликатов, самородной серы

ДЕКОМПОЗИЦИЯ СПЕКТРОВ ЭПР ПОРОШКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ: ГЕРМАНИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ В КРЕМНЕЗЕМЕ

В. П. Лютоев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Спектры ЭПР порошковых препаратов минералов, как правило, представляют собой суммарную огибающую нескольких сигналов, связанных с различными парамагнитными центрами. Одной из общих задач обработки таких спектров является определение концентраций каждого из центров. Метод реперных линий, широко используемый, например, при изучении электронно-дырочных центров в кварце, применим при наличии в спектрах ЭПР неперекрытых характерных частей полос отдельных центров [1]. Однако в случае полицентровой системы Ge-дефектов в решетке этого минерала такой подход оказывается неэффективным вследствие сильного перекрытия индивидуальных полос, а также невозможности получения качественных спектров с разрешенными компонентами из-за низкой концентрации примесного германия. Аналогичные ситуации возникают также при исследовании методом ЭПР полиминеральных агрегатов.

Эффективным методом декомпозиции сложных спектров ЭПР является фитинг по набору известных спектров отдельных парамагнитных центров. Так для выделения в спектрах ЭПР зубной ткани дозиметрического сигнала CO^{2-}-радикалов на фоне органического компонента С. Тайода с соавторами [6] использовали матричный метод разложения спектра на два компонента. В общем виде процедура может быть обобщена для произвольного количества спектральных компонентов. В компактной форме она может быть реализована в векторном представлении спектральных массивов. Амплитуды экспериментального спектра ЭПР, полученные при сканировании магнитного поля с фиксированной частотой СВЧ-кванта hν, запишем в виде **n**-мерного вектора-столбца **Z**. Пусть этот спектр является суммой **m** известных спектральных компонентов $\mathbf{X_i}$ — спектров базиса, представляющих вклады различных парамагнитных центров, возможных в изучаемой матрице при данных условиях регистрации:

$$\mathbf{Z} = k_1\mathbf{X_1} + k_2\mathbf{X_2} + \ldots + k_m\mathbf{X_m}.$$

Задача по разложению экспериментального спектра на вклады отдельных парамагнитных центров сводится к определению координат **Z** в базисе ($\mathbf{X_1}$, …, $\mathbf{X_m}$): $\mathbf{Z^{(X)}} = \{k_1, k_2, \ldots, k_m\}$. В качестве последних может быть взята оценка методом наименьших квадратов (МНК). Решения системы **m** линейных уравнений МНК запишем в матричном виде:

$$\mathbf{Z^{(X)}} = \hat{\mathbf{P}}^{-1}\mathbf{f}.$$

Вектор **f** составлен из скалярных произведений $f_i = \mathbf{ZX_i}$ (i = 1, …, m), $\hat{\mathbf{P}}^{-1}$ — матрица, обратная симметричной m×m матрице $\hat{\mathbf{P}}$. Значениями последней являются всевозможные скалярные произведения векторов базиса ($P_{ij} = P_{ji} = \mathbf{X_iX_j}$).

Экспериментальные спектры, а также спектры базиса должны быть скорректированы на дрейф и нулевое положение базовой линии. Кроме того все спектральные массивы должны быть приведены к одной частоте n, а их амплитуды должны соответствовать одним и тем же меткам магнитного поля **B**. В случае системы электронно-дырочных центров с S = S и малых сверхтонких расщеплений небольшие вариации частот и значении магнитных полей в точках отсчета можно скорректировать на основе соотношения $\delta B = B\cdot\delta\nu/\nu$ и интерполяционной процедуры. Величина сверхтонкого расщепления в спектре при этом изменится на 0.01 % при сдвиге частоты X-диапазона на 1 МГц, что не сказывается на спектрах с низким разрешением. Если все спектры ЭПР $\mathbf{X_i}$ предварительно отнормировать на одинаковую интегральную интенсивность (значение двойного интеграла), то их вклады в суммарную концентрацию равны $A\cdot k_i$. Постоянная А находится при определении абсолютной концентрации центров для одного из нормированных $\mathbf{X_i}$.

Рассмотрим приложение метода в изучении преобразований в системе Ge-центров при термическом отжиге природного кварца. Для исследований был использован пегматитовый кварц карельских проявлений, характеризующийся относительно высокими содержаниями структурных примесей Ge, Ti и Al. Отжиг кварца производился на воздухе при температурах 500, 1000, 1400, 1500 и 1520 °С в течение 1 ч. Для получения индивидуальных спектров ЭПР Ge-центров с Li и Na компенсаторами была приготовлена серия образцов кварца с различным соотношением щелочных ионов. Фазовый анализ и определение количества кристобалита в продуктах отжига производились по данным диффрактометрии и ИКС. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X 2547 (RadioPAN, Польша) в порошковых препаратах при 300 и 77 К. В качестве эталона интенсивности спектров использовалась линия “внутреннего” стандарта MgO: Mn^{2+}, ампула с которым была жестко закреплена в резонаторе. Для активации парамагнитных центров использовались гамма и рентгеновское излучения. Доза гамма облучения для выявления Ge-центров составляла 0.5 Мрад, Al-центров — 30 Мрад. Длительность рентгеновской экспозиции обеспечивала максимальные концентрации тех или центров и составляла для Ge-центров от 0.5 в кварце до 1.5 ч в кристобалите. Непосредственно после облучения кварца возникают нестабильные Ge-центры без компенсирующих ионов. Полученные нами параметры центров $g_{xx} = 1.9999$, $g_{yy} = 1.9981$, $g_{zz} = 1.9969$ близки к приве-

денным в литературе [5]. Аналогичные Ge-центры возникают и при облучении кристобалита: g_{xx} = 1.9995, g_{yy} = 1.9987, g_{zz} = 1.9969. В течение недели при комнатной температуре те и другие преобразуются в стабильные щелочные разновидности.

На рис. 1, а приведен спектр ЭПР Ge/Li в облученном кварце и его расшифровка. Он представляет собой суперпозицию линий двух разновидностей центров ($[GeO_4Li^+]^0_C$ и $[GeO_4Li^+]^0_A$) с неизменным соотношением их вкладов [3, 7, 8]. В породообразующем кварце около 80 % концентрации всего изоморфного германия приходится на центры этого типа [2]. В режиме с низким разрешением при высокой мощности СВЧ предел обнаружения центров составляет около 10^{14} сп/г. В отожженном кварце на компоненты $[GeO_4Li^+]^0$-центров накладывается малоинтенсивный спектр $[GeO_4Na^+]^0_A$-центров (рис. 1, б), детально охарактеризованных Р. С. Диксоном и др. [4]. В чистом виде спектр этих центров нами получен при термическом насыщении кварце натрием (рис. 1, в).

В различных образцах кристобалита нами обнаружено два типа Ge-центров. Первые, по-видимому, являются кристобалитовым аналогами $[GeO_4Na^+]^0$-центров в кварце и представлены двумя разновидностями с очень близкими параметрами (рис. 1, г):

Ge/Na(A) — g_{xx} = 2.0011; g_{yy} = 1.9995; g_{zz} = 1.9937; a_{xx} = 0.13; a_{yy} = 0.12; a_{zz} = 0.14 мТ;

Ge/Na(B) — g_{xx} = 2.0011; g_{yy} = 1.9999; g_{zz} = 1.9924; a_{xx} = 0.13; a_{yy} =; a_{zz} = 0.16 мТ.

В разных образцах соотношение двух разновидностей постоянно. Примерно в два раза больший изотропный вклад в расщепление суперсверхтонкой структуры (ССТС) этих центров по сравнению с кварцевыми аналогами, видимо, связан с более близким положением иона компенсатора по отношению к замещающему германию в структуре кристобаллита. Это согласуется с различием расстояний от иона кремния до центров ближайших интерстиций в структурных каналах данных разновидностей кремнезема. Ge-центры второго типа в кристобалите, имеют малое расщепление ССТС, неразрешимое в спектре ЭПР: $g_{\|}$ =1.9938, $g_{\perp}$ = 2.0002 (рис. 1, д). Центры этого типа, по-видимому, стабилизированы ионом Li (Ge/Li) и являются аналогом $[GeO_4Li^+]^0$-центров в кварце.

Описанный набор центров достаточен для декомпозиции спектров Ge-центров как в исходном кварце, так и продуктах его отжига вплоть до кристобалита. В качестве базового набора спектров были взяты спектры на рис. 1, а, в, г, д, записанные в режимах низкого разрешения при высокой мощности СВЧ. Примеры декомпозиции зарегистрированных спект-

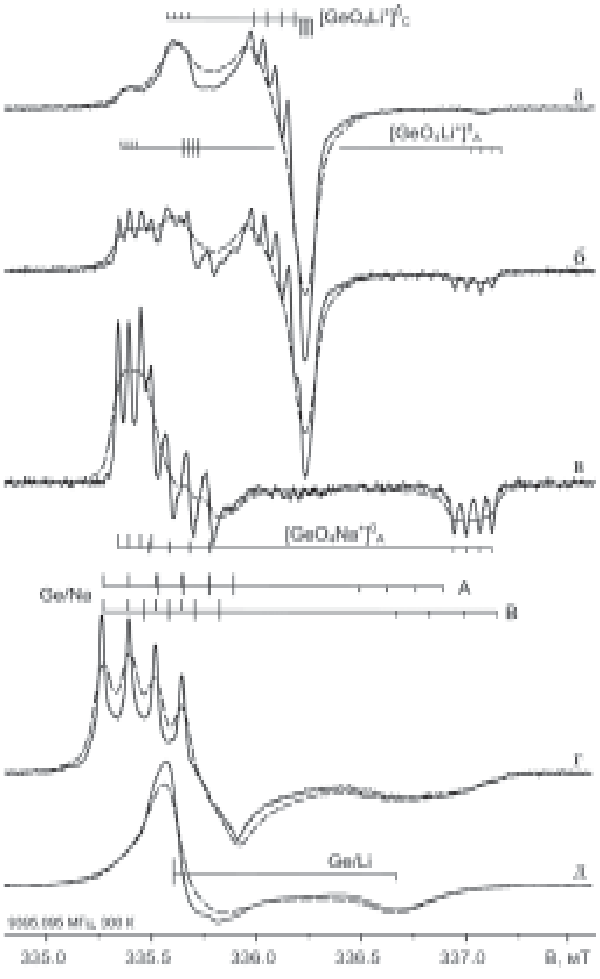


Рис. 1. Спектры ЭПР стабильных щелочных разновидностей германиевых центров в облученных образцах кремнезема:

а — Ge/Li-центры в исходном кварце; б — появление Ge/Na-центров после отжига кварца при 1000 °С; в — $[GeO_4Na^+]^0_A$-центры в обогащенном натрием кварце (небольшой вклад $[GeO_4Li^+]^0$-центров был устранен при цифровой обработке спектров); г — Ge/Na-центры в кристобалите; д — Ge/Li-центры в кристобалите. Сплошная линия — режим высокого разрешения (B_m = 0.02 мТ, А = –10 дБ), пунктир — низкое разрешение, максимальная интенсивность спектра (B_m = 0.1 мТ, А = –2 дБ)

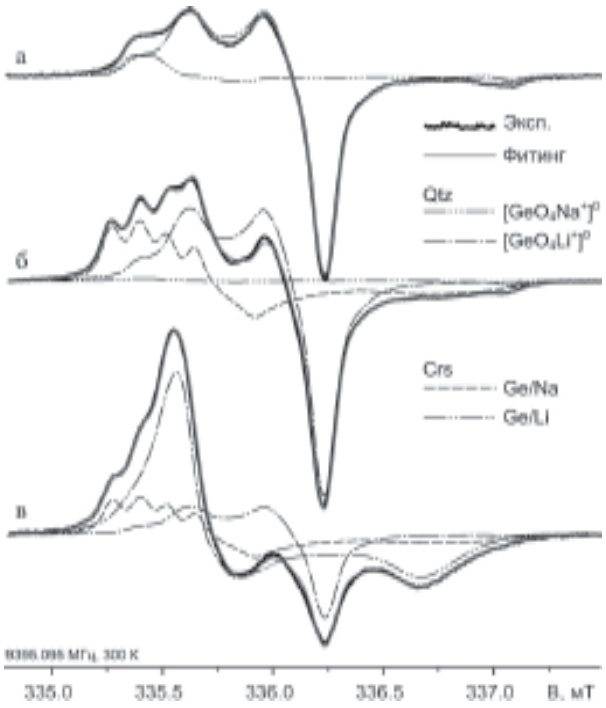


Рис. 2. Примеры декомпозиции спектров ЭПР германиевых центров в кремнеземе:

а — облученный кварц, 79 % $[GeO_4Li^+]^0$ и 21 % $[GeO_4Na^+]^0$ концентрации Ge-центров; б — облученный продукт отжига кварца (обр. 33-42) при 1400 °С (70 % Crs), 50.5 % $[GeO_4Li^+]^0$, 1.5 % $[GeO_4Na^+]^0$ в кварцевом компоненте и 48 % Ge/Na в кристобалите; в — облученный продукт отжига кварца (обр. 53-80) при 1500 °С (86 % Crs), 15 % $[GeO_4Li^+]^0$ в кварцевом компоненте, 23 % Ge/Na и 62 % Ge/Li кристобалите

ров в кварце и смесях кварц-кристобалит приведены на рис. 2. Во всех случаях получено хорошее соответствие экспериментальных спектров и суммарной огибающей вычисленных вкладов различных Ge-центров.

Определение концентрационных вкладов разнотипных Ge-центров в продуктах отжига кварца позволило выявить некоторые особенности перехода этого примесного иона в решетку кристобалита (рис. 3). Отжиг кварца при температурах более 1000 °С приводит к замене части ионов Li на Na, при этом суммарная концентрация Ge-центров почти не изменяется. Некоторый ее рост наблюдается с появлением в продуктах отжига кристабаллита. При этом, парциальные кривые концентраций центров отдельно в кварце и в кристобалите показывают, что переход сопровождается повышением концентрации центров в оставшемся кварце, т. е. фазовый переход идет быстрее в беспримесном кварце. Тем не менее, по завершению перехода примесной Ge полностью наследуется кристобалитом.

Для сравнения нами изучено также поведение Al-дефектов при отжиге кварца. В спектрах ЭПР облученного кварца, записанных при 77 К, наблюдается хорошо известный $[AlO_4]^0$-центр (g_{xx} = 2.002, g_{yy} = 2.0085, g_{zz} = 2.060; Al: a_{xx} = 0.61, a_{yy} = 0.62, a_{zz} = 0.50 мТ) [7]. В спектрах ЭПР облученного кристобалита Al-центры также фиксируются при 77 К, но с существенно другими параметрами (g_{xx} = 2.006, g_{yy} = 2.008, g_{zz} = 2.022; Al: a_{xx} = 0.9, a_{yy} = 0.9, a_{zz} = 0.7 мТ). Результаты обработки спектров Al-центров в продуктах отжига кварца (рис. 3) показывают, что в отличие от германия существенная доля алюминиевых центров кристобалитом может не наследоваться, причем освобождение кремнезема от этой примеси происходит еще до фазового перехода. Аналогичным образом ведут себя Ti-центры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-5191.2006.5.

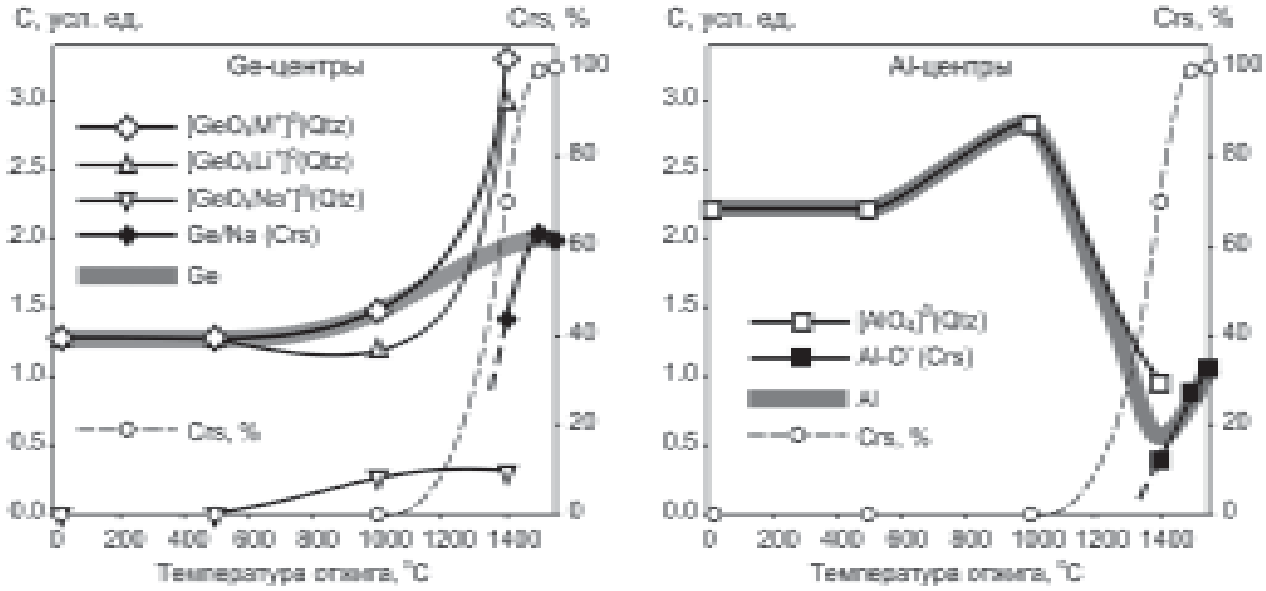


Рис. 3. Зависимости парциальных и общей концентраций германиевых и алюминиевых центров в продуктах одночасового отжига кварца (обр. 33-42) при разных температурах

Литература

1. *Орленев П. О.* Стабильные парамагнитные центры в природном кварце: Методы измерения в порошке абсолютных концентраций и их вариации // Минералогический журн. 1984. №1. С. 3 — 10.

2. *Раков Л. Т.* Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // Минеральное сырье. 1997. №1. С. 75 — 84.

3. *Anderson J. H., Weil J. A.* Paramagnetic resonance absorption of color centers in germanium-doped quartz // Journal of Chemical Physics. 1959. V. 31. P. 427—434.

4. *Dickson R. S., Weil J. A., Davis P. H.* The paramagnetic germanium-sodium impurity centres $[GeO_4/Na]^0_A$ and $[GeO_4/Na]^0_C$ in α-quartz // Canadian Journal of Physics/ 1991. V. 69. P. 761—779.

5. *Isoya J., Weil J. A., Claridge R. F. C.* The dynamic interchange and relationship between germanium centres in a-quartz // Journal of Chemical Physics. 1978. V. 69, No 11. P. 4876—4884.

6. *Toyoda S., Tanizawa H., Romanyukha A. A. et al.* Gamma-ray dose response of ESR signals in tooth enamel of cows and mice in comparison with human teeth // Radiation Measurements. 2003. V. 37. P. 341—346.

7. *Weil J. A.* A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Physics and Chemistry of Minerals. 1984. V. 10. P. 149—165.

8. *Weil J. A., Anderson J. H.* Direct field effects in electron paramagnetic resonance hyperfine spectra // Journal of Chemical Physics. 1961. V. 35. P. 1410—1417.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ

В. П. Лютоев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В ходе метаморфизма минеральные тела подвергаются различным механохимическим воздействиям, при этом особенно значительные их изменения связаны с перекристаллизацией, часто сопровождающейся перераспределением примесных элементов, минеральных и газово-жидких включений [1, 4, 5]. Исследование кварца деформированных мономинеральных тел с помощью метода ЭПР показало, что понижение содержания элементов-примесей Al происходит как в процессе рекристаллизации (грануляции), так и при хрупких и пластических деформациях [2, 3].

Основной формой структурного алюминия в кварце являются алюмощелочные и алюмоводородные комплексы $[AlO_4/R^+]^0$ (R = H, Li, Na, …). Предцентрами регистрируемых методом ЭПР $[AlO_4]^0$-центров являются только алюмощелочные комплексы, которые в ходе радиационного воздействия на кварц, захватывая дырку (вакансию электрона), теряют ион-компенсатор. Роль протонного компенсатора можно оценить методом ИКС [6, 7] или с помощью процедуры термической конверсии $[AlO_4/H^+]^0$ в алюмощелочные предцентры [3]. Информация о типе щелочного компенсатора может быть получена при изучении видового состава стабильных парамагнитных германиевых центров, поскольку их предцентры $[GeO_4]^0$ являются эффективными ловушками щелочных ионов, высвобождающихся в процессе радиационного формирования $[AlO_4]^0$-центров.

Объектом наших исследований служил изученный ранее кварц из гидротермальных жил Приполярного Урала, в разной степени метаморфизованный [2, 3]. В основном это крупно-гигантозернистый кварц, кристаллизация которого происходила свободно в полостях. Вследствие метаморфизма он частично деформирован, разбит открытыми и залеченными трещинами, во многих жилах гранулирован. Данная работа посвящена изучению распределения германиевых центров в этих кварцево-жильных объектах.

Спектры ЭПР порошковых препаратов жильного кварца регистрировались на серийном радиоспектрометре SE/X 2547 (RadioPAN, Польша) в режиме, оптимальном для выявления минимальных количеств щелочных разновидностей Ge-центров: комнатная температура образца, мощность СВЧ 40 мВт (-2 дБ), B_m = 0.1 мТ; навеска образца 200 мг. В качестве эталона интенсивности спектров использовалась линия "внутреннего" стандарта MgO: Mn^{2+}, ампула с которым была жестко закреплена в резонаторе. Активация германиевых парамагнитных центров осуществлялась γ-облучением (источник ^{60}Co) насыщающей дозой 0.5 Мрад. Вклады различных разновидностей центров в регистрируемый спектр ЭПР определялись по методике, изложенной в авторской статье данного сборника *"Декомпозиция спектров ЭПР порошковых препаратов…"*. В качестве эталона абсолютной концентрации Ge-центров в решетке кварца использовался стандартный образец СЕ-4 (ВИМС).

Спектры ЭПР германиевых центров, зарегистрированные в образцах кварца из гранулированных жил, представлены на рис. 1. Они представляют собой сигнал двух разновидностей германиевых центров: литиевой $[GeO_4Li^+]^0$ и натриевой $[GeO_4Na^+]^0$. Несмотря на невысокое отношение сигнал-шум, двухцентровая модель хорошо описывает регистрируемые спектральные контуры. В целом интегральная интенсивность спектра Ge-центров в кварце из реликтовых частей жил заметно выше, чем в кварце, из зон грануляции или хрупких и пластических деформаций. Измеренные концентрации Ge-центров в реликтовом прозрачном кварце колеблются от $1.5 \cdot 10^{14}$ до $25 \cdot 10^{14}$ спин/г при среднем значении $10 \cdot 10^{14}$ спин/г,

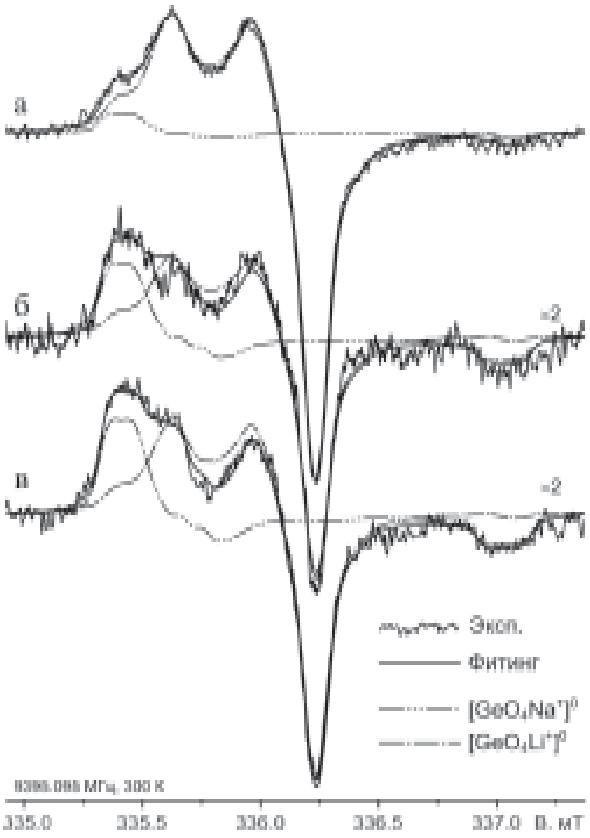


Рис. 1. Декомпозиции спектров ЭПР германиевых центров в порошках кварца гранулированных жил.

а — облученный реликтовый кварц негранулированных частей жилы СК416, 88 % $[GeO_4Li^+]^0$ и 12 % $[GeO_4Na^+]^0$ концентрации Ge-центров; б — облученный гранулированный кварц жилы СК416, 56 % $[GeO_4Li^+]^0$ и 44 % $[GeO_4Na^+]^0$; в — облученный гранулированный кварц жилы СК332е, 51 % $[GeO_4Li^+]^0$ и 49 % $[GeO_4Na^+]^0$

в преобразованном кварце их вариация и средние меньше: $(0.6—15)\cdot10^{14}$ и $6\cdot10^{14}$ спин/г в гранулированном кварце; $(0—18)\cdot10^{14}$ и $6\cdot10^{14}$ спин/г в молочно-белом кварце из трещиноватых и деформированных зон жил. В пределах одного жильного тела кварц трещиноватых молочно-белых или рекристаллизованных участков имеет в среднем почти два раза меньшую концентрацию Ge-центров по сравнению с реликтовым кварцем. Аналогичная особенность кварца данных жил ранее была установлена и для структурных примесей алюминия [3]. На рис. 2 представлено распределение германиевых и алюминиевых центров в сечениях двух жил, частично преобразованных при грануляции и трещинообразовании. Концентрации структурных дефектов хорошо скоррелированы и характеризуются общими максимумами на участках, выполненных реликтовым кварцем.

В результате декомпозиции спектров ЭПР Ge-центров выявлена новая особенность распределения примесных центров в жильном кварце, которая заключается в повышенном содержании натриевых разновидностей в участках кварца, претерпевших деформационные преобразования. Особенно отчетливо усиление роли Na при стабилизации парамагнитного состояния Ge-центров проявляется для гранулированного кварца. В нем относительная доля Na-разновидности Ge-центров в среднем составляет 50 %, достаточно часто она является главной, доходя до 100 %. На рис. 2 видно, что распределение $[GeO_4Na^+]^0$-центров в сечении гранулированной жилы практически обратно взаимно скоррелированным распределениям суммарной концентрации Ge-центров, концентрациям $[GeO_4Li^+]^0$- и $[AlO_4]^0$-центров. В отличие от них натриевые разновидности Ge-центров имеют преимущественное распространение в кварце гранулированных участков жил.

Если считать, что деформационные преобразова-

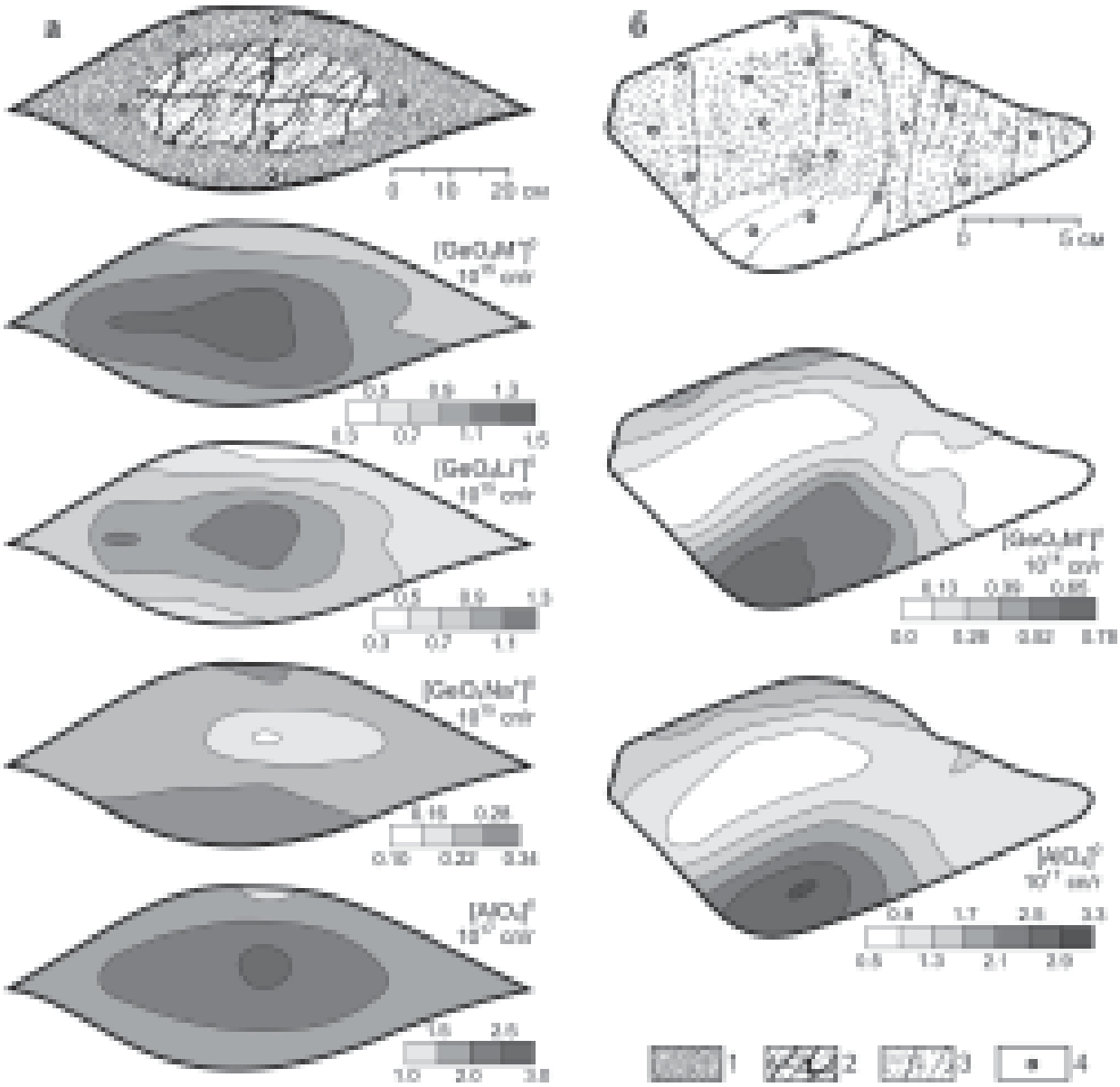


Рис. 2. Распределение германиевых и алюминиевых центров в кварце согласных жильных тел.

а — с развитием грануляции вдоль зальбандов (СК416); б — с осевой зоной пластических и хрупких деформаций (СК34). 1 — гранулированный кварц; 2 — реликтовый гигантозернистый кварц; 3 — участки развития залеченных трещин и дофинейских двойников; 4 — точки опробования

ния кварца происходили без привноса с систему примесей (в "сухую"), то возможными объяснениями данной закономерности являются переход ионов натрия в алюминиевые комплексы при разрушении более глубоких ловушек интерстициальных ионов или увеличение концентрации натрия в решетке кварца за счет растворения в ней натрий-содержащих фазовых включений. Проведенные нами эксперименты по влиянию отжига монокристаллических блоков кварца на состав в них германиевых центров (рис. 3) позволяют в качестве более вероятного рассматривать второй вариант. В модельном облученном образце практически все количество парамагнитного германия было представлено разновидностями с литиевым компенсатором — $[GeO_4Li^+]^0_C$- и $[GeO_4Li^+]^0_A$-центрами. После выдержки кварца при 1000 °С в течение часа, быстрого охлаждения и повторного облучения большая часть Ge-центров переходит в натриевую разновидность $[GeO_4Na^+]^0_A$. Закалка приводит к замораживанию в кристалле избыточной, неравновесной концентрации Na. Если после такого же отжига охлаждение проводить медленно в квазиравновесном режиме, то после облучения в спектре ЭПР кристалла регистрируются только следы $[GeO_4Na^+]^0_A$-центров. Большой прирост концентрации $[GeO_4Na^+]^0_A$-центров в режиме квазиравновесного охлаждения нагретого образца был получен для моноблока кварца, на который перед отжигом был осажден толстый слой NaCl. Природные процессы можно характеризовать как медленно протекающие в условиях равновесия, поэтому повышение концентрации натрия, видимо, происходит за счет его привноса в решетку кварца, например при испарении или деформационно-обусловленном растворении фазовых включений.

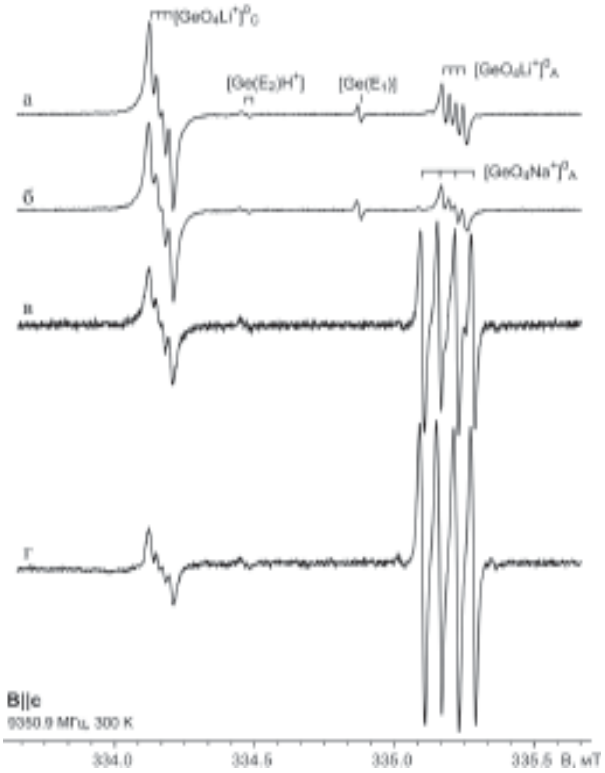


Рис. 3. Изменение спектров ЭПР (B||c) Ge-центров в монокристалле пегматитового кварца (обр. 33-42) в зависимости от режима его предварительного прогрева.

а — исходный образец; б — образец, нагретый до 1000 °С с выдержкой в течение 1 ч и затем медленно (2.5 ч) охлажденный до комнатной температуры; в — то же, но кварц в "рубашке" из NaCl; г — образец, нагретый до 1000 °С с выдержкой в течение 1 ч и затем быстро (10 мин) охлажденный до комнатной температуры. Активация парамагнитных центров — получасовая экспозиция рентгеновскими лучами

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-5191.2006.5.

Литература

1. *Жабин А. Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. -М.:Наука, 1979. 277 с.

2. *Кузнецов С. К., Лютоев В. П.* Деформации и распределение элементов-примесей в минеральных индивидах // Докл. РАН. 1999. Т. 367, № 5. С. 674—676.

3. *Лютоев В. П., Кузнецов С. К.* Деформации и распределение элементов примесей в мономинеральных телах // Сыктывкарский минералогический сборник № 27. Сыктывкар, 1998. С. 83—101 (Тр. Ин-та геологии Коми научн. центра УрО РАН; Вып. 98).

4. *Юшкин Н. П.* Механодиффузия в кристаллах и ее геологические следствия // Минералогия рудных месторождений севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1976. С. 17—28. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; вып. 20.)

5. *Якшин В. И., Корнилов Ю. Б., Синкевич Г. А.* Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК-спектроскопии // ЗВМО. 1976. Ч. 105, вып. 1. С. 100—102.

6. *Hallibarton L. E., Koumvakalis N., Markes M. E., Martin J. J.* Radiation effects in crystalline SiO_2: Role of Al // J. Appl. Phys. 1981. V.52. P. 3565—3574.

7. *Kats A.* Hydrogen in alpha-quartz // Phillips Res. Repts. 1962. V. 17, № 1-2. P. 133—195; № 3. P. 201—279.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{2+} И Fe^{3+} В ГЛИНАХ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЫСОЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

В. П. Лютоев, А. Ю. Лысюк, Ю. В. Глухов, Ю. С. Симакова, М. Ф. Самотолкова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В песчано-галечном материале базальных среднеюрских псефитов (россыпроявление Бездубово), выявлено повышенное содержание золота, найдены единичные зерна алмаза и платины [1]. Рентгеновские исследования материала из отдельных разрезов триас-юрских отложений указывают на более сложный минеральный состав кристаллического дисперсного материала нежели обычное их отнесение к каолинитово-слюдистому составу [2]. С помощью методов ЭПР и месбауэровской спектроскопии, позволяющих анализировать как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, нами проведено изучение распределения ионов железа в глинах триасовых и юрских комплексов Сысольской впадины.

Изученные образцы глин были отобраны из естественных обнажений и шурфов бассейнов рек Сысола и Луза (рис. 1). За исключением пункта опробования "Бездубово" все образцы относятся к нижнетриасовым отложениям и представлены в основном красно-коричневыми массивными глинами, участками осветленных до голубых и зеленоватых. В Бездубово опробование глинистого материала было проведено по следующему разрезу: 1) прикровельная часть отложений T_1 (обр. 1801); 2) кровельная часть (плотик) (обр. 1799); 3) глины из базальных золотоносных псефитов J_{2ss} (обр. 1792); 4) глинистые линзы в верхней части ритмично-слоистых песков J_{2ss} (обр. 1776/24). Анализировалась отмытая дисперсная составляющая проб. По данным химического анализа в триасовых глинах содержится 5-10 % железа в пересчете на оксиды, в пробах юрских глин их содержание ниже.

Фазовый состав глинистой фракции образцов был определен при помощи рентгенодифрактометрического анализа разориентированных образцов и препаратов, обработанных глицерином, на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α), а также методом ИКС с помощью фурье-спектрометра ИнфраЛюм ФТ-02 в диапазоне 400—4000 $см^{-1}$ (таблетки KBr, навеска пробы — 1.5 мг; масляные суспензии,). Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре X-диапазона SE/X 2547 при комнатной температуре образцов. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей –11 — +11 мм/с при комнатной температуре препарата, а также при 85 К для выделения вкладов суперпарамагнитных фаз в дублетную структуру спектров. Продолжительность накопления спектров от 20 до 160 ч.

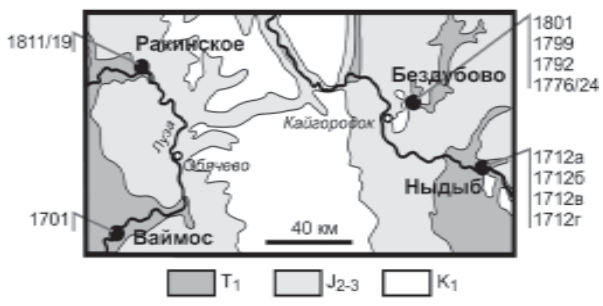


Рис. 1. Схема размещения мезозойских отложений на юге Республики Коми и точки отбора проб глин. Вынесены коды образцов

Во всех образцах присутствует кварц, в некоторых — полевые шпаты. Основными глинистыми фазами в большей части проб триасовых отложений, видимо, являются слюды и иллит с подчиненным значением каолинита и смектита. В образцах глин Бездубово доминируют смектит и каолинит, в глинах из юрских песчаных толщ отмечается также иллит.

Типичные спектры ЭПР глин приведены на рис. 2. Для всех образцов глин в спектрах ЭПР обнаруживаются узкие линии, связанные с радиационными дефектами в структуре глинистых минералов типа Al–O^- –Al и Si–O^- –Al [3]. Максимальная интенсивность линии радиационных центров отмечена в глинистом прослое из песчаной толщи J_{2SS}. Ионы железа в сильно ромбически искаженных октаэдрических позициях структуры самых различных кристаллических и аморфных матриц, в данном случае глинистых минералов, дают в спектрах ЭПР относительно узкую полосу с g = 4.3. Широкая полоса варьирующей формы с g = 2.0 связана с дисперсными железосодержащими фазами. В изученной серии T_1–J_{2SS} толщ наблюдается скачек вклада дисперсных железосодержащих

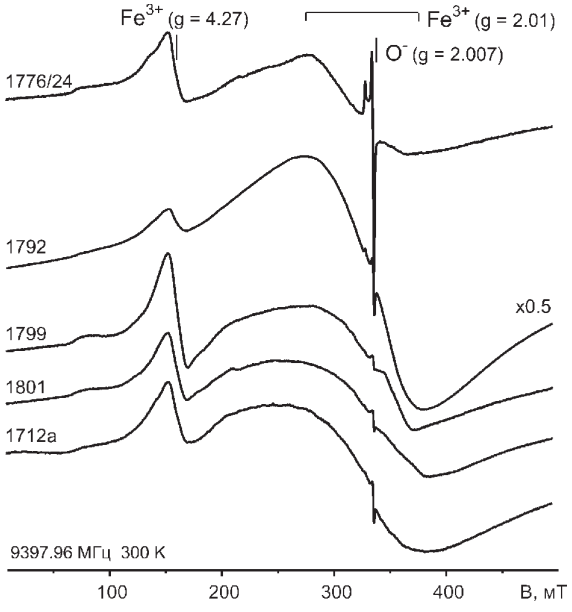


Рис. 2. Спектры ЭПР некоторых глин

фаз в глинах золотоносных псефитов относительно ионов железа с g = 4.3 в структуре глинистых силикатов, а рост сигнала радиационных дефектов продолжается вплоть глинистых прослоев в песках J_{2SS}.

Более детальная картина распределения ионов железа в структуре глинистых минералов и собственные фазы выявляется методом мессбауэровской спектроскопии [5]. При комнатной температуре препаратов полученные спектры в основном имеют дублетную структуру, в спектрах некоторых глин присутствуют следы секстетов от гематита и, иногда, магнитной фазы гетита α-FeOOH(m). Дублетная часть спектра связана с комбинацией ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях слюд, каолинита и смектита, а также суперпарамагнитного состояния гетита α-FeOOH(s), размер частиц которого не превышает 15 нм [4]. При понижении температуры регистрации спектра до 85 К суперпарамагный гетит магнитно упорядочивается, что приводит к появлению секстета с характерными для гетита изомерными сдвигами (δ^{Fe}), квадрупольным (Δ) и магнитным расщеплениями (H). Фитинг спектров проведен по принципам наименьшего числа компонентов при приемлемом значении χ^2 и соответствия спектральных вкладов различных типов ионов в спектрах зарегистрированных при комнатной и низкой (85 К) температурах образца.

Типичный мессбауэровский спектр триасовых глин из точек отбора Ваймос и Ныдыб представлен на рис. 3. Понижение температуры регистрации не приводит к изменению спектрального состава дублетной части. Красно-коричневые глины (обр. 1701, 1712б, 1712г) отличаются от глин голубоватых и зеленоватых тонов (1712а, 1712в) только наличием гематита и кристаллического гетита, обуславливающих секстеты в мессбауэровских спектрах при 300 и 85 К. От 10 до 40 % железа в данных красно-коричневых глинах находится в форме гематита и гетита. Остальное железо в этих глинах находится в форме Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре слюды в октаэрических позициях M1 и M2 типов. Определенные мессбауэровские параметры дублетов и их соотношения близки к таковым для мусковита [6]. В красно-коричневых разностях глин доля двухвалентного железа в слюде составляет от 14 до 30 %, в зеленоватых и голубоватых — около 30 %.

В мессбауэровском спектре глины из пункта отбора Ракинское (1811/19) дублеты, которые могут быть отнесены к слюдистым минералам, уширены и имеют типичные для иллита значения: Fe^{2+} — $\delta^{Fe} = 1.13$, $\Delta = 2.63$ мм/с; Fe^{3+} — $\delta^{Fe} = 0.37$, $\Delta = 0.65$ мм/с (рис. 4). Доля Fe^{2+} от общего содержания железа в слюдистых минералах (75.48 % площади спектрального контура) составляет около 13 %. В спектре этого образца зафиксированы так-

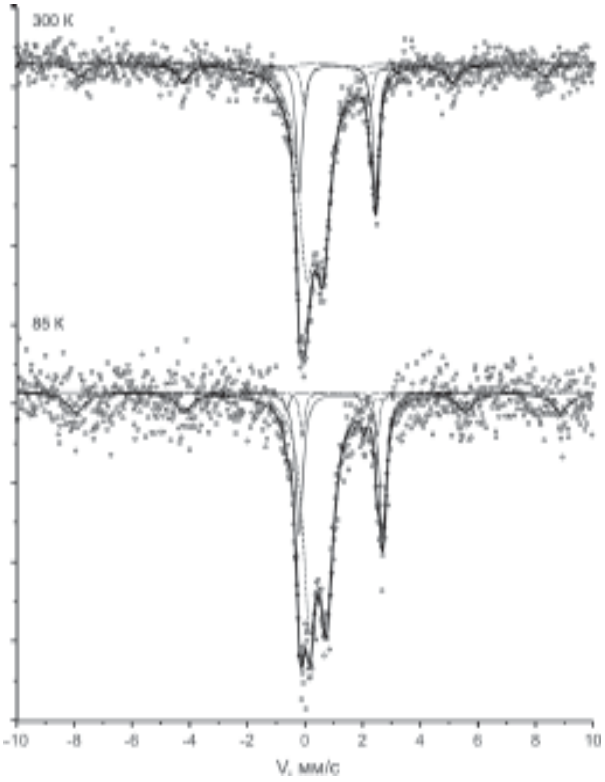


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образца коричневой глины 1712б (Ныдыб), T_1.

Компоненты, 300 K: секстет — гематит (δ^{Fe} = 0.35(3), Δ = –0.18(7) мм/с, H = 500(3) кЭ, 11.39 %); дублеты — слюда, Fe^{2+} M1 (δ^{Fe} = 1.132(4), Δ = 2.66(2) мм/с, 19.09 %), Fe^{2+} M2 (δ^{Fe} = 1.13(2), Δ = 2.28(6) мм/с, 5.85 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.333(6), Δ = 0.58(1) мм/с, 63.68 %). Компоненты, 85 K: секстет гематита (δ^{Fe} = 0.57(4), Δ = –0.24(7) мм/с, H = 522(3) кЭ, 15.64 %); дублеты — слюда, Fe^{2+} M1 (δ^{Fe} = 1.244(8), Δ = 2.90(3) мм/с, 22.12 %) , Fe^{2+} M2 (δ^{Fe} = 1.13(2), Δ = 2.28(6) мм/с, 5.85 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.45(1), Δ = 0.59(1) мм/с, 57.72 %). В скобках — погрешность определения в последнем знаке

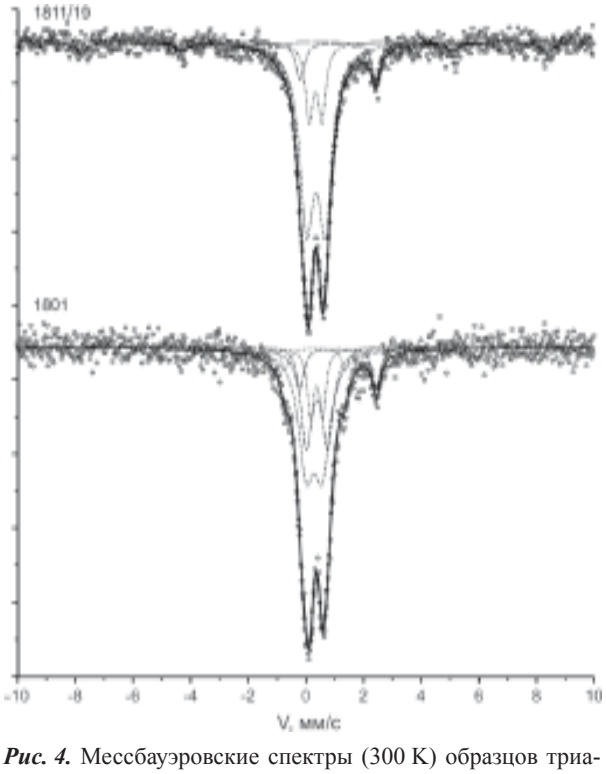


Рис. 4. Мессбауэровские спектры (300 K) образцов триасовых коричневой (1811/19, Ракинское) и желтоватой (1801, Бездубово) глин.

Компоненты обр. 1811: секстет — гематит (δ^{Fe} = 0.36(2), Δ = –0.13(5) мм/с, H = 502(2) кЭ, 8.78 %); дублеты, иллит — Fe^{2+} (δ^{Fe} = 1.13(1), Δ = 2.63(2) мм/с, 9.65 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.368(4), Δ = 0.65(1) мм/с, 65.83 %); каолинит — Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.352(7), Δ = 0.44(1) мм/с, 15.75 %). Дублеты обр. 1801: α-FeOOH(s) (δ^{Fe} = = 0.30(3), Δ = 0.56(9) мм/с, 46.35 %); смектит (сапонит?) — Fe^{2+} (δ^{Fe} = = 1.13(2), Δ = 2.65(4) мм/с, 9.2 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.40(3), Δ = 0.74(8) мм/с, 28.32 %); каолинит — Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.38(1), Δ = 0.42(3) мм/с, 11.71 %); эпидот? — Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.32(2), Δ = 2.08(3) мм/с, 4.42 %)

же гематит — 8.78 % и Fe^{3+} в каолините (15.75 %).

Серия образцов глин T_1-J_{2ss} в разрезе Бездубово характеризуется локализацией ионов железа в смектитах и каолините, а также ростом содержания аморфной фазы α-FeOOH(s) в зоне контакта (рис. 4). В спектре образца из прикровельной части T_1 (обр. 1801) преобладает смектит, с которым могут быть связаны дублеты Fe^{2+} и Fe^{3+} с параматрами δ^{Fe} = 1.13 и 0.37, Δ = 2.65 и 0.74 мм/с, соответственно. На смектит приходится 37.5 % от общего содержания железа в образце, при этом доля Fe^{2+} составляет 24.5 % (рис. 4). С присутствующим в образце каолинитом соотнесен дублет Fe^{3+}: δ^{Fe} = 0.38, Δ = 0.42 мм/с, 11.71 %. Более 45 % железа в этом образце связано с аморфным гетитом α-FeOOH(s) (δ^{Fe} = 0.30, Δ = 0.56 мм/с).

В спектре "плотиковой" глины (обр. 1799) преобладает дублет Fe^{3+} в каолините и/или иллите: Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.344, Δ = 0.55 мм/с, 71.77 %), а дублет Fe^{2+} очень слабый (δ^{Fe} = 1.3, Δ = 2.6 мм/с, 3.9 %). На последний приходится всего около 5 % содержания железа в данных фазах. В спектре, полученном при 85 K, присутствует секстет аморфного гетита, при комнатной температуре ему соответствует дублет α-FeOOH(s) с параметрами δ^{Fe} = 0.373, Δ = 0.52 мм/с, 22.46 %.

Отличительной чертой глин из золотоносных псефитов (обр. 1792) является "нонтронитовый" тип спектров (рис. 5). При комнатной и особенно четко при 85 K в них выделяется дублет с малым квадрупольным расщеплением (δ^{Fe} = 0.33, Δ = 0.19 мм/с, 16.59 % при 300 K и δ^{Fe} = 0.46, Δ = 0.19 мм/с при 85 K), обусловленный Fe^{3+} в октаэдрических позициях Fe-Al смектитового минерала [7]. В составе спектра выделены также уширенные дублеты Fe^{3+} (39.41 %) и Fe^{2+} (2.58 %), связанные с присутствием в составе пробы других глинистых минералов — каолинита и иллита. Доля ионов Fe^{2+} в составе глинистых минералов всего около 4 %. Более 40 % от общего содержания железа в данном образце приходится на аморфный гетит α-FeOOH(s).

В спектре образца глины юрского возраста (1776/24) оксидные и гидроксидные фазы железа не проявлены. Основная часть железа находится в трехвалентном состоянии в структуре иллита и каолинита (Fe^{3+} — δ^{Fe} = = 0.36, Δ = 0.50 мм/с, 81.56 %), доля Fe^{2+} в их структуре более 13 % (δ^{Fe} = 1.20, Δ = 2.4 мм/с, 12.83 %). В спектре образца присутствуют дополнительные малоинтенсивные дублеты, обязанные примесям ильменита и неидентифицированного силиката с Fe^{2+}.

Таким образом, на контакте триас-юрских отложений Сысольской впадины происходит изменение локализации ионов железа от слюд T_1 к смектитовым минералам и каолиниту J_{2SS} с одновременным понижением вклада ионов Fe^{2+}, а также рост содержания аморфного α-FeOOH(s). Эти тенденции в общем согласуются с представлениями о длительном перерыве осадконакопления в позднетриасовое время и сменой аридной обстановки на гумидную. Измененные осветленные зеленоватые и голубые участки глин триаса в массе красно-коричневых глин отличаются пониженным содержанием оксидно-гидроксидных форм железа.

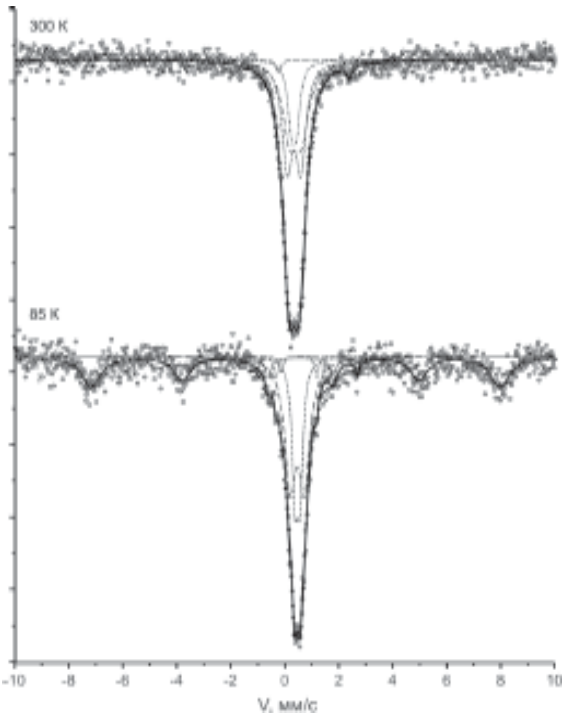


Рис. 5. Мессбауэровские спектры образца желтой глины 1792 (Бездубово) из зоны контакта J_{2SS}–T_1.

Дублеты, 300 K: α-FeOOH(s) (δ^{Fe} = 0.34(2), Δ = 0.50(4) мм/с, 41.42 %); каолинит/иллит — Fe^{2+} (δ^{Fe} = 1.08(2), Δ = 2.63(6) мм/с, 2.58 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.40(4), Δ = 0.4(1) мм/с, 39.41 %); смектит Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.33(3), Δ = 0.19(2) мм/с, 16.59 %). Компоненты, 85 K: секстет α-FeOOH(s) (δ^{Fe} = 0.48(2), Δ = –0.18(3) мм/с, H = 470(1), 33.93 %); иллит — Fe^{2+} (δ^{Fe} = 1.27(3), Δ = 2.81(5) мм/с, 1.87 %), Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.454(6), Δ = 0.53(4) мм/с, 40.07 %); смектит — Fe^{3+} (δ^{Fe} = 0.459(4),

Литература

1. *Глухов Ю. В., Филиппов В. Н., Макеев Б. А. и др.* Первая находка платины в базальных среднеюрских осадках в районе Бездубово (Республика Коми) // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2003. № 33. С. 100—105 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115).

2. *Хлыбов В. В., Бушенев В. Н., Митяков С. Н.* Сысольская свита Средней Юры: распространение, минералогические особенности // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XIV Геологического съезда Республики Коми. Т. IV. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 66—67.

3. *Bensimon Y., Deroide B., Dijoux F., Martineau M.* Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2000. V. 61. P. 1623—1632.

4. *Cook D. C.* Application of Mцssbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion // Hyperfine Interactions. 2004. V. 153. P. 61—82.

5. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 39–70.

6. *Shabani A. A. T., Rancourt D. G., Lalonde A. E.* Determination of cis and trans Fe^{2+} populations in $2M_1$ muscovite by Mossbauer spectroscopy // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 117—129.

7. *Sherman D. M., Vergo N.* Optical (diffuse reflectance) and Mossbauer spectroscopic study of nontronite and related Fe-bearing smectites // American Mineralogist. 1988, V. 73. P. 1346—1354.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФОГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ СОСТАВА $Hg_3S_2Hal_2$ (Hal = Cl, Br, I)

С. А. Магарилл[1], С. В. Борисов[1], Н. В. Первухина[1], В. И. Васильев[2]
[1]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
[2]Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск

Природные сульфогалогениды ртути с общей формулой $Hg_3S_2Hal_2$ (*Hal* = Cl, Br, I) — типичные, но редко встречающиеся гипергенные новообразования зон окисления ртутных месторождений. В настоящее время известны минералы кордероит α-$Hg_3S_2Cl_2$, Br-кордероит $Hg_3S_2(Cl, Br)_2$, гречищевит $Hg_3S_2(Br, Cl, I)_2$, радткеит Hg_3S_2ClI, кеншуаит γ-$Hg_3S_2Cl_2$, лаврентьевит $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$, арзакит $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$. Эти соединения имеют соотношение Hg:S:*Hal* = 3:2:2 и отличаются как существованием многочисленных полиморфных модификаций, так и наличием изоморфных замещений в анионной (галогенной) подрешетке. Основная задача настоящего исследования — объяснить причину переменного состава этих соединений и наличие в них полиморфных превращений.

Прецизионное определение кристаллического строения этих минералов до сих пор не представлялось возможным из-за плохого качества природных образцов, и структуры их исследовались с использованием синтезированных монокристальных аналогов (кордероит [1]). Была проведена серия целенаправленных синтезов соединений с заданным соотношением галогенов с последующими дифрактометрическими исследованиями полученных образцов. Таким образом были изучены строение и кристаллохимические свойства синтетических аналогов гречищевита [2] и радткеита [3].

При изучении киноварных руд из зон окисления Арзакского и Кадырэльского рудопроявлений ртути (Россия) В. И. Васильевым (1984) были обнаружены два редких минерала лаврентьевит $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$ и арзакит $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$, сосуществующие порознь и вместе, и отличающиеся изменчивостью состава по соотношению Cl : Br, входящих в структуру изоморфно. Эти изоструктурные минералы образуют одинаковые по морфологии и физическим свойствам кристаллы, но неудовлетворительное качество исследовавшихся образцов оставляло открытым вопрос об их истинной симметрии и структуре. Естественно предположить, что эти соединения — члены непрерывного изоморфного ряда $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$ — $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$ моноклинных (или триклинных) минералов и принадлежат к разным его половинам, разделенным гипотетическим минералом состава $Hg_3S_2(Cl_1,Br_1)S_2$. Минералы с изоморфной примесью брома до 50 ат. % от суммы галогенов (Cl ≥ Br) отнесены к лаврентьевитам, минералы с преобладающим количеством брома (Br > Cl) от 50 ат. % и выше к арзакитам. В природе крайние члены ряда пока не обнаружены.

При многочисленных попытках синтеза искусственного аналога лаврентьевита $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$ (Cl > Br) получены кристаллы моноклинной (I) и кубической (II) фаз. Они оказались полиморфными модификациями соединения с формулой, возможной для лаврентьевита $Hg_3S_2Cl_{1,5}Br_{0,5}$, но определение кристаллических структур этих фаз показало, что симметрия и параметры их отличаются от симметрии и параметров природного минерала, определенных из порошковых данных [4]. Подобный результат получен и при попытках синтеза искусственного аналога арзакита $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$ (Br>Cl). Получены монокристаллы и определены кристаллические структуры моноклинной (Ia) и кубической (IIa) фаз, оказавшихся полиморфными модификациями соединения с формулой $Hg_3S_2Br_{1,5}Cl_{0,5}$, однако, симметрия и параметры их также не соответствуют симметрии и параметрам, приводимым для природного арзакита [4]. Сравнение рассчитанных порошкограмм для исследованных структур с экспериментальными порошкограммами лаврентьевита и арзакита при общем соответствии расчета и эксперимента не позволяло уверенно отождествить природные образцы ни с одной из полученных фаз. Причину же различного индицирования можно объяснить несовершенством методов индицирования.

В структурах соединений $Hg_3S_2Hal_2$, как правило, осуществляется “модульный” принцип [5]. В них можно выделить близкую к кубической примитивной подрешетку анионов Hal, центрированную по объему анионом S и центрированную катионом Hg по трем граням, сходящимся в одной вершине подъячейки. Все известные структуры такого состава составлены из таких блоков-модулей, что весьма облегчает их расшифровку. Такой алгоритм построения структур теоретически дает бесконечное множество вариантов (конформаций) — островных, ленточных, слоевых и трехмерных. Все типы связности были обнаружены в структурах минералов и искусственных соединений но, конечно, не все топологически разные варианты этим исчерпаны. В итоге установлено, что в этих структурах факторами структурообразования выступают ковалентно-связанный радикал $\{Hg_3X_2\}$ и довольно регулярная (псевдокубическая) подрешетка галогенных атомов. В отличие от соединений низковалентной ртути, в которых ртуть достаточно легко переходит в Hg^{2+} с выделением Hg^0, в этих соединениях радикал $\{Hg_3X_2\}$ стабилен и сохраняется при вариации галогенной составляющей. Показано, что особенностью строения этих соединений следует считать более высокую упорядоченность анионов по сравнению с катионами, при этом плотности заполнения кристаллографических плоскостей катионами существенно ниже. Объясняется это, по-видимому,

Кристаллоструктурные данные для изученных сульфогалогенидов ртути

Соединение простр. гр. *R*	Параметры элем. ячейки (Å)	*V*(Å^3): *Z* D_{calc} (g/sm^3)	d(X-Hg), (Å) ∠XHgX ∠HgXHg (°)	Структ. тип Типы Hg-X радикалов
$Hg_3S_2Br_{1.5}Cl_{0.5}$ *C*2/*m* 0,0513	17.824 9.238 10.269 β=115.69	1523.8; 8 7.005	2.36-2.40 166.9-176.5 94.8-98.0	Искаженный β-$Hg_3S_2Cl_2$ Изолированные кубы X_8Hg_{12} (синтетический полиморф арзакита)
$Hg_3S_2Br_{1.5}Cl_{0.5}$ *Pm*3 *n* 0,038	18.248	6076.4 ; 32 7.026	2.384-2.416 162.4-176.5 95.8-98.5	β-$Hg_3S_2Cl_2$ Изолированные кубы X_8Hg_{12} (синтетический полиморф арзакита)
$Hg_3S_2Cl_{1.5}Br_{0.5}$ *C*2/*m* 0,0528	16.841 9.128 9.435 β=90.08	14506.3; 8 6.952	2.21-2.54 154.7-177.6 91.1-102.0	β-$Hg_3S_2Br_2$ Двумерные слои (синтетический полиморф лаврентьевита)
$Hg_3S_2Cl_{1.5}Br_{0.5}$ *Pm*3 *n* 0,0511	18.006	5837.8; 32 6.909	2.329-2.450 163.8-178.8 93.3-100.1	β-$Hg_3S_2Cl_2$ Изолированные кубы X_8Hg_{12} (синтетический полиморф лаврентьевита)
Hg_3S_2ClI *C*2/*m* 0.0527	16.827 9.117 13.165 β 130.17	1543.2; 8 7.130	2.240-2.474 146.1-180.0 95.4-102.9	β-$Hg_3S_2Br_2$ Синтетический аналог радткеита Двумерные слои
$Hg_3S_2Br_{1.5}Cl_{0.5}I_{0.5}$ *Pbnm*: 0,0363	13.249 13.259 8.7102	1530.1; 8 7.180	2.358-2.459 140.9-172.9 95.9-104.9	$Hg_3S_2Br_{1.5}Cl_{0.5}I_{0.5}$ Синтетический аналог гречишевита Бесконечные ступенчатые ленты

жесткими ковалентными связями между Hg и S, образующими разнообразные конфигурации при практически фиксированных длинах Hg-S. Более "свободные" анионы галогенов имеют возможность создавать большую упорядоченность, в том числе, и за счет фиксирования в частных позициях пространственных групп симметрии [5]. Относительная "свобода" галогенов в структурах данных соединений объясняет широкий изоморфизм Cl — Br — I в ряде природных сульфогалогенидов ртути и их аналогов, наличие же "шарнирных" степеней свободы в ковалентном радикале — S – Hg – S – Hg – S — обеспечивает возможность возникновения топологически различных полиморфных модификаций. В таблице приведены кристаллоструктурные данные для изученных соединений.

Анализ порошковых дифрактограмм показал, что для всех структурно изученных халькогалогенидов ртути указанного выше состава характерно наличие сильных рефлексов (или их компактных групп) от дефектной *F*-подрешетки Hg, S, *Hal* — атомов: в области $d \approx 2.60$ Е —{111}, $d \approx 2.25$ Е — {200} и $d \approx 1.60$ Е — {220}. В реальных структурах в зависимости от размера *Hal*-аниона и других причин параметры подрешетки могут варьировать от 4 до 5 Е, причем размеры ребер у данной подъячейки могут различаться в пределах до 1 Е, так что каждое характеристическое отражение будет расщеплено на 2-3 рефлекса, которые займут некоторый интервал *d* на порошковой рентгенограмме. Даже если кристаллическая структура соединения неизвестна, по параметрам элементарной ячейки, полученным при индицировании порошковой рентгенограммы, можно найти предполагаемые размеры и ориентацию псевдокубической подъячейки, и это может оказать помощь в расшифровке структуры [6].

Так, экспериментальные рентгенограммы минералов лаврентьевита и арзакита содержат все характерные (сильные) рефлексы, подтверждающие наличие галогенной подрешетки, центрированной атомами S и Hg. Однако не удалось найти варианта согласования указанных в [4] параметров решетки этих минералов с параметрами подрешетки, как это было сделано во всех других случаях, в том числе и для синтетических "аналогов" лаврентьевита и арзакита. Можно предположить, что индицирование экспериментальных рентгенограмм, которое при достаточно больших параметрах решетки и низкой симметрии представляет сложную проблему, было сделано неудовлетворительно. Об этом можно судить и по удельному объему *V*, который для лаврентьевита и арзакита (по [4]) выпадает из общего ряда — он существенно меньше ожидаемого для соединений с Br [6].

Широкое распространение в структурах конечного числа характерных атомных подрешеток может представить исследователю дополнительную полезную информацию при анализе порошкограмм веществ с неизвестным кристаллическим строением о возможной модели структуры. Присутствие в соответствующем интервале d_{hkl} одного-двух характерных рефлексов подрешетки подразумевает наличие остальных. Так, в частности, были исправлены и дополнены результаты индицирования ряда экспериментальных порошковых рентгенограмм для минералов гречищевита и радткеита [6]. Таким образом, априорное знание типовых катионных и анионных подрешеток в определенных классах соединений может предоставить полезную информацию при анализе порошкограмм веществ с неизвестной кристаллической

структурой. Существует возможность анализа сложных структур “по частям”, путем идентификации ее отдельных компонентов, выделенных на порошковых рентгенограммах.

Поддержано РФФИ, грант №04-05-64058.

Литература

1. *Aurivillius K.* // Arkiv Kemi.1967, 26, № 42, 497—505.

2. *Pervukhina N. V. et al.* // Canad. Mineralog. 2003, V. 41, Part 6, 445—1453.

3. *N. V. Pervukhina N. V. et al.* // Canad. Mineralog. 2004, V. 42, 87—94.

4. *Vasil’ev V. I. et al.* // . Sov. Geol. Geophys. 1984, 25, № 7, 49—56.

5. *Borisov S. V. et al.* // J. Struct. Chem., 2001, 42, 429—435.

6. *Борисов С. В. и др.* // ЖСХ, 2006 (в печати).

НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

В. П. Макаров

Российский государственный геолого-разведочный университет, Москва

Выяснение условий кристаллизации породообразующих минералов позволяет уточнить условия формирования и историю развития магмы, а вместе с этим и условий образования большой группы прямо или косвенно связанных с ней полезных ископаемых. Проведены определения $T_{обр}$ минералов с использованием новых методик [1, 2]

Установлены последовательности выделения минералов и для магматитов она описывается рядом А, метаморфитов — рядом (Б).

(КВ, БИ) > (МТ, ИЛ) > $АЛ_1$> МУ > $АЛ_2$ > ГР(?), (А)

(КВ, БИ) > (МТ, ИЛ) > $ПЛ_{40}$ > МУ > ГР(?), (Б)

Намечаются выводы: равенство или близость $T_{обр}$ одних и тех же силикатных минералов; различие $T_{обр}$ их в метаморфитах; положения минералов в обоих рядах близки друг другу; силикаты выделяются совместно с водой согласно схеме кристаллизации их из расплавов или растворов (≡Si-O-Si≡) + H_2O <==> 2(-Si-OH)$^-$ (Анфилогов и др., 1985; Хитаров и др., 1969); на формирование изотопного состава водорода в водосодержащих минералах влияет диффузия молекулы $HD^{16}O$; рудные минералы изотопно равновесны рутилу (?) в результате образования, например, по схеме $6FeTiO_3 + O_2 \leftrightarrow 2Fe_3O_4 + 6TiO_2$.

Изучен изотопный состав О плагиоклазов и пироксенов габбро, мафитов (Kyser et al, 1978; Муравьева, др., 1989) и метеоритов разных типов (Маракушев и др.1988; Taylor et al, 1965; Onuma et al, 1972; Clayton et al, 1983). На диаграммах (см. рис. 1) величины $\delta^{18}O$ в этих объектах ложатся на прямые- изотермы в 1250 °С, которое наиболее соответствует гипотезе равновесия минералов с CO_2.

На распределение изотопов О в минералах метеоритов оказывает влияние диффузии CO_2 с глубиной фракционирования N_d= 0.40—0.19.

Изучение последовательности выделения минералов из кислых расплавов восходит еще к Розенбушу (1898 г.), Лагорио (1887 г.) и пр. Их обобщает реакционный ряд Боуэна: наиболее ранними являются второстепенные и акцессорные минералы; далее выделяются оливин, биотит, известково- щелочные полевые шпаты и, наконец, последним выделяется КВ. А. Н. Заварицкий (1961 г.) выводит свою последовательность выделения минералов.

В дальнейшем проведены определения $T_{обр}$ минералов на основе анализов РВ и ГЖВ в них (Бакуменко и др., 1974; Томиленко и др., 1983, Соболев, Костюк, 1975; и др.). Нами на основе применения новых типов изотопных геотермометров [1, 2] определены $T_{обр}$ широкого круга минералов кислых магматитов и метаморфитов, находящиеся в согласии с данными по РВ. Эти данные позволяют пересмотреть устоявшиеся представления о $T_{обр}$ минералов в породах и сделать некоторые обобщения.

1. Выделение кварца (КВ) в при кристаллизации гранитного расплава не соответствует общепринятому в петрологической литературе: КВ вместе с биотитом (БИ) является наиболее ранним минералом.

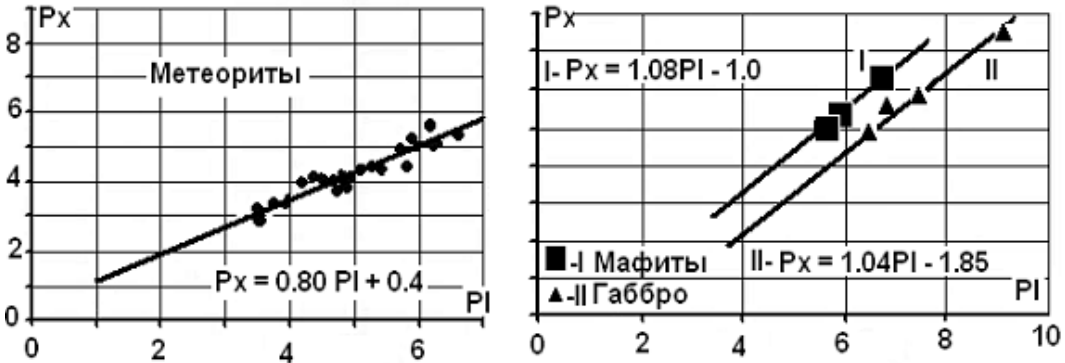


Рис. 1. Распределение изотопов кислорода между плагиоклазом и клинопироксеном.

На рисунках Px= δO(Px), Ol= δO(Ol), Pl= δO(Pl)

2. Порядок выделения минералов в магматитах соответствует таковому в метаморфитах, для которых расплавление не наблюдается. Это позволяет предположить, что если для БИ и КВ еще можно принять расплавную природу, то выделение других минералов отражает их смену при развитии процессов после магматического (метасоматического) преобразования.

3. Считают, что при региональном метаморфизме гранат (ГР) образуется при высоких Т и Р, его присутствие является даже критерием оценки ступени метаморфизма. Полученные данные показывают, что во всех случаях независимо от степени метаморфизма — это минерал средних температур. Анализ литературы показывает, что в ряде случаев по данным анализа ГЖВ его температура также не превышает 350—400 °С, а высокие Т и Р возникают в результате некоторых произвольных допущений.

4. В основных и ультраосновных породах в формировании изотопного состава О минералов участвует CO_2. Возможно, CO_2 образует с катионами соединения типа $Si(CO_3)_4^{-4}$; реакция описывается уравнением $2Mg^{+2} + Si(CO_3)_4^{-4} = (?) = Mg_2SiO_4 + 4CO_2$. Здесь CO_2 играет роль транспорта при переносе катионов в расплавах. В этом случае роль CO_2 аналогична роли воды в кислых расплавах.

Литература

1. *Макаров В. П.* Способ определения глубины диффузионного фракционирования изотопов элементов природных соединений. Авт. свид. 1260906 // Бюлл. изоб. откр. 1986. № 36. С. 197.

2. *Макаров В. П.* Способ определения температуры образования природных соединений. Авт. св. 1312504. // Бюлл. изобр. откр. 1987. № 19. С. 192.

КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ: ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ

А. К. Мартусевич
Кировская государственная медицинская академия, Киров

В литературе преимущественно технического и геолого-минералогического профиля длительное время обсуждается вопрос о кристаллогенезе моно- и олигокомпонентных растворов как сущности минералообразования [3, 5]. Менее подробно исследована кристаллизация сложных поликомпонентных систем, к которым относятся биологические жидкости (БЖ) организма человека и животных. Их история научного исследования насчитывает несколько больше 30 лет [1, 2, 4]. При этом важно, что большинством исследователей основным критерием оценки результатов кристаллогенеза признается качественный анализ на основе фотографирования и последующего сравнительного сличения [4]. Однако объективизирующим моментом в описании и интерпретации фаций БЖ является количественный подход [1].

В связи с этим, целью нашего исследования служил поиск новых качественно-количественных методов, позволяющих оценить “поведение” сложной поликомпонентной системы (БЖ) варьирующего состава, зависящего от функционального состояния организма.

Для достижения поставленной цели был применен комплекс кристаллографических методов, включающий классическую кристаллоскопию (изучение непосредственной кристаллизации БЖ), дифференциальную тезиграфию (рассмотрение влияния БЖ на кристаллообразование различных по химическому составу и физическим свойствам базисных тест-веществ), а также хромокристаллоскопию (введение в дегидартирующуюся БЖ красителей) [2].

Материалом исследования служили БЖ организма здорового и больного человека (сыворотка крови, слюна, моча, желудочная слизь, разведенный копрофильтрат, пот, слезная и внутриглазная жидкость и т. д.) и животных (сыворотка крови, моча, разведенный копрофильтрат и т. д.). Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием Microsoft Excel 2003, SPSS 11.0, Primer of biostatistics 4.03.

На основании анализа многочисленных образцов БЖ был построен алгоритм изучения тезиграфической и кристаллоскопической картины. Так, исследование кристаллоскопической фации (свободное кристаллообразование БЖ) включает оценку количественных параметров путем морфометрического анализа (рассмотрение количественного представительства кристаллических и аморфных структур по специализированной идентификационной таблице). Качественную сторону кристаллогенеза биосред предлагается производить с помощью ряда дополнительных критериев (равномерность распределения элементов, выраженность ячеистости и краевой зоны, степень деструкции структур и т. д.).

Тезиграфическую фацию с количественных позиций рекомендуется оценивать по основному тезиграфическому коэффициенту Q, рассчитываемому как соотношение между “концентрацией” кристаллов в 1 поле зрения в образце-смеси БЖ и тест-вещества в сравнении с микропрепаратов чистого базисного ве-

щества (контроль). Качественное описание микропрепаратов осуществляется путем выявления ряда полуколичественных показателей (степень правильности конфигурации основных и дополнительных структур, выраженность ячеистости и деструктивных процессов, сравнительный диаметр поясов кристаллизации и т. д.). Полученные количественные данные могут быть интергированы в производные коэффициенты либо трансформированы в битовую систему по оригинальной схеме.

В любом из вышеописанных вариантов для каждого функционального состояния формируется тезиокристаллоскопический "паттерн", применяемый в дальнейшем с диагностической целью либо для динамического мониторинга.

Подобная система изучения кристаллообразовательных свойств и инициаторного потенциала способствуют количественной оценке структуры и особенностей БЖ, визуализируемых кристаллографически, что имеет теоретическое (расшифровка функциональных взаимосвязей и патологических систем) и практическое значение (скрининг различных физиологических и патологических состояний, динамический мониторинг функционального статуса и специфическое выявление адаптационных возможностей организма) в биологии и медицине.

Литература

1. *Залеский М. Г.* Клинико-лабораторная информативность исследования процесса структуризации капель мочи и других биологических жидкостей. Автореф. … дисс. канд. биол. наук. Санкт-Петербург, 2006. 18 с.

2. *Камакин Н. Ф., Мартусевич А. К.* Тезиокристаллоскопическое исследование биологических субстратов. Метод. рекоменд. Киров: Типография КЯГМА, 2005. 34 с.

3. *Ракин В. И., Каткова В. И.* Неравновесный синтез оксалатов и фосфатов кальция. Образование и транформация кристаллических фаз. Сыктывкар: Геопринт, 2005. 36 с.

4. *Шабалин В. Н., Шатохина С. Н.* Морфология биологических жидкостей организма человека. М.: Хризопраз, 2001. 302 с.

5. *Юшкин Н. П.* Наноминералогия. Ультра- и мелкодисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. 623 с.

СОВРЕМЕННЫЙ ОПТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин, Н. Н. Кривощеков
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Использование оптико-геометрического метода в минералогии исторически связано с Институтом прикладной минералогии (ныне ВИМС) и именем А. А. Глаголева. Становление метода происходило в стенах ВИМСа, здесь же были осуществлены разработки по автоматизации этого метода. В 1967 году при участии профессора А. А. Глаголева был создан прибор "АМА-1-Контраст", который по существу был первым отечественным прибором, позволяющим проводить количественный минералогический анализ за определенное машинное время. Позже ВИМСом совместно с ЛОМО были созданы малые серии микроскопных интеграционных устройств типа МИУ, диагностика минералов в них осуществлялась визуально в проходящем или отраженном свете.

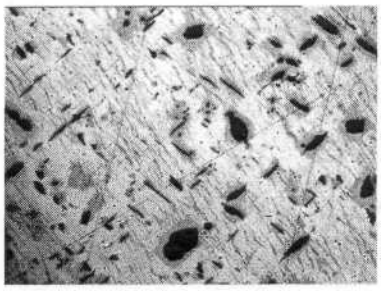
Полную автоматизацию оптико-геометрического метода обеспечивали зарубежные системы анализа изображений. Наиболее эффективной системой анализа изображений для решения прикладных минералогических задач долгое время являлся прибор телевизионного типа "Маджискан" (Англия).

В настоящее время, благодаря использованию высокоразрешающих оптических микроскопов, совмещенных с автоматическими системами анализа изображений, возможности традиционного оптико-геометрического анализа в значительной степени расширились. Сегодня в процессе анализа возможно селективное выделение минералов (фаз) с последующим измерением и математической обработкой их геометрических параметров (длина, ширина, площадь, периметр и пр.). Это позволяет осуществлять количественный морфоструктурный анализ, включающий определение фазового и гранулярного составов руд и пород, устанавливать морфометрические характеристики слагающих их минеральных и (или) техногенных фаз, что способствует широкому применению этого метода для решения прикладных минералогических задач.

Современный оптико-геометрический анализ (автоматический анализ изображений) успешно используется для экспрессной технологической оценки сырья, т. к. текстурно-структурные особенности руд и пород являются не только наиболее информативной генетической характеристикой, отражающей условия и последовательность минералообразования, но и главным фактором, влияющим на технологические свойства минерального сырья. Гранулярный состав руд и морфометрические характеристики слагающих их минералов в значительной степени определяет количество стадий и крупность дробления руды или породы, возможность получения отвальных хвостов и эффективность раскрытия рудообразующих минералов, т.е. глубину обогащения.

В титаномагнетитовых рудах Куранахского месторождения (Амурская область) главным рудным ми-

нералом является титаномагнетит, образующий весьма сложные срастания, как с ильменитом, так и с породообразующими минералами, о чем свидетельствует высокая степень изрезанности (более 4.3) зерен минерала. Для титаномагнетита типичны структуры распада твердого раствора, вследствие чего образовались тонкие пластинки ильменита, а также выделения ульвошпинели и шпинели (рисунок). Массовая доля шпинелидов в титаномагнетите, по данным оптико-геометрического анализа, составляет порядка 26 %, на долю ульвошпинели приходится 20.67 %. Зерна ульвошпинели имеют достаточно высокую степень изрезанности (3.65) и удлинение выше среднего (2.05). Основная масса зерен шпинели имеет большее удлинение (2.59), изрезанность зерен шпинели 2.19. Морфометрические параметры зерен шпинелидов свидетельствуют о достаточно прочном срастании их с титаномагнетитом, что указывает на невозможность избавиться от них в процессе механического обогащения. Поэтому магнитная сепарация позволяет получить только коллективный титаномагнетит-ильменитовый концентрат.



Выделения шпинели (черное) и ульвошпинели (темно-серое) в магнетите. Аншлиф. Увел. ×400

В области экологической минералогии автоматический анализ изображений успешно используется для определения морфометрических характеристик и гранулярного состава, например асбеста в почвах, воздушных аэрозолях (воздухе), пыле и т.д., что имеет принципиальное значение при решении природоохранных вопросов, связанных, прежде всего, со здоровьем человека.

Перспективность оптико-геометрического метода с использованием современных автоматических анализаторов изображения в практике лабораторных исследований, в первую очередь, в области технологической минералогии и материаловедения очевидна. Получаемые с помощью автоматических систем изображения сведения в таком объеме и столь быстро, что практически недоступно другим методам, позволяют решать прикладные задачи. В том числе способствуют повышению эффективности технологических процессов, обеспечивая оптимизацию рудоподготовительных и последующих передельных операций, и достоверной оценке экологических последствий освоения месторождений. Важно также, что эта информация может быть получена экспрессно, даже в интерактивном режиме, что открывает путь к прямому минералогическому контролю технологических процессов с возможностью оперативно вносить в них необходимые коррективы.

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ОСАДКАХ ОХОТСКОГО МОРЯ

Н. А. Пальчик[1], Э. П. Солотчина[1], Е. Л. Гольдберг[2], С. А. Горбаренко[3]
[1]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
[2]Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
[3]Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток

Актуальным направлением современных научных исследований во всем мире является создание глобальных и региональных моделей эволюции климата и природной среды. Проблема понимания механизмов, управляющих глобальными изменениями климата, в том числе на тысячелетней шкале, является одной из важнейших научных и экономических проблем современности. Окраинные высокоширотные дальневосточные моря с высокой скоростью седиментации и сезонным ледовым покровом очень чувствительны к изменениям климата. Важной частью комплексного подхода к реконструкциям быстрых изменений палеосреды и климата в северо-восточной Азии является изучение терригенной части осадков Охотского моря, главным образом ассоциаций глинистых минералов — их состава, структурных и кристаллохимических параметров, определяемых, в первую очередь, условиями выветривания пород водосбора в межледниковые и ледниковые эпохи.

Объектом изучения послужил керновый материал, вскрытый колонкой LV 28-40-5 в рейсе НИС “Академик М. А. Лаврентьев” при выполнении российско-германского проекта КОМЕКС, которая была отобрана в центральной части Охотского моря, вблизи острова Сахалин с глубины 1312 м; координаты станции — 51°20,045 северной широты, 147°10,613 восточной долготы. Длина колонки составляет 805 см. По литологическим данным [1, 2] верхние 180 см сложены диатомовыми илами, ин-

тервал 180—220 см представлен глинистым алевритовым слабодиатомовым илом с примесью частиц мелкопесчаной размерности (раковины фораминифер), интервал 220—805 см — пелитовым алевритом с примесью мелкого песка, увеличивающейся ниже 360 см. В интервале 462—464 см обнаружен слой вулканического материала, около 521 см присутствует тонкая линза вулканического пепла. Включения гальки ледового разноса обнаружены на горизонтах 350, 480, 570, 620, 700 см. Тонкие прослои и линзы частиц песчаной размерности наблюдаются повсеместно ниже 250 см. Возрастные границы выявленных морских изотопно-кислородных стадий МИС 1, 2, 3, 4 и 5а колонки LV28-40-5 приняты согласно стандартной изотопно-кислородной хроностратиграфии соответственно 11.5, 24.0, 58.96 и 73.91 тыс. лет [3]. В общей сложности изучен минеральный состав 102 образцов донных осадков колонки LV 28-40-5 с частотой опробования 5—10 см.

Отобранные образцы изучались методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Корректная идентификация, определение количественных соотношений, кристаллохимических и структурных характеристик глинистых минералов в поликомпонентных образцах осадков Охотского моря выполнены методом моделирования дифракционных профилей слоистых минералов [4], основанном на вычислении интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины [5, 6]. В работе применяются эффективные приемы анализа соответствия экспериментальных и рассчитанных профилей и процедуры оптимизации моделируемых параметров быстрыми алгоритмами методов нелинейного программирования [7]. При моделировании сумма слоистых силикатов принимается за 100 %, индивидуальный вклад каждого компонента определяется с учетом его весового фактора. Дифракционные профили неслоистых фаз описываются функцией Пирсона VII и добавляются к суммарному спектру глинистых минералов, что обеспечивает лучший фитинг профилей. Анализировались природные нефракционированные пробы, что позволило избежать различных ошибок, связанных с выделением тонких гранулометрических фракций [4]. Диспергация агрегатов глинистых частиц проводилась предварительной обработкой проб ультразвуком в течение 5 минут. Для получения преимущественно ориентированных препаратов использовался метод осаждения вещества из водной суспензии на стеклянную пластинку [8]. Оптимальная толщина препарата составила 20 mg/cm^2, что удовлетворяет условию “бесконечно толстого образца” [8, 9]. Приготовленные препараты насыщались этиленгликолем при температуре 60 °C в течение 24 часов. Для ряда образцов проведено количественное определение неслоистых минералов (кварца, плагиоклаза, карбонатов) и аморфной составляющей ($BioSiO_2$ + вулканическое стекло?) методом ИК-спектроскопии.

Показано, что содержание слоистых силикатов в осадках Охотского моря варьирует в широких пределах (от 10 % до 60 %), и ассоциация их представлена смешанослойными иллит-смектитами, слюдами, хлоритами и каолинитом как в голоцене, так и в плейстоцене. Метод моделирования позволил раскрыть важные особенности слоистых фаз. Выявлено, что в структуре смешанослойных иллит-смектитов меняется соотношение концентраций иллитовых и смектитовых слоев от 20/80 до 70/30, соответственно, и порядок их чередования. Установлено, что основную палеоклиматическую нагрузку в ансамбле глинистых минералов несут смешанослойный иллит-смектит и иллит. Наиболее ярким климатическим сигналом в минералогической летописи является концентрация смектитовых слоев в иллит-смектите, увеличение которой соответствует потеплению и увлажнению климата и наоборот. Этот показатель надежно фиксирует не только продолжительные, но и кратковременные климатические события. Высокое содержание смектитовых слоев в иллит-смектите (около 70 %) обнаружено нами в голоценовых осадках МИС. Инверсия “холод/тепло” запечатлена также в поведении высокодисперсного иллита, концентрация которого в изученных образцах меняется в очень широком диапазоне: от нуля глинистой компоненты на интервале МИС 4, до 58 % на интервале МИС 1. Между содержанием иллит-смектита с одной стороны и количеством смектитовых слоев и иллита существуют противофазные отношения: синхронно с количеством смектитовых слоев в иллит-смектите растет содержание иллита, достигая максимума в голоцене, когда концентрация иллит-смектита минимальна, а смектитовых слоев в нем наибольшая (~70 %). Эта тенденция предполагает, что при интенсивном химическом выветривании иллит-смектит частично преобразуется в иллит. Известно [10], что процесс иллитизации происходит быстрее, если смектитовые слои в иллит-смектите более избыточны (>42 %). Среди факторов, благоприятствующих вхождению калия в смектитовые слои, — увеличение температуры, его концентрации в растворе и pH. Катионы калия способны необратимо фиксироваться в смектитовых межслоях уже при температуре 25 °C и одним из механизмов фиксации в поверхностных условиях является повторение природного цикла ‘смачивание-высушивание’.

Таким образом, детальные исследования минерального состава глинистой компоненты голоцен-плейстоценовых осадков Охотского моря (керн LV 28-40-5) методом моделирования рентгеновских дифракционных профилей позволили установить его четкую взаимосвязь с изменениями палеоклимата. Несмотря на резкие изменения климатических условий в водосборном бассейне на протяжении плейстоцена-голоцена в донных осадках Охотского моря непрерывно отлагались продукты разрушения выветрелых коренных пород, в которых пропорция измененных и устойчивых минеральных компонентов варьирует в довольно узком диапазоне

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 06-05-64680а.

Литература

1. *Горбаренко С. А.. Деркачев А. Н., Астахов А. С. и др.* Литостратиграфия и тефрахронология верхнечетвертичных осадков Охотского моря // Тихоокеанская геология, 2000, т. 19 (2), с. 58—72.

2. *Gorbarenko, S. A., Nurnberg, D., Derkachev, A. N. et al.* Magnetostratigraphy and tephrochronology of the upper Quaternary sediments in the Okhotsk sea: implication of terrigenous, volcanogenic and biogenic matter supply // Marine Geology, 2002, v. 183, p. 107—129.

3. *Martinson D. G., Pisias N. G., Hays J. D. et al.* Age dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy // Quatern. Res., 1987, v. 27, № 1, p. 1—29.

4. *Solotchina, E. P., Prokopenko, A. A., Vasilevsky, A. N. et al.* Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // Clay minerals, 2002, v. 37, p. 105—119.

5. *MacEwan, D. M. C.* Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. II: The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification // Kolloid. Zeitschrift, 1958, v. 156, p. 61—67.

6. *Reynolds, R. C.* Interstratified clay minerals // Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification (Brindley G.W. and Brown G., editors), London, Mineralogical Society, 1980, p. 249—303.

7. *Гилл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация, 1985, М., Мир, 509 с.

8. *Moore, D. M., Reynolds, R. C., Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford New York, Oxford University press, 1997, 2 Ed., 373 pp.

9. *Reynolds, R. C., Jr.* The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates // Clays and clay Minerals, 1986, v. 34, № 4, p. 359—367.

10. *Bethke C. M., Altaner S. P.* Layer-by-layer mechanism of smectite illitisation and application to a new rare law // Clays and Clay Minerals, 1986, v. 34, p. 136—145.

ПРИРОДА ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ТРИБООБРАБОТАННЫХ АМФИБОЛОВ

В. П. Иваницкий[1], Б. К. Пасальский[2], А. Н. Пономаренко[1]
[1]Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, Украина
[2]Киевский национальный торгово-экономический университет, Киев, Украина

Механическая энергия проявляется в земной коре в разнообразных формах и является важным источником возбуждения геохимических процессов и синтеза органического вещества. Трибохимические реакции существенно интенсифицируют процессы геохимического разложения и преобразования минералов, массопереноса и генезиса месторождений полезных ископаемых.

Цель работы — исследование влияния трибообработки на процессы термостимулированного выделения газов из матрицы распространенных в природе Fe- и OH-содержащих кальциевых амфиболов и определение природы этих газов. Объект исследования — магнезиальная роговая обманка. Механическая обработка амфибола проведена в механической ступке СМБМ. Анализ летучих компонентов выполнен с помощью газовой хроматографии. Условия проведения газового анализа: газ носитель — гелий; твердый наполнитель — молекулярное сито СаА; температура колонки — 25 °С; температура нагрева образцов — 800 °С; время выдержки — 30 мин. Результаты анализа приведены в таблице. Видно, что трибообработка амфибола в течение 3 ч 15 мин сопровождается уменьшением выхода H_2 при одновременном увеличении его для CH_4 и CO. В соответствии с существующими представлениями, выделение H_2 при нагревании амфиболов может быть обусловлено: 1) участием структурных гидроксилов в окислении Fe^{2+}; 2) раскрытием включений газа, захваченного минералом в процессе кристаллизации.

В соответствии с первой точкой зрения, выделение H_2 осуществляется по схеме: $2Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2O^{2-}$. Реализация данной схемы при трибообработке амфибола допустима, если исходить из данных, что при трении твердого тела в областях 10^{-1}—10 мк за время 10^{-3}—10^{-4} с могут возникать температуры порядка 1000 °С [1]. Появление температурных пиков порядка 1000 °С возможно также при механических соударениях. Контрольные определения методами ЯГР- и ИК-спектроскопии концентрации разновалентных катионов железа и состояния валентных колебаний OH-групп подтверждают реализуемость вышеприведенной схемы. Наблюдаемое при этом увеличение выходов CH_4 и CO может быть объяснено: 1) уменьшением энергии активации процесса раскрытия включений флюидов в результате уменьшения

Выделение H_2, CH_4 и CO при нагревании амфибола в процессе трибообработки

Газ	Время трибообработки, час и мин				
	0	3 ч 15 мин	5 час 45 мин	9 час 25 мин	12 час
H_2, дм^3/ г	1.32	0.68	0.80	1.12	1.22
CH_4, дм^3/ г	0.10	0.37	0.26	0.10	0.06
CO, дм^3/ г	0.10	0.52	0.52	0.50	0.66

объема частичек; 2) термодеструкцией газосодержащих соединений, сорбированных диспергируемым минералом и служащих источниками выделяющихся газов. Осуществимость второго предположения базируется на экспериментально установленных фактах, что при дроблении минералов на воздухе в присутствии углеводород- и водородсодержащих соединений на его поверхности синтезируются газоподобные углеводороды и твердое органическое вещество, которые при нагревании измельченных фракций в инертной среде или вакууме разлагаются с выделением H_2, CH_4, CO, CO_2 и др. Нами методом ИКС зафиксировано образование устойчивого комплекса CO_3OH той же природы. Главная роль в образовании углеводородов, предположительно, принадлежит химически активным центрам адсорбции, сформированным на разорванных связях свежеобразованной поверхности, таким как –Si–O–Si– , –Si– . Вклад в суммарный объем выделения H_2 составляющей, связанной с сорбированным веществом, малозначим по сравнению с составляющей, связанной с дегидроксилацией структуры, и противоположно направлен ей. Роль процессов сорбции в формировании уровней выделения газов меняется в зависимости от времени обработки. Это связано с трансформацией структуры амфибола, развитием дефектности, с избирательной реакционной способностью поверхностно активных центров к взаимодействию с газовой фазой. Суммарные уровни выделения летучих зависят от кристаллохимических особенностей структуры, вида образуемых углеводородов и органического вещества и их концентраций. Падение объемов выделения метана при больших временах механоактивации может быть объяснено возможностью его расходования на восстановление железа. Эффект восстановления железа зафиксирован методом ЯГР после обработки минерала на протяжении 9 час 25 мин и 12 час. Метан и продукты его механохимической деструкции (в том числе H_2 и CO) — активные восстановители оксидов железа на разных стадиях термических процессов. Увеличение объема выхода H_2 и CO на конечных стадиях трибообработки обязано продуктам распада метана, не вовлеченным в восстановительный процесс. Представлены схемы восстановления железа с участием метана и продуктов его распада.

Литература

1. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.

ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

А. П. Петраков
Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

Открытые в 1895 году В. К. Рентгеном Х-лучи занимают особое место в методах исследований минералов. Высокая проникающая способность, многообразие механизмов взаимодействия с веществом и простота экспериментального оборудования привели к широкому использованию рентгеновских лучей в минералогии. За прошедшее более чем столетие после открытия рентгеновских лучей, казалось бы, все возможности их использования исчерпаны. Однако в последнее десятилетие получило развитие целый ряд рентгеновских методов [1]. Среди которых, наиболее востребованным в минералогии является прецизионный рентгеноструктурный анализ.

Дифракция рентгеновских лучей кристаллами открытая в 1912 г. М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом, долгое время использовалась только для установления химического состава кристалла и координат атомов в его элементарной ячейке. Эта информация, извлекаемая из рассеяния рентгеновского излучения кристаллом, далеко не полная. Рентгеновские лучи в основном рассеиваются электронами, поэтому в дифракционной картине должно присутствовать трехмерное распределение электронной плотности (ЭП). Эта характеристика очень важна. Она определяет все свойства основного электронного состояния атомов, молекул и кристаллов. По ЭП можно установить кристаллическое поле и химическую связь в минерале.

К оборудованию, с помощью которого можно получить распределение ЭП предъявляются высокие требования. Эффекты химической связи настолько слабо влияют на рассеяние рентгеновских лучей, что зафиксировать их можно только с помощью приборов позволяющих регистрировать интенсивность отражений с точностью не ниже 1 %.

Извлечение структурной информации из углового распределения дифрагированной интенсивности представляет собой решение обратной задачи. Для решения ее необходимо сформулировать прямую задачу. С этой целью выбирается структурная модель кристалла и связывается измеренная ЭП с параметрами атомного смещения. В приближении Борна-Оппенгеймера движение электронов и ядер разделяют, а кристалл представляют в виде суперпозиции несферических атомных фрагментов, колеблющихся как целое относительно точек равновесия ядер [2]. Движение атомов приводит к возникновению неупругого рассеяния, без учета которого невозможно точно определить как положение атомов, так и параметры смещения.

Упругая (брэгговская) интенсивность рассеяния имеет резкие максимумы в точках $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$, где **q** — вектор рассеяния, **H** — вектор обратной решетки. Неупругое рассеяние распределено вблизи брэгговского максимума. Неопределенность в теоретических расчетах интенсивности составляет 0.1 %, что значительно меньше экспериментальной ошибки.

Для высокой статистической точности измерений интенсивности применяют автоматический четырехкружный дифрактометр, схема гониометра которого, приведена на рисунке. Три оси вращения образца позволяют поочередно выводить все возможные дифракционные отражения в экваториальную плоскость и измерять угловое распределение интенсивности вблизи максимумов в интервале 1÷2°. Сканирование проводят в шаговом режиме. Приходится измерять десятки тысяч отражений, что может занять несколько недель. Существенно сократить время измерений можно применением координатного детектора.

Четырехкружный рентгеновский дифрактометр используется при исследовании структуры практически всех новых выращенных монокристаллических соединений. Среди возможностей прибора можно выделить следующие: работа с приставкой в виде алмазной наковальни, регистрация ионной подвижности, определение связи между кристаллической структурой и магнитными свойствами.

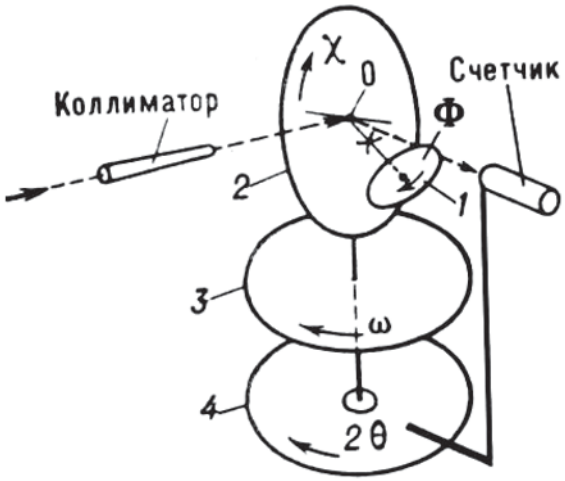


Схема гониометра четырехкружного рентгеновского дифрактометра.

О — образец, 1 — поворот кристалла вокруг оси гониометрической головки на угол Ф, 2 — поворот оси гониометрической головки на угол χ, 3 — поворот плоскости в которой находятся оси гониометрической головки и гониометра на угол ω, 4 — поворот счетчика на угол 2θ

Литература

1. *Пущаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. М.: ЗАО "Геоинформатик", 2000. 292 с.

2. *Цирельсон В. Г.* Прецизионный рентгеноструктурный анализ кристаллов // СОЖ, 2000. Т. 6, № 6. С. 98—104.

MICRO-NANOSCALE INCLUSIONS IN CARBONADOS AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCE

Vitaly A. Petrovsky[1], Valery I. Silaev[1], Alexander E. Suharev[1], Maximiliano Martins[2], Joachim Karfunkel[2], Richard Wirth[3]

[1]Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

[2]Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

[3]Geo Forschungs Zentrum, Potsdam, Germany

The urgency of researches of micropolycrystalline diamonds is defined by that, as now not only the opposite opinions on genesis carbonados are kept in all acuteness, but sometimes in general filogenetic identity and genetic affinity with monocrystalline diamonds calls into question. The object of our researches is carbonados from recent and neogene-quaternary alluvial placers of three basic diamond territories of Brazil: Macaubas River Basin, National Natural Park of Chapada-Diamantina, areas of Garsas and Diamantina [1—4].

Geological position. In the regional plan the most part of placer diamond of Brazil settles either down or on shields (Brazilian and San Francisco) near to their shields with folded belts, or in general, within the limits of folded belts. East Brazilian alluvial placers are also spatially, genetically coordinated to outputs of middle proterozoic diamond conglomerates (Bahia state) and late proterozoic metaterrigenous thicknesses of glacial origins (Minas Gerais state), which in the Brazil can be considered only as intermediate diamond collectors. Central Brazilian diamond placers (Mato Grosso state) are presumably associated with cretaceous kimberlites.

Morphology, internal structure and general properties of carbonados. Micropolycrystalline diamonds studied consist of massive bodies with a smooth as if polished surface, widely varying by form, size (from the first mm up to several cm) and color (from black up to bright or dark grey, sometimes with brownish or greenish shades. Prominent feature of these bodies, are numerous pores and cavities filled with xenomineral impurities. The most data on determination of carbon isotopic structure of objects studied are stacked in the range from –21.1…–27.6 ‰. The electronic microscope shows carbonados are combined by a dense unit of subisometric individuals of

crystallomorphic and granulomorphic habits. Diamond crystals represent table-cut octahedrons, as a rule, in the size from 1-3 microns. On such many individuals surfaces of dissolution with a step relief are observed. Except of faceted forms examined, here sheath-shaped skeletal crystals of octahedral habits are also established. Individual threadlike forms (whiskers) in length from 10-15, by thickness — 0.2-0.5 microns are occasionally observed. Granulomorphic individuals of diamond on the average differ by the order in a large size, varying in the range from 10-30 microns. On their surface pyramidal pits etchings of 100-200 nanometers are frequently registered. Polymorphous modifications-lonsdaleite and two non-

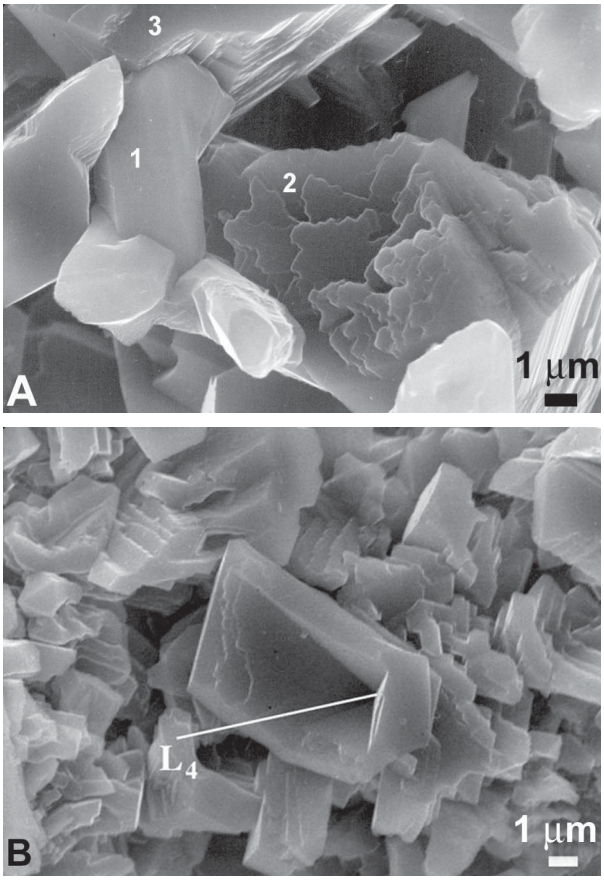


Fig. 1. Electron-microscopic images of inclusions in carbonados (the REM-image in a mode secondary electrons) [1]. A — relationship of crystals of rutile (1), graphite (2) and diamond (3) in carbonados (sample MGC2); B — sheath a microcrystal of diamond in carbonados (sample MtGrC0)

diamond allotropic modifications of carbon-α- carbine and graphite as impurities to diamond were registered in the carbonados.

Structural defects. By ESR data, a photo and X-ray luminescence polycrystalline diamonds are characterized by the same systems of structural defects, as the monocrystalline. Their difference is that in carbonados growth defects of P1 and T1sharply prevail, adequate to the lowest degree of aggregation impurity ions of nitrogen and vacancies of carbon. Our data doesn't prove the conclusions on discretion of monocrystalline diamonds and carbonados according to isotopic composition. We relate this with existence of isotopic non-heterogeneity in the mantel.

Fluid inclusions. Gas-fluid phase of carbonado and associated minerals were studied with pyrochromatograph technique using chromatograph, equipped by pyrolytic add-on device. Gas composition was determined in the mode of two-stage (20—500 and 500—1000 °C) and multi-step (20-300 and further at 100 °C) heating. In pyrolyzate carbonados obtained as a result of multistage heating, are found out (in sequence of reduction of the contents) $H_2O, CO, CO_2, N_2, H_2, CH_4, C_4, C_3, C_2$. During heating the structure allocated from carbonados of gases changes from CO_2-water up to CO_2-H_2O-wastegaseous. The maximum of gas evolution falls in the range from 500-700 C. By dynamics of gas evolution and structure of fluids the diamonds sharply differ not only from products of intracrust mineral-forming-and rock-forming interaction, but from endogenous derivatives of crustal-mantle interactions (ophiolitic ultrabasits, lherzolite xenolite in alkaline basalts) as well. Impurities of hydrocarbon C_{1-4} with a sharp dominance of isobutane over n-butane registered in the composition of gas-fluid inclusions of the carbonados can suggest their organic origin. The most peculiar feature of the gas-fluid phase preserved in the carbonados is its anomalous saturation with carbon oxide. Placer associated minerals of carbonados are very different from the point of degassing nature at heating and gas-fluid inclusion composition.. Rutile is more similar to the products of crust-mantel interactions according to these properties in contrast with hematite and ilmenite that are especially identified with products of crust-, rock- and mineral formations. Thereunder we suppose that the rutile studied is not a parasteritic but paragenetic associated mineral of carbonado, this is proved by its intergrowth with diamond microcrystals inside carbonado nodules.

Xenomineral inclusions. As a result of electronic-

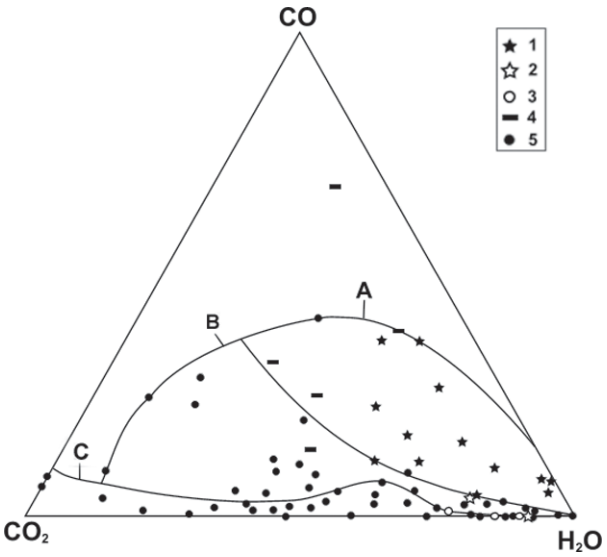


Fig. 2. Proportions between the basic gases in pyrolyzate carbonados (1), rutile (2) and the hematite (3), received during heating up to 1000 C [4]. For comparison data about structures of a fluid phase in diamonds from kimberlite pipes "Udachnaya" (4) and in minerals from magmatic and hydrothermal rocks and ores (5) are resulted. Areas: A — mantle derivatives; B — products crust-mantle interactions; C — products crust rock-, ore- and mineralformations

microscopic researches in the Brazilian polycrystalline diamonds we established more than 80 kinds of mineral inclusions including 27 native metals, 9 sulfides, 3 halides, 16 oxides, 15 oxygen salts, 12 silicates and allumosilicates. We attributed the most part of xenomineral impurities attributed to epigenetic inclusion type, among those we distinguish products of condensation of mantle-magmatic fluids (epigenetic inclusions of the first type) and exogenic mineralization, which developed during diagenesis of the diamond object on the terrestrial surface (epigenetic inclusions of the second type). We attributed syngenetic inclusions of phase-homogeneous solid solutions to those based on zircon, which prototype is possible to consider inclusion Ti-Fe-Si-Zr-Al oxides solid solutions we established earlier in the Uralian monocrystalline diamonds. Besides in carbonados with the help high allowing scanning electronic microscopy and the FIB-method (Focus ion Beam) [6] us have been revealed micro-nanoscale mineral and fluid inclusions in individuals of actually diamond

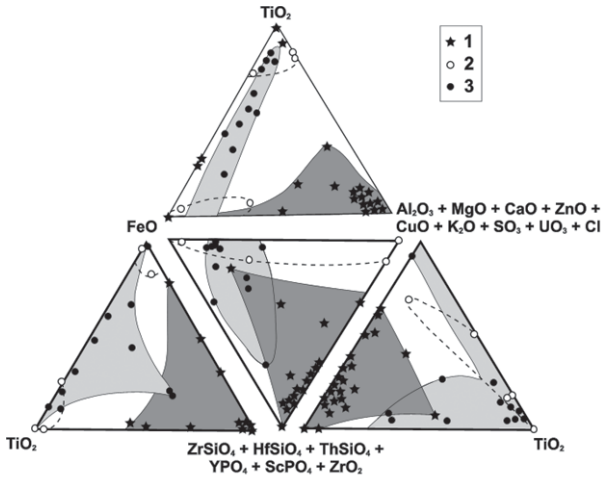


Fig. 3. Correlation on a chemical compound of inclusions of solid solutions on the basis of zircon in carbonados (1) and inclusions Ti-Fe-Si-Zr-Al oxides phases in monocrystal diamonds of Average Ural (2, 3) [3]. Under development of a tetrahedron empirically established limits of solubilities impurity minals in zircon are shown

Inclusions in diamond crystalline, revealed by authors			Too on given to S.De et al. [5]	
Objects	Types	Sizes	Types	Sizes
MtGrC5	Cerianite, rutile	300 nm	α–Fe, Ti, Si, Fe–Cr, Fe–Mn, Sn, SiC	Early μm
MtGrC4	Zircon, α–Fe (Cr)	300 nm	Ni–Pt, sylvite, calcite, smithsonite, Mg-Al silicate	< 50 нм
MGC5/2	Barite	400 nm		
CMR01	Quartz, apatite, mica, Pb–Zn, communities of liquid and gas phases of not established structure	<< 1 μm		
			Liquid inclusions of unstated structure	< 20 нм
CMR04	KCl, Al_2O_3, S, Ca-K-Fe–Ti–aluminosilicate	< 100 nm		

phase (see table):

The data received allow refusing from rough genetic opposition between polycrystalline and monocrystalline diamonds. It is possible, that these minerals represent only variations of products of uniform process mantle diamonformation.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project №05-5-64615) and the grant of the President of the Russian Federation for leading scientific schools NS-5191.2006.5

References

1. *Petrovsky V. A., Martins M., Lutoev V. P. et al.* Mineralogical and genetic features carbonados from state Minas Gerais (Brazil) // Syktyvkar mineralogical collection, 2003. Syktyvkar, 2003. P. 41—69. (in Russian)

2. *Petrovsky V. A., Karfunkel J., Martins M. et al.* Morphological and substructural structure natural carbonados // Surface. X-ray, synchroton and neutron researches. № 9. 2004. P. 73—85. (in Russian)

3. *Silaev V. I., Petrovsky V. A., Sukharev A. E., Martins M.* New contribution to mineralogy of cabonados: summary of investigation results // Geology of diamond – the present and the future. Voronezh: Publishing house of the Voronezh university, 2005. P. 695—705. (in Russian)

4. *Petrovsky V. A., Silaev V. I., Sukharev A. E. et al.* Gas-fluid inclusions in carbonados // Works of XII International conference on thermobarogeochemistry. VNIISIMS, Alexandrov, 2005. P. 32—56. (in Russian)

5. *De S., Heaney P. J., Hargraves R. B. et al.* Microstructural observations of polycrystalline diamond: a contribution to the carbonado conundrum // Earth and planetary letters, 1998. V. 164. P. 421—433.

6. *Wirth R.* Focused ion beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy // Eur. J. Mineral., 2004. V. 16. P. 863—876.

КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ПЛОТНОСТИ СТУПЕНЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА: ПОРЯДОК ЧЕРЕЗ ФЛУКТУАЦИИ

Н. Н. Пискунова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
piskunova@geo.komisc.ru

В процессе роста кристалл постоянно обменивается с окружающей средой веществом и энергией, благодаря чему сам является частью открытой и часто далекой от равновесия системы. Находящаяся вдали от равновесия система, для которой линейные феноменологические соотношения не выполняются, может проявлять очень сложное поведение, такое, как колебания концентраций, распространение волн и даже хаос. В таких условиях достигаются критические значения некоторых параметров системы, что в большинстве случаев физически обуславливает необходимость самоорганизации. Ведь все макроскопические процессы в системе должны происходить согласованно. В противном случае внутренняя структура системы нарушается, и не будет обеспечено условие, при котором отклонение полного производства энтропии от стационарного значения, в соответствии с принципом минимума производства энтропии, монотонно уменьшается [3]. Поэтому только координированное движение частиц способно обеспечить порядок в системе из огромного числа частиц. Движимая внутренними флуктуациями или другими малыми воздействиями, система покидает неустойчивое состояние и переходит к одному из многих возможных новых состояний. Эти новые состояния могут быть высокоорганизованными, их образованием объясняются многие явления, сопровождающие рост кристаллов [1]. Описанию одного из таких организованных неравновесных состояний при росте кристаллов посвящена настоящая работа.

Нами исследовалось поведение кристаллической поверхности в растворе с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ). С помощью новой методики обработки получаемых АСМ-изображений были подробно рассмотрены два примера эволюции поверхности кристаллов хлорида натрия в процессе роста из раствора [4, 5]. По эмпирическим распределениям скоростей и расстояний между ступенями были найдены средние значения тангенциальной скорости, расстояния, а также флуктуации этих параметров за каждый промежуток времени. Флуктуации нормальной скорости роста для первого эксперимента постепенно убывали на протяжении 20 минут наблюдения, не испытывая резких скачков, что говорит о близости к состоянию стационарного роста. Результаты второго эксперимента (рис. 1) оказались весьма интересными, обнаружено существенное увеличение нормальной скорости роста к концу съемки, а величина флуктуаций параметров иногда резко изменяла свое значение. Выделены три особые области, в которых происходит резкое уменьшение амплитуды (“сброс”) флуктуаций (рис. 2).

С помощью прямого преобразования Фурье было показано, что в данном эксперименте трижды происходит формирование кинематических волн плотности ступеней роста на поверхности кристалла [4]. Примечательно, что это происходит точно в те интервалы времени, в которых статистическими расчетами установлены резкие изменения флуктуаций параметров, т. е. в промежутках с 4-й по 10-ю, с 14-й по 17-ю и с 21-й по 25-ю минуты эксперимента.

В данном эксперименте обнаружено существенное увеличение нормальной скорости к концу съемки (с 0.1 до 0.5 нм/с). В то время как в первом, идентичном этому, эксперименте нормальная скорость с 0.16 нм/с уменьшается к концу съемки до 0.04 нм/с. При этом притока свежего вещества в кристаллизатор, а также испарения со свободной поверхности жидкости не было. Простые расчеты пересыщения раствора в ячейке показывают, что пересыщение в конце эксперимента гораздо ниже, чем в начале. Таким образом, уменьшение нормальной

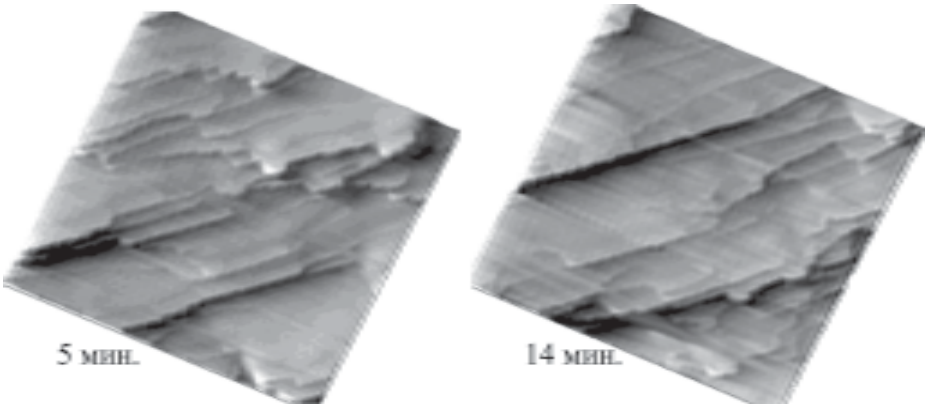


Рис. 1. Кинематические волны плотности ступеней роста на поверхности кристалла NaCl на 5-й и 14-й минуте эксперимента. Размер изображений 7×7 мкм

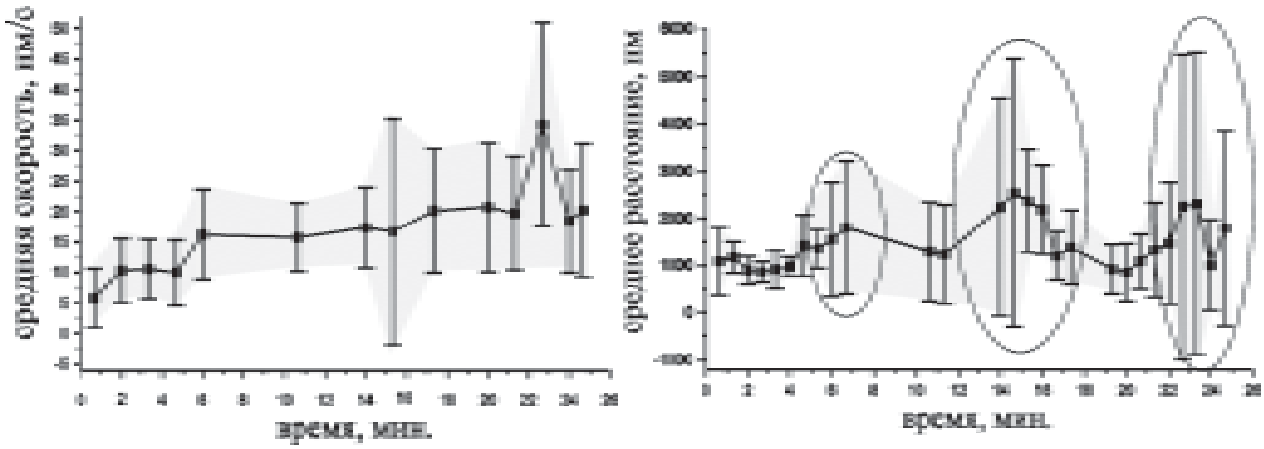


Рис. 2. Флуктуации средней тангенциальной скорости и расстояния между ступенями. Выделены временные зоны, в которых формируются кинематические волны плотности

скорости роста, как и уменьшение ее флуктуаций, не является достоверным показателем уменьшения пересыщения в кристаллообразующей среде. Видно, что при уменьшении пересыщения может происходить как увеличение скорости, так и возрастание флуктуаций.

Каким образом можно объяснить аномальное поведение одной системы, если она никак не отличается внешними условиями от других систем?

Ответ можно получить, если подойти к вопросу с точки зрения процессов самоорганизации, протекающих в неравновесных системах. В таких системах как раз и может происходить усиление флуктуаций, например, перед возникновением диссипативных структур. Главное свойство неравновесных систем проявляется в способности переходить в упорядоченное состояние в результате флуктуации — т. е. осуществлять “порядок через флуктуации” [3].

В этом отношении весьма интересен подход к теории диссипативных систем, разрабатываемый Косаревым А. В. [2], основанный на эффекте вырождения результирующего импульса всех частиц системы. Первоначальная энергия частицы, после ее взаимодействия с другой частицей диссипируется нуль-вектором, происходит процесс рассеяния направленной энергии в диссипативной среде.

Диссипативная среда с нулевым результирующим импульсом, т. е. не имеющая выраженного направления движения, проходит стадию выравнивания, в результате которой возникает структура, обладающая кооперативным движением. При упорядочении системы число микросостояний уменьшается, значит, энтропия понижается. Неравновесность состояния системы вызвана какой-либо разностью потенциалов (например, разностью химических потенциалов). Если в термодинамической системе есть разность потенциалов, то в этой системе имеется градиент потенциальной энергии, значит, в этой системе действует сила, направленная против него. Эта сила действует на систему в целом, вызывая коллективное движение элементов диссипативной системы. Возникают термодинамические потоки массы и энергии, потоки энергии Умова—Пойтинга. Осуществляется переход потенциальной энергии, запасенной в неравновесной системе, в кинетическую энергию общего переноса, имеющей результирующий импульс по направлению силы. Таков механизм организации диссипативных структур, основополагающего понятия сильно неравновесной термодинамики. Однако, не всегда при достаточном удалении от равновесия возникает кооперативное движение, т. е. кинематические волны или какие-то более сложные диссипативные структуры. Есть очень важное для диссипативных сред понятие, диссипативный порог [2]. Дело в том, что как только в системе возник кооперативный поток, обладающий результирующим импульсом, то тут же начинает действовать механизм вырождения импульса, диссипирующий кооперативное движение. Всё определяется мощностями двух прямо противоположных процессов. Если мощность возникновения кооперативных потоков больше мощности процесса диссипации кооперативной энергии, то в системе возникают потоки энергии Умова—Пойтинга, формируются диссипативные структуры [3]. Для возникновения кооперативного движения в диссипативной среде необходимо преодоление порогового соотношения:

$$\frac{dE_{коop}}{dt} = \frac{dE^{\max}_{дисс}}{dt}, \qquad (1)$$

где $E_{кооп}$ — энергия направленного кооперативного движения, переносимая результирующим импульсом и получаемая из потенциальной энергии неравновесности в единицу времени. В нашем случае ее можно оценить как максимальную энергию “накопленных” в особой зоне флуктуаций, подобно потенциальной энергии растянутой пружины (равной «–*kx*», где *x* — изменение амплитуды флуктуаций при ее увеличении). Величина $dE^{\max}_{дисс}$ — это максимальная энергия направленного кооперативного движения, которую данная система способна в единицу времени переводить в хаотическую, то есть диссипировать. В данном случае диссипированная энергия $dE^{\max}_{дисс}$ — это также «–*kx*», где *x* — величина “сброшенных” в осо-

бой зоне флуктуаций, то есть изменение амплитуды флуктуаций при ее уменьшении.

Выражение (1) обозначает, что для получения кооперативного движения необходимо, чтобы за наблюдаемый промежуток времени образовалось больше кооперативной энергии, чем её диссипировало. Левая часть выражения (1) представляет из себя мощность производства кооперативной энергии в неравновесной системе $N_{коop}(t)$; правая часть — это максимальная мощность кооперативной энергии $N^{max}_{дисс}(t)$, которую способна диссипировать данная термодинамическая система.

С этой точки зрения диссипативный порог (1) определяет направление эволюции в неравновесной диссипативной среде:

1) Состояние стабильности. При равенстве подводимого извне потока энергии и отводимой во внешнюю среду диссипированной энергии в результате кооперативного движения: $\frac{dE_{коop}}{dt} = \frac{dE^{max}_{дисс}}{dt}$, структура может существовать сколь угодно долго.

2) Область нелинейной, сильно неравновесной термодинамики. Накопленная энергия неравновесности больше диссипированной: $\frac{dE_{коop}}{dt} \rangle \frac{dE^{max}_{дисс}}{dt}$ (как в двух первых временных зонах). Здесь возможны два случая: во-первых, весь избыток направленной энергии, получаемый сверх необходимого для функционирования самой структуры, структура расходует на совершение внешней работы. Во-вторых, если внешняя работа не совершается, идет накопление кооперативной энергии в структуре и диссипативная структура идет к новой бифуркации, в результате которой формируется новое состояние. Это эволюция по Дарвину в направлении формирования и усложнения диссипативных структур.

3) Область линейной неравновесной термодинамики, когда говорят о локальном равновесии и не возникает потоков энергии. Накопленная энергия здесь меньше рассеянной: $\frac{dE_{коop}}{dt} \langle \frac{dE^{max}_{дисс}}{dt}$, система под действием причин диссипации стремится к равновесию, к состоянию с максимальной энтропией. Осуществляется эволюция по Клаузиусу.

Ниже приводятся мощности двух описанных процессов, рассчитанные для эксперимента, в котором на поверхности растущего кристалла формируются

Зона	№ снимка	Время (мин)	$N_{коop}(t)$ (относит)	$N^{max}_{дисс}(t)$ (относит)
I	7-17	с 4.7 по 10.7	2.1	>1.8
II	21-27	с 14.0 по 17.3	12.0	>8.4
III	32-37	с 21.3 по 24.0	7.3	<8.1

кинематические волны плотности ступеней.

Как видно, в двух первых временных зонах, выполняется второе условие, когда происходит формирование диссипативных структур и появляется возможность совершать макроскопическую работу (т.е. осуществлять движение кинематической волны). Для третьей зоне выполняется последнее условие, когда устанавливается равновесие соответствующее данной диссипативной структуре или процессы самоорганизации начинают затухать.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 05-05-65112), НШ-5191.2006.5, Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. *Асхабов А. М.* Диссипативные структуры в кристаллогенезисе. Серия препринтов “научные доклады” Коми филиала АН СССР. 1982, Вып. 88. 27 с.

2. *Косарев А. В.* Динамика эволюции неравновесных диссипативных сред. / ИПК “Оренбурггазпромпечать”, 2001, 144 с.

3. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Пер. с англ. Ю А Данилова и В. В. Белого. М.: Мир (Лучший зарубежный учебник), 2002. 461 с.

4. *Пискунова Н. Н.* Кинетические закономерности роста кристаллов из раствора по данным АСМ-исследований // XV Российское Совещание по Экспериментальной минералогии: материалы совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 391—394.

5. *Piskunova N. N. Rakin V. I.* Statistical analysis of dynamics of elementary processes on the surface of the growing crystal (by the AFM data) // J. of Crystal Growth, 2005. V. 275, I. 1-2, P. e1661—e1664.

ПОЛИЭЛЕМЕНТНАЯ И ПОЛИИЗОТОПНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И СЕКТОРИАЛЬНОСТЬ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЙ РАДИОГРАФИИ

В. И. Попова
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Выявление анатомии кристаллов минералов и их элементных и изотопных неоднородностей имеет большое значение как для анализа процессов минералообразования и совершенствования теории кристаллогенезиса, так и в технологии использования монокристаллов в технике, синтезе кристаллосырья с определенными свойствами, и т. д. В минералогической практике известен ряд методов: 1) фиксирование визуальных неоднородностей кристаллов; 2) анализ оптических свойств в шлифах и аншлифах; 3) химическое и электрохимическое травление; 4) флуоресценция в УФ-лучах; 5) катодолюминесценция; 6) микрозондовый анализ; 7) авторадиография радиоактивных минералов; 8) гамма- или протонное возбуждение центров окраски; 9) ионное травление; 10) *f*-радиография осколков деления ядер элементов на детекторах; 11) рентгеновская дифракционная топография; 12) микрорентгенография; 13) гамма- или нейтронная дефектоскопия; 14) нейтронно-активационная радиография — получение на фотоматериалах изображений срезов кристаллов после облучения их тепловыми нейтронами. Если в кристалле какие-либо элементы и их стабильные изотопы распределены неоднородно, это проявляется на серии последовательных радиографических снимков (в соответствии с периодами полураспада образующихся изотопов).

В общем случае чем крупнее кристалл, тем дольше он рос, и полнее история его "жизни". Для мелких кристаллов (менее 1–2 мм) наиболее информативны микрозондовые методы, а для более крупных (до 1–10 см и более) — нейтронно-активационная радиография. За последние 30 лет этим методом исследованы более тысячи препаратов 90 минералов из 100 месторождений [5]. В кристаллах минералов без видимых неоднородностей (пирите, арсенопирите, галените, вольфрамите, топазе, данбурите, шеелите, кальците и др.) выявлена как элементная, так и изотопная зональность и секториальность. На последовательных радиографиях кристаллов со слабой зональностью (некоторых цирконов, полевых шпатов, шерлов, касситеритов, фторапатитов и др.) проявлено большее число зон и секториальность состава. Было замечено, что поверхности нарастания ребер и линии нарастания вершин [1] в кристаллах химически и физически не выделяются (детализация закона Бекке—Леммлейна—Григорьева); "линии нарастания" вершин появляются лишь в случаях образования в этих участках крохотных граней новой простой формы. Кроме того, разные элементы и изотопы формируют свою картину, и границы этих зон на последовательных радиографиях часто различаются, т. е. имеет место полиэлементная и полиизотопная зональность и секториальность состава кристаллов минералов. Ниже дан ряд примеров.

В кристаллах циркона из щелочных сиенитовых пегматитов Ильменских гор на Урале центральные зоны содержат больше *U* и *Th*, а периферические — больше *Hf* и *REE* (различие до 2–3 раз). При этом одновозрастные зоны призмы {100} обычно богаче *Hf* по сравнению с призмой {110} и дипирамидой {111}; те же зоны дипирамиды обеднены *U* и *REE* относительно призматических зон роста (рис. 1). Зонально-секториальное распределение выявлено для радиоизотопов ^{97}Zr, ^{180m}Hf, ^{175}Yb, ^{159}Gd и ^{30}Si (рис. 2) и доминирующих парамагнитных центров

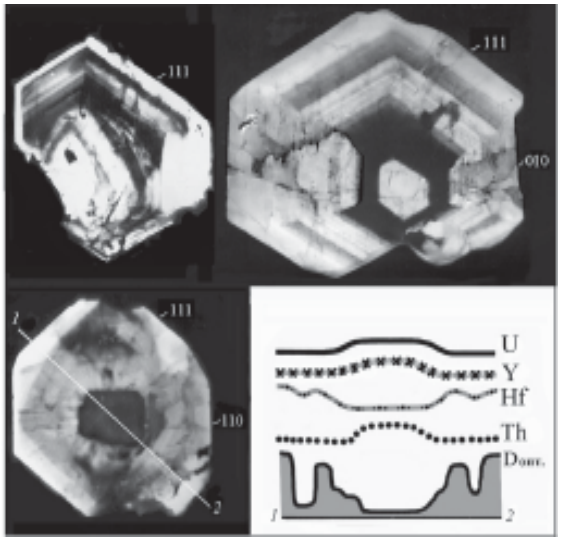


Рис. 1. Строение кристаллов циркона из миаскитовых пегматитов и распределение элементов по профилю 1–2, соответствующее оптической плотности радиографии

SiO_2^{3-}–Y^{3+}, SiO_3^{3-}, Gd^{3+}.

Зонально-секториальное распределение стабильных изотопов Sn установлено в касситерите Мерекского грейзеново-жильного месторождения (хр. Дуссе-Алинь, Хабаровский край). В синхронных зонах призм {100} и {110} и дипирамиды {111} отмечен дефицит ^{120}Sn (относительно природной распространенности); более легкие изотопы характерны для зон {100}, а более тяжелые — для зон {110} (рис. 3).

В галените Дальнегорского полиметаллического месторождения Приморья примеси Ag и Bi более проявлены в средних зонах кристалла. Изотопы ^{33}S, ^{34}S, ^{204}Pb, ^{207}Pb распределены зонально с различием в зонах куба и октаэдра (рис. 4). В зонально-секториальном (по радиографии) пирите из Сарбайского железорудного месторождения (Казахстан) зоны пентагондодекаэдра резко отличаются от зон роста куба. В пирите из Южного месторождения пьезокварца (Ю. Урал) на радиографиях отчетливо проявилась

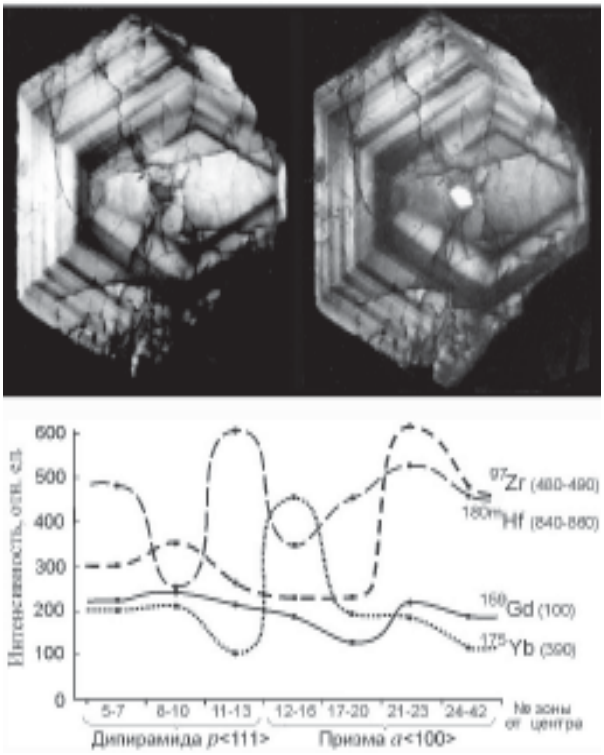


Рис. 2. Различие последовательных радиографий циркона из полевошпатовых пегматитов Ильмен и вариации изотопного состава в разных зонах роста кристалла

смена формы от куба к октаэдру, и периферические зоны октаэдра содержат ^{34}S в 1.5 раза больше, чем зоны куба. Краевая зона роста {210}+{100} пирита Березовского золоторудного месторождения на Урале на радиографии выделяется более высокой *в*-активностью и характеризуется повышенным содержанием ^{34}S ($\delta^{34}S$ до +10 ‰; [2]).

Пятнисто-окрашенные кристаллы амазонита Орловского редкометального месторождения в Забайкалье дают четкую зонально-секториальную картину радиографии с различием пирамид роста <010>, <110>, <130>, <-201>, увеличением наведенной β-активности в том же порядке, а также составом, подтверждая первичность центров амазонитовой окраски. Пирамида роста <010> в кристалле имеет белый цвет и отличается повышенными содержаниями Na, Li и Pb от зеленовато-голубой <110> (в 1.3; 1.7 и 2.3 раза). Изотопный состав некоторых элементов синхронных зон этих двух пирамид роста различен: зоны {110} обогащены ^{29}Si в 3 раза по сравнению с зонами {010}, в которых также втрое меньше ^{30}Si, ^{46}Ti, ^{47}Ti, ^{49}Ti, ^{50}Ti.

Методом нейтронно-активационной радиографии обнаружена зональность и секториальность состава в альмандине из биотит-амфиболовых пород с корундом и герцинитом из Ильменских гор. В кристалле выявлена смена формы от тетрагонтриоктаэдра (211) к ромбододекаэдру. В центральной зоне (211) 20 мол. % пиропового минала, а периферическая зона (110) — 34 мол. %. Секториальность проявлена в распределении Mn, Mg и Fe: в зонах {211} содержание MnO убывает от 6 до 0.1 мас. % от центра к периферии, а в зонах {110} — от 3 до 1 мас. % при возрастании железистости от 19 до 30 %.

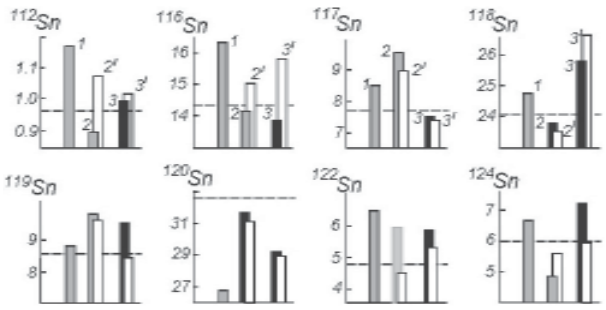


Рис. 3. Различие изотопного состава олова в зонах разных пирамид роста касситерита из Мерекского месторождения (в % от суммы).

1, 2 — зоны <111>; 2'-3' — <100>; 3 — <110>. Штриховой линией показаны "стандартные" содержания

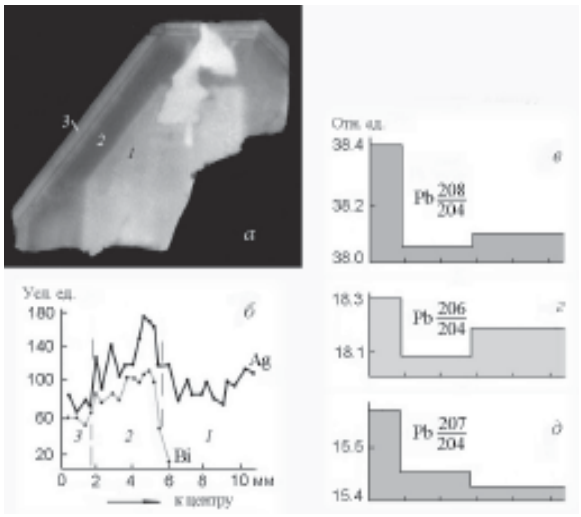


Рис. 4. Различия элементного и изотопного состава в зонально-секториальном кристалле галенита из руд Дальнегорска

В ряде работ [3, 4, 6—8; и др.] также приведены данные о зональном или секториальном распределении изотопов в кристаллах — в основном, для изотопов легких элементов.

Различие элементного и изотопного состава одновозрастных зон разных пирамид роста кристаллов минералов еще не нашло отражения в теории парагенетического анализа, минералогической геотермометрии и барометрии, радиологической датировки возраста и теории роста кристаллов.

Литература

1. *Григорьев Д. П.* О законах анатомии кристаллов // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1226—1229.

2. *Игумнов С. А., Перкова Р. Л., Чесноков Б. В.* Зональное распределение изотопов серы в кристаллах пирита и некоторые особенности формирования сульфидной минерализации Березовского золоторудного месторождения на Урале // Геохимия. 1977. № 9. С. 1407—1412.

3. *Каминский Ф. В., Соболев Н. В.* О вариациях изотопного состава углерода внутри кристаллов алмаза // ДАН СССР. Т. 285. № 6. 1985. С. 1436—1439.

4. *Кукуй А. Л., Суханов Н. В., Штейнер В. Л.* Особенности изотопного состава исландского шпата Сибирской платформы // Тез. докл. XII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ. 1989. С. 52—53.

5. *Попова В. И.* Нейтронно-активационная радиография минералов. Миасс: ИМин УрО РАН. 1995. 188 с.

6. *Boyd S. R., Pillinger C. T., Milledge H. J. et al.* Fractionaction of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit // Nature. 1988. № 6157. P. 604—607.

7. *Davidson J. P., and F. J. Tepley III.* Recharge in volcanic systems: Evidence from isotope profiles of phenocrysts // Science. 1997. Vol. 275. P. 826—829.

8. *Hart S. R., Shimizu N. and Sverjensky D. A.* Lead isotope zoning in galena: An ion microprobe study of a galena crystal from the Buick Mine, Southeast Missouri // Econ. Geol. 1981. № 7. P. 1873—1878.

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЕ

В. В. Потапов, В. А. Горбач, Н. А. Тюрина, С. В. Зубаха
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты при температуре 20 °С и pH в диапазоне от 9.4 до 5.0 показали, что порядок n_p реакции полимеризации в гидротермальном растворе равен 1.0. Константа k_p скорости реакции при 20 °С равна 0.485 $ч^{-1}$, характеристическое время реакции $t_p=1/k_p = 1.98—2.06$ ч. Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации выполнены при 50 °С. Для проведения экспериментов пробу раствора нагревали до 100 °С и поддерживали при этой температуре в течение времени, достаточного для растворения коллоидного кремнезема. Начальная концентрация кремнекислоты C_s соответствовала растворимости аморфного кремнезема при 100 °С. Затем раствор быстро охлаждали до 50 °С и определяли уменьшение концентрации C_s со временем. Характерное время t_p реакции поликонденсации при 50 °С было около 4 ч, соответственно константа скорости $k_p = 0.25$ $ч^{-1}$. Обнаружено, что подкисление раствора и снижение pH приводит к уменьшению константы скорости, при снижении pH до 5.0—4.0 наблюдается практически полное ингибирование реакции полимеризации.

Выполнены эксперименты по изучению зависимости кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты от ионной силы раствора при 20 °С. Величину ионной силы меняли добавлением соли NaCl в количестве от 0 до 1.0 моль/кг. В таблице 1 приведены результаты экспериментов при различных количествах добавленной соли, показывающие увеличение константы k_p с ростом ионной силы раствора. В

Таблица 1

Результаты экспериментов по изучению кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты при разных значениях добавленной соли NaCl и ионной силы водного раствора при 20 °С

t_p	m_{NaCl}, моль/кг										
	0.0	0.05	0.1	0.125	0.25	0.375	0.5	0.563	0.625	0.75	1.0
0 мин	440.6	428.1	465.6	425.0	443.8	443.8	434.4	431.3	418.8	428.1	437.5
10 мин	409.4	400.0	443.8	368.8	325.0	312.5	353.1	343.8	321.9	306.3	303.1
20 мин	359.4	331.3	356.3	306.3	275.0	243.8	234.4	250.0	250.0	221.9	218.8
30 мин	325.0	303.1	300.0	271.9	240.6	221.9	218.8	234.4	212.5	200.0	203.1
40 мин	296.9	293.8	271.9	256.3	234.4	212.5	218.8	212.5	200	196.9	196.9
50 мин	278.1	262.5	250.0	234.4	225.0	206.3	209.4	200.0	193.8	187.5	187.5
1 ч	271.9	240.6	240.6	225.0	218.8	200.0	196.9	200.0	190.6	178.1	184.4
2 ч.	234.4	221.9	234.4	206.3	200.0	187.5	181.3	181.3	171.9	178.1	184.4
2.33 ч	234.4	212.5	209.4	206.3	196.6	187.5	181.3	181.3	171.9	178.1	н.о.
2.66 ч	231.3	209.4	209.4	200.0	196.6	187.5	181.3	181.3	171.9	171.9	н.о.
3 ч	228.1	206.3	206.3	190.6	196.6	178.1	178.1	171.9	165.6	171.9	н.о.
3.33 ч .	228.1	203.1	206.3	187.5	196.6	171.9	178.1	171.9	165.6	168.8	н.о.
3.66 ч	225.0	203.1	203.1	184.4	196.6	168.8	178.1	171.9	162.5	168.8	н.о.
4 ч	212.5	200.0	203.1	184.4	184.4	165.6	178.1	171.9	156.3	168.8	н.о.
4.5 ч	212.5	193.8	203.1	181.3	181.3	165.6	178.1	171.9	156.3	162.5	н.о.
5 ч	209.4	193.8	200.0	181.3	181.3	168.8	171.9	171.9	156.3	162.5	н.о.
24 ч	175.0	181.3	200.0	165.6	н.о.	н.о.	150.0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. н.о. — определение не производили. m_{NaCl} — количество добавленной NaCl.

таблице 2 представлены результаты математической обработки экспериментальных данных: значения констант k_p и t_p при различных значениях ионной силы I_s. Проверена возможность аппроксимации экспериментальных значений натурального логарифма $\ln k_p$ функциональной зависимостью, аргументом которой является параметр $x_I = I_s^{0,5}/(1+I_s^{0,5})$ (табл. 2). Анализ экспериментальных данных показал, что в интервале значений параметра x_I от 0 до 0.4, который соответствует значениям I_s от 0 до 0.36-0.51 моль/кг, зависимость логарифма $\ln k_p$ от x_I близка к линейной.

Таблица 2

Зависимость констант реакции поликонденсации ортокремниевой кислоты от ионной силы гидротермального раствора при 20 °С

m_{NaCl}, моль/кг	pH	I_s, моль/кг	x_I	τ_p,		k_p, $ч^{-1}$	$\ln k_p$
				мин	ч		
0	9.21	0.0142	0.1065	100	1.66	0.602	-0.5068
0.05	9.07	0.0642	0.2022	60	1.0	1.0	0.0
0.1	9.01	0.1142	0.2526	40	0.66	1.515	0.4155
0.125	8.82	0.1392	0.2717	40	0.66	1.515	0.4155
0.25	8.87	0.2642	0.3395	25	0.416	2.403	0.8771
0.375	8.87	0.3592	0.3747	19	0.316	3.146	1.1520
0.5	8.79	0.5142	0.4176	18	0.30	3.33	1.2040
0.563	8.77	0.5772	0.4317	18	0.30	3.33	1.2040
0.625	8.67	0.6392	0.4443	18	0.30	3.33	1.2040
0.75	8.72	0.7642	0.4664	15	0.25	4.0	1.3863
1.0	8.60	1.0142	0.5018	15	0.25	4.0	1.3863

Примечание. m_{NaCl} — количество добавленной NaCl.

$$\ln k_p = -A + B \cdot x_I \quad (1)$$

где коэффициенты A=1.0, B=5.0. При значениях x_I, превышающих 0.4, зависимость $\ln k_p$ отклоняется от линейной.

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

В. В. Потапов[1], В. Н. Кашпура[2], В. А. Горбач[1], Н. А. Тюрина[1], С. В. Зубаха[1]
[1]Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский
[2]Камчатский государственный технический университет, Петропавловск-Камчатский

Выполнено исследование средних размеров коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе, формирующихся в результате реакции поликонденсации ортокремниевой кислоты. Измерение размеров и коэффициента диффузии коллоидных частиц, сформировавшихся в результате полимеризации, в пробах гидротермального раствора Мутновского и Паужетского месторождений было выполнено методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Метод ФКС имеет широкий спектр применений в области физики, химии, биологии и технологий [1]. Математический аппарат, применявшийся при обработке результатов измерений, был основан на общих физических принципах метода ФКС. Размер субмикронных частиц определяется методом ФКС путем измерения коэффициента диффузии дисперсных частиц на основе анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. Дисперсные частицы, взвешенные в жидкости, участвуют в тепловом броуновском движении. Метод ФКС позволяет измерить коэффициент диффузии этих частиц и, следовательно, размер дисперсных частиц, который связан с коэффициентом диффузии.

В работе [2] показано, что для случая частиц с малыми радиусами, когда выполняется условие $R \ll \lambda$ (λ — длина волны падающего света), связь между интенсивностью I_0 падающего света и интенсивностью света I_s, рассеянного под углом 90° по направлению к падающему излучению, задается уравнением Рэлея:

$$I_{FC} = k \cdot n \cdot v_p^2 \cdot I_0 / \lambda_f^4, \quad (1)$$

k — коэффициент, зависящий от оптических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды, n — концентрация частиц, $м^{-3}$, v_p — объем частицы, $v_p = (4\pi \cdot R^3/3)$. Таким образом, интенсивность рассеянного света для малых частиц пропорциональна радиусу частиц в шестой степени.

Из уравнения (1) следует, что массовая концентрация коллоидного кремнезема C_{cs}, равная разности

Характеристики проб Мутновского и Паужетского месторождений

Проба	Месторождение	C_t, мг/кг	I_{FC}, Гц	C_{cs}, мг/кг	$R_{ср}$, нм	$b=I_{FC} / C_{cs}\cdot R^3_{ср}$, Гц/мг·нм^3
G1	Мутновское	684.4	6420	525.4	10	0.01221
G2	Мутновское	609.4	5170	450.4	10	0.01147
G3	Мутновское	793.75	14600	634.75	12.5	0.01177
G4	Паужетское	325.1	1960	215.1	10	0.00911
G5	Мутновское	937.5	8480	778.5	10	0.01089

Примечание. Проба G5 — концентрат раствора Мутновского месторождения, полученный вымораживанием.

общего содержания кремнезема C_t и концентрации ортокремниевой кислоты C_s, может быть выражена через данные по светорассеянию для монодисперсных частиц:

$$C_{cs}= C_t - C_s, \quad (2)$$

$$C_{cs}=b^{-1}\cdot I_s/R^3_{ср}, \quad (3)$$

где b — коэффициент пропорциональности, $R^3_{ср}$ — среднее значение куба радиуса частиц.

Исследование проводилось при помощи гониометра рассеянного лазерного света с He-Ne лазером мощностью 10 мВт в качестве источника (l=633 нм). Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измерялись 288-канальным коррелятором PhotoCor 5.3.7 (производство PhotoCor Corp., USA). Математическая обработка АКФ проводилась по методу кумулянтов (программа FlexCor) и методом регуляризации (программа DynaLS).

В таблице приведены результаты измерений методом ФКС в пробах гидротермального раствора Мутновского и Паужетского месторождений, а также результаты математической обработки данных по светорассеянию в указанных пробах.

Пробы G1, G2, G3 и G5 отобраны на Мутновском месторождении, проба G4 — на Паужетском месторождении гидротерм. Общее содержание C_t кремнезема в пробе G4 значительно ниже, что обусловлено меньшей температурой теплоносителя, и, как следствие, меньшим содержанием кремния в гидротермах, чем на Мутновском месторождении. Значения коэффициента b, рассчитанные по уравнению (3), оказались для всех проб близкими: b=0.00911—0.01221 Гц/мг·нм^3. Это указывает на то, что в экспериментах с пробами выполнялось условие рэлеевского рассеяния света, и размеры большей части коллоидных частиц, рассеивающих свет, лежат в области: R<l /20=31—32 нм.

Литература

1. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.

2. *Г. ван де Хюлст* Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностранной литературы. 1961. 536 с.

СВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ КВАРЦА С ЕГО ГЕНЕЗИСОМ

Л. Т. Раков

Всероссийский институт минерального сырья, Москва

Исследования, проведенные ранее, свидетельствуют, что структурные дефекты в кварце находятся в тесном динамическом взаимодействии друг с другом [1, 2]. Поэтому искусственное выделение дефектов какого-либо типа из общей дефектной среды и использование их в генетической минералогии не всегда корректно. Влияние процесса взаимодействия может оказаться столь значительным, что способно привести к существенному усложнению характера связи между распределением дефектов и генезисом минерала. Данное обстоятельство затрудняет расшифровку генетической информации, накопленной в минерале.

В этой связи, возникает необходимость разработки новых генетических критериев, учитывающих процессы взаимодействия дефектов в кварце. Они должны быть основаны не на распределении отдельных видов структурных дефектов, а охватывать целые фрагменты дефектной среды, состоящие из взаимодействующих дефектов разных типов.

Ранее в теории спарринг-дефектов исследовался процесс перехода дефекта одной формы (предцентра) в дефект другой формы (центр), регистрируемый методом ЭПР [1]. Необходимым участником этого процесса являлся спарринг-дефект. С другой стороны, эта теория может рассматривать любые преобра-

зования дефектов, сколь сложными они ни были. Поэтому необходимо провести анализ более сложных вариантов превращений дефектов и определить признаки их реализации.

Рассмотрим случай, когда начальные дефекты могут трансформироваться в дефекты нескольких различных форм. Пусть число таких форм равно n. Будем считать, что процесс накопления дефектов протекает в две стадии.

Первая из них отвечает стадии кристаллизации минерала, когда в кварце образуется концентрация N_0 дефектов исходной формы и концентрации C_{01}, C_{02}, …, C_{0n} дефектов преобразованных форм (соответственно, первой, второй и т.д. до n-ой, включительно).

Допустим, что на второй стадии протекает процесс трансформации дефектов исходной формы в дефекты преобразованных форм. Реализация этого процесса, как предполагается, понижает потенциальную энергию решетки кварца и может стимулироваться воздействием температуры в ходе остывания минерала. Тогда для суммарных концентраций дефектов каждой из n преобразованных форм C_1, C_2, ….., C_n, наблюдаемых в кварце после завершения второй стадии, будет справедлива система уравнений:

$$C_1=C_{01}+F_1(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{11},\ X_{21},\ldots..,\ X_{m1})N_0 \qquad (1)$$

$$C_2=C_{02}+F_2(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{12},\ X_{22},\ldots..,\ X_{m2})N_0 \qquad (2)$$

...

$$C_i=C_{0i}+F_i(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{1i},\ X_{2i},\ldots..,\ X_{mi})N_0 \qquad (i)$$

...

$$C_n=C_{0n}+F_n(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{1n},\ X_{2n},\ldots..,\ X_{mn})N_0 \qquad (\mathrm{n})$$

Здесь N_{Si} — концентрация спарринг-дефектов, участвующих в преобразовании дефектов исходной формы в дефекты i-ой формы; t и t — температура и длительность процесса преобразования; X_{1i}, X_{2i},…, X_{mi} — значения других параметров процесса преобразования дефектов исходной формы в дефекты i-ой формы; $F_i(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{1i},\ X_{2i},\ldots,\ X_{mi})$ — функция, численно описывающая процесс преобразования дефектов.

Уравнения (1)-(n), по сути дела, представляют собой решения соответствующих дифференциальных уравнений для скоростей перехода дефектов из одной формы в другую. Эти решения отвечают начальному этапу процесса, когда количество преобразованных дефектов существенно меньше дефектов исходной формы ($C_i<<N_0$). Вид дифференциальных уравнений и их решений для указанных процессов рассматривался ранее [1, 2].

Система уравнений (1)-(n) описывает особое состояние группы дефектов, при котором устанавливается динамический баланс между их концентрациями, отвечающий характеру взаимодействия между дефектами и структурным особенностям минерала. Это состояние равновесия, названное структурно-динамическим, определяется значениями C_{0i} и видом функций $F_i(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{1i},\ X_{2i},\ldots,\ X_{mi})$, где i=1, …, n.

Из анализа системы (1)-(n) ясно, что число неизвестных в ней больше числа уравнений. Из этого следует, решением системы являются линейные функции, связывающие между собой значения концентраций различных дефектов. Одна из них может быть получена путем решения уравнений (1) и (2) системы относительно N_0:

$$C_2=C_{02}-Z_{21}C_{01}+Z_{21}C_1 \qquad (2)$$

где $Z_{21}=F_2(N_{S2},t,\ \mathrm{t},\ X_{12},\ X_{22},\ldots..,\ X_{m2})/F_1(N_{S1},t,\ \mathrm{t},\ X_{11},\ X_{21},\ldots..,\ X_{m1})$.

Аналогичные выражению (2) соотношения легко получить для дефектов других преобразованных форм.

Таким образом, установление структурно-динамического равновесия для группы дефектов выражается в появлении для них особых закономерностей распределения концентраций.

Дефектами, которые могут переходить в состояние структурно-динамического равновесия, являются изоморфные примеси в кварце. Известно, что процесс накопления их концентраций протекает в две стадии [3]. На стадии кристаллизации, в кварце образуется некоторые начальные концентрации изоморфных примесей, а также концентрации других дефектов, в том числе кремниевых вакансий. Последние можно рассматривать как дефекты исходной формы, которые после захвата междоузельных ионов примесей способны перейти в дефекты преобразованных форм — изоморфные ионы Al^{3+}, Ti^{4+}, Ge^{4+} и т.д. Обнаружено, что процесс внедрения примесей в структуру кварца на второй стадии — стадии остывания минерала может вызвать значительный рост содержаний изоморфных примесей [3]. На начальном этапе этого процесса рост концентраций структурных примесей описывается формулой [4]:

$$\Delta C_i=8r_{0i}^{\ 2}N_iN_0b_i(\pi D_i)^{1/2}\mathrm{t}^{1/2} \qquad (3)$$

где ΔC_i — приращение концентрации i-ой изоморфной примеси в кварце по сравнению с ее начальным содержанием C_{0i}; N_i — содержание i-ой неструктурной примеси; N_0 — равновесная концентрация кремниевых вакансий в кварце; $D_i=D_{0i}\exp[-E_i/k(t+273)]$ — коэффициент взаимной диффузии ионов i-ой примеси и кремниевых вакансий; E_i — энергия активации этой диффузии; D_{0i} — предэкспоненциальный множитель; k — постоянная Больцмана; r_{0i} — радиус взаимодействия иона i-ой примеси и кремниевой вакансии; b_i — вероятность перехода иона i-ой примеси из междоузлия в узел решетки, находящегося на расстоянии r_{0i}, и образования стабильной изоморфной примеси.

Согласно теории спарринг-дефектов структурные дефекты в кварце образуется через активированный комплекс [1]. В данном случае активированный комплекс представляет собой промежуточное состояние дефектной системы при переходе от исходной к преобразованной форме. Ему отвечает лабильное образование, которое может распасться, т.е. вернуться в исходную форму, или перейти в устойчивую преобразованную форму — стабильную изоморфную при-

месь. При недостатке спарринг-дефектов выполняется соотношение: $b_i=b_{0i}\,k_{2i}N_{Si}/k_{1i}$, где b_{0i} — вероятность образования активированного комплекса ионом *i*-ой примеси и кремниевой вакансией, сблизившихся на расстояние r_{0i}; k_{1i} — константа скорости распада активированного комплекса; k_{2i} — константа скорости перехода активированного комплекса в стабильную изоморфную примесь. При достатке спарринг-дефектов, когда их количество полностью обеспечивает процесс внедрения примесей, $b_i=b_{0i}$ и рост концентраций структурных примесей не зависит от содержания спарринг-дефектов.

Выражение (3) получено по результатам исследований процесса внедрения примесей в кристаллическую структуру кварца при его термической обработке. Анализ этих результатов дает возможность предложить следующую модель образования изоморфных примесей в кварце после его кристаллизации [4]. По всей видимости, в области упорядоченной структуры ионы примесей Al^{3+}, Ti^{4+} и Ge^{4+} диффундируют из зон дефектности. После взаимодействия с кремниевыми вакансиями они внедряются в кристаллическую решетку кварца и регистрируются методом ЭПР. При этом, основную часть пути взаимного сближения вакансий и ионов примесей проходят сами вакансии.

Исходя из предложенной модели, можно конкретизировать значение некоторых параметров в выражении (3). В частности, под величиной N_i в нем можно понимать содержание *i*-ой неструктурной примеси в дефектных зонах кварца, откуда она поступает в области упорядоченной структуры. Ясно, что с течением времени эта концентрация должна уменьшаться, если нет внешнего источника, обеспечивающего ее восполнение. Однако, если такой источник существует, то в дефектных зонах кварца будет поддерживаться равновесная концентрация неструктурной примеси N_i. В качестве внешних источников этой примеси могут выступать газово-жидкие включения в кварце, микровключения минералов и т.д. Кроме того, величину D_i в выражении (3) можно принять раной коэффициенту диффузии кремниевых вакансий в кварце.

Сравнивая выражение (3) с *i*-ым уравнением системы уравнений (1)-(*n*), получим, что для рассматриваемой группы дефектов “кремниевые вакансии — изоморфные примеси” справедливо равенство:

$$F_i(N_{SI},t,\mathrm{t},X_{1i},X_{2i},\ldots,X_{mi})=8r_{0i}^{\,2}N_i b_i(\pi D_i)^{1/2}\mathrm{t}^{1/2} \qquad (4)$$

Отсюда следует, что величина Z_{21} в формуле (2) для данной группы дефектов в образце кварца равна QN_2N_{S2}/N_1N_{S1}, где $Q=(b_{02}\,k_{22}\,k_{11}/b_{01}k_{12}\,k_{21})(r_{02}/\,r_{01})^2$. Действительно, для одного и того же образца значения D_i и t одинаковые и при делении выражений вида (4) друг на друга сокращаются. Величина Q, в общем случае, не зависит от индивидуальных особенностей кварца и определяется кинетическими параметрами взаимодействия ионов примесей и кремниевых вакансий.

Наибольшее влияние генетических свойств кварца на значение Z_{21} может проявиться в вариациях множителя N_2N_{S2}/N_1N_{S1}. Он характеризует собой важнейшие особенности строения кварца, отражающие его принадлежность к какому-либо генетическому типу. Значение множителя обусловлено распределением содержаний в минерале неструктурных примесей (N_2 и N_1) и содержаний дефектов (N_{S2} и N_{S1}), способствующих изоморфному вхождению этих примесей в структуру кварца.

Рассмотрим систему уравнений (1)-(*n*) применительно не к одному образцу, а к совокупности генетически близких образцов. Для каждого из них в отдельности значение функции $F_i(N_{S1},t,\mathrm{t},X_{1i},X_{2i},\ldots..,X_{mi})$ может быть различным из-за неодинаковой длительности t или температуры *t* протекания второй стадии изоморфизма. Однако величина Z_{21} для каждого образца кварца будет постоянной и равной QN_2N_{S2}/N_1N_{S1}, т.к. остальные множители в Z_{21} сокращаются. Поэтому связь между содержаниями C_2 и C_1, устанавливаемая соотношением (2), станет линейной. Аналогичная взаимосвязь будет проявляться и для других примесей в кварце.

Из вышеизложенного следует, что для образцов кварца одного генезиса должны наблюдаться линейные зависимости между концентрациями различных изоморфных примесей. Существование подобных зависимостей ранее получило экспериментальное подтверждение в ряде работ [3, 5]. Результаты проведенного здесь анализа указывают на связь их природы с явлением структурно-динамического равновесия группы дефектов “кремниевые вакансии – изоморфные примеси” в кварце.

Литература

1. *Раков Л. Т.* Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. 2005. № 11. С. 1196—1207.

2. *Раков Л. Т.* Радиационные свойства структурных дефектов в кварце // Геохимия. 1997. № 6. С. 637—643.

3. *Раков Л. Т.* Двухстадийный характер изоморфизма в кварце // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Материалы совещания. Сыктывкар. Геопринт. 2005. С. 299-301.

4. *Раков Л. Т.* Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. В печати.

5. *Котова Е. Н., Кузнецов С. К., Лютоев В. П.* Диапазоны концентрирования алюминия и германия в структуре гидротермально-метаморфогенного кварца Приполярного Урала // Кварц-кремнезем. Материалы Международного семинара. Сыктывкар. 2004. С. 115—118.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ СИНТЕЗА ТУРМАЛИНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Т. В. Сеткова, Ю. Б. Шаповалов, В. С. Балицкий
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Осуществлены эксперименты по выяснению устойчивости и возможности выращивания турмалина в водных растворах борной кислоты, ее смеси с фтористоводородной и соляной кислотами, а также фторидами и хлоридами щелочных и тяжелых металлов при температурах 450—750 °С и давлениях до 1.5 кбар. Опыты проводились в автоклавах объемом 20, 30 и 50 мл, изготовленных из титанового и хромоникелевого сплавов. В качестве образцов для изучения устойчивости турмалина и затравок использовались призматические монокристаллы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье) размером от 3×3×10 до 5×5×10 мм. Питательной шихтой служили либо обломки эльбаита иногда с добавлением кварца, либо смесь из обломков кварца и корунда, взятых в соотношениях, близких по стехиометрии к эльбаиту. Опыты проводились в термоградиентных условиях при отсутствии в автоклаве разделительной диафрагмы. Характер растворения турмалина и новообразованные фазы изучались под бинокулярной лупой и поляризационным микроскопом, а также с помощью рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа.

В результате было выяснено, что эльбаит в слабо кислых водно-боратных растворах (концентрация H_3BO_3 менее 6 масс. %) при указанных выше Т-Р параметрах ведет себя крайне инертно. Однако при повышении концентрации H_3BO_3 до 12 масс. % как затравочный, так и шихтовой эльбаит замещаются тонкой пленкой шерла (вероятно, диффузионно, за счет железа, поступающего в раствор при коррозии стенок автоклавов). При этом на поверхности затравочного кристалла образуются правильно ограненные мелкие призматические кристаллики шерла размером до 1 мм, а обломки эльбаита в шихте несут следы растворения. Добавление в шихту кварца не вносит изменения в характер растворения и переноса эльбаита, так же как присутствие эльбаита не влияет на интенсивность растворения и переотложения кварца.

В кислых алюмо-фторидных растворах эльбаит неустойчив и интенсивно растворяется с образованием, по крайней мере, двух тонкокристаллических фаз — кварца и топаза, покрывающих поверхность обломков шихты и затравочных кристаллов.

В растворах 5 масс. % NH_4F и 5 масс. % NH_4F + + 10 масс. % H_3BO_3 при температурах 600 и 750 °С и давлениях порядка 1кбар поверхность затравок и шихты покрывается тонкокристаллической фазой AlF_3, блокирующей как растворение, так и рост эльбаита. Наиболее заметное растворение эльбаитовой затравки и шихты наблюдается в опытах с раствором 10 масс. % LiF. Растворение сопровождается образованием сростков мелких (десятые и сотые доли мм) хорошо сформированных кристалликов кианита и кристобалита.

Рост турмалина на затравку наблюдался только в опытах с использованием растворов 10 масс. % NaCl + 15 масс. % H_3BO_3 + 20 масс. % $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 10 масс. % NaCl + 15 масс. % H_3BO_3 + 20 масс. % $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ при температуре 500 °С и давлении порядка 1 кбар. В качестве шихты в этих опытах использовались монокристальные корундовые и кварцевые стержни, помещаемые на дно автоклава. Эльбаитовые затравки размещались в верхней и нижней зонах автоклава. Продолжительность опытов составляла 20 суток. Нарастание турмалина на затравках происходило как в нижней, так и верхней зонах автоклава

Рис. 1. Затравочный кристалл эльбаита и наросший на него слой Со-турмалина

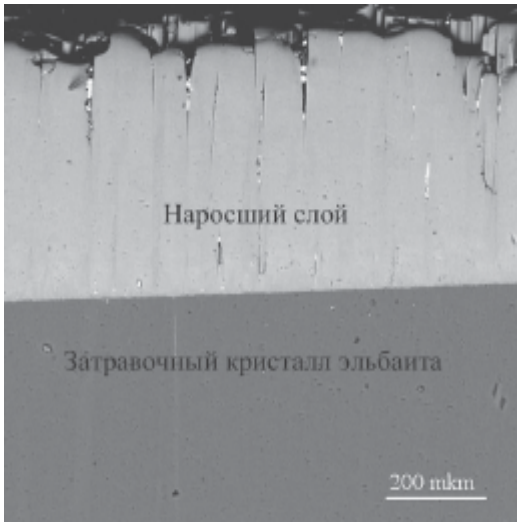


Рис. 2. Увеличенная деталь рис. 1 в отраженных электронах

на грани {+001}. При использовании в опытах $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ новообразованный слой характеризуется интенсивной розовой окраской (рис. 1, 2), а в опытах с $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — бледно-зеленой. Толщина нароста не превышает 0.5 и 0.06 мм, соответственно. Микрозондовое и рентгеновское изучение новообразованных слоев указывает на принадлежность их, соответственно, к синтетическим аналогам кобальтового и никелевого турмалина (таблица).

Авторы выражают благодарность В. Е. Загорскому за предоставленные для опытов образцы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-05-64900-а).

Химический состав затравочного эльбаита и новообразованного Co- и Ni- турмалина

Компонент	Co- турмалин		Ni- турмалин	
	Затравка	Наросший слой	Затравка	Наросший слой
Na_2O	1.53	1.93	1.99	1.29
MgO	0.02	0.15	0.08	0.00
Al_2O_3	40.88	37.87	35.96	37.50
SiO_2	40.70	32.98	42.14	32.76
K_2O	0.03	0.01	0.15	0.05
CaO	1.32	0.03	1.66	0.23
TiO_2	0.06	0.46	0.00	0.56
Cr_2O_3	0.04	0.07	0.00	0.00
MnO	0.24	0.05	0.13	0.28
CoO	0.10	15.14	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.26	11.96
Сумма	84.91	88.69	82.37	84.61

Примечание. Li, B и OH в образцах не определялись.

ПСЕВДОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЫДЕЛЕНИЯ В АНТРАКСОЛИТЕ КАК ПРИРОДНЫЕ МЕТАЛЛУГЛЕРОДИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ

В. И. Силаев, В. Н. Филиппов, В. П. Лютоев, Е. А. Голубев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Одной из самых острых и неразрешенных проблем конституции и генезиса антраксолитов является природа присутствующих в них минералоподобных микровыделений, интерпретируемых обычно как “включения ванадиевого состава”. В последнее время эта проблема резко актуализировалась в связи, во-первых, с мониторингом твердобитумных месторождений как нетрадиционных промышленных источников V, Ni, As, а во-вторых, с бурным развитием исследований металлуглеродистых месторождений с предположительно мантийным источником углерода.

Непосредственным объектом наших исследований послужил твердый битум, парагенетически сопряженный со стратиформным сульфидным оруденением в доломитолитах и известняках среднего девона на Новой Земле. Исследования антраксолита и выявленных в нем “включений” проводились методами ЭПР-спектроскопии, а также атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. При этом использовались радиоспектрометр SE/X-2547 фирмы “RadioPAN”; ACM ARIS-3500 (Burleigh Instrument Co); РЭМ JSM-6400 фирмы Jeol, оснащенный спектрометром фирмы Link с дисперсией по энергиям (программное обеспечение ISIS-300) и спектрометром фирмы Microspec с дисперсией по длинам волн.

Результаты атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показали, что изученный нами твердый битум по свойствам своего наноразмерного строения в целом соответствует сильно метаморфизованным антраксолитам с преимущественно глобулярной структурой (рис. 1). Обнаруженные же вариации размера и характера агрегации глобулоподобных индивидов отражают, вероятно, неоднородность термодинамических условий преобразования первичного битумного вещества в процессах рудообразования.

Методом ЭПР во всех изученных нами образцах новоземельского антраксолита выявлены свободные органические радикалы, диагностированные по узкой линии с параметрами g = 2.0024—2.0027, ΔB = 0.25—0.57 мТ. Этот узкий сигнал выделяется на фоне мало интенсивной широкой линии с параметрами g = 2.000, ΔB = 1.4—6.7 мТ. Судя по узкому компоненту, число групп C-H в углеводородных цепях битума колеблется от 16 до 80. Широкий компонент связан, скорее всего, с парамагнитными примесями переходных металлов. Важно подчеркнуть, что в исследованном нами антраксолите не было обнаружено признаков ванадил-ионов, присутствующих в углях, обогащенных ванадием нефтях и низко метаморфизован-

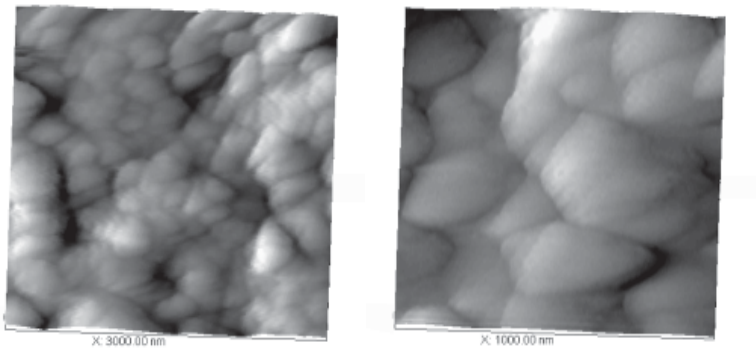


Рис. 1. Наноструктура антраксолита из кварц-карбонатных жил на Павловском полиметаллическом месторождении (Новая Земля).

Данные атомно-силовой микроскопии

ных битумах. В целом по характеру полученных ЭПР-спектров новоземельский антраксолит может быть уверенно сопоставлен с тектоногенной разновидностью высшего антраксолита.

Среди наблюдающихся в исследуемом антраксолите минералоподобных выделений действительно преобладают фазы ванадиевого состава, представленные двумя разновидностями — гомогенной, т. е. фазово-однородной и гетерогенной, т. е. фазово-неоднородной.

Фазово-гомогенные выделения характеризуются более мелким размером — до 5 мкм и относительной изометричностью. Под РЭМ в режиме характеристического рентгеновского излучения они обнаруживают существенную неоднородность химического состава, обусловленную сильной тенденцией к обособлению S и Ni от V. Линейное сканирование участков антраксолита с гомогенными выделениями ванадиевой фазы выявляет диффузный характер их границ с окружающим битумным веществом. Еще более диффузными выглядят границы сгущений "сульфидных" элементов (Ni, S, As), наблюдающихся внутри гомогенных выделений.

Фазово-гетерогенные выделения отличаются в 2—3 раза большим размером и анизометричностью. Их главной особенностью является фазовая неоднородность, обусловленная наличием локальных внутренних участков со столь резко аномальным составом, что это обнаруживается уже в режиме упругоотраженных электронов. РЭМ в режиме характеристического рентгеновского излучения показывает, что фазовая гетерогенность таких выделений обусловлена гораздо более полным, чем в выше рассмотренном случае, обособлением S и Ni от V. Это дает нам основание условно определить участки аномального состава в пределах гетерогенных выделений ванадиевой фазы как "сульфидные ядра". Из результатов линейного сканирования участков антраксолита с гетерогенными выделениями ванадиевой фазы следует, что и в этом случае имеет место диффузный характер их внешних границ с битумным веществом. Внутренняя же граница между "сульфидным ядром" и окружающей его основной частью ванадиевой фазы выглядит более резкой, что отражается в крутизне линии роста концентрации S и Ni.

Кроме выше рассмотренных выделений ванадиевой фазы, в исследуемом антраксолите встречаются выделения V-содержащей *алюмосиликатной* фазы, представленной тонкими линзовидными выделениями с локализованными внутри "сульфидными ядрами". Площадь отдельных таких выделений колеблется в пределах 15—20 мкм^2, что в 3—5 раз превышает соответствующий показатель для ванадиевой фазы. Площадь "сульфидных ядер" варьирует здесь от 0.8 до 1 мкм, что отвечает 5—6 % от общей площади соответствующих выделений. Проведенное под аналитическим РЭМ исследование дало понять, что наблюдающаяся в новоземельском антраксолите алюмосиликатная фаза по своему составу и пропорциям между основными химическими элементами отвечает слюдам мусковит-роскоэлитового и мусковит-селадонитового рядов.

Использование для анализа химического состава охарактеризованных выше выделений спектрометра с дисперсией по энергиям привело к определению не более 30—40 % массы их вещества. Применение для этой цели спектрометра с дисперсией по длинам волн показало, что исследуемые объекты, включая и "сульфидные ядра", на 85—95 атомных % состоят из углерода. Следовательно, изученные нами выделения фактически являются не "ванадиевыми" или "сульфидными", а ванадиево-углеродистыми и "сульфидно"-углеродистыми. Все их множество можно разделить на шесть разновидностей, три из которых отвечают собственно ванадиево-углеродистой фазе (№ 1—3), четвертая (№ 4) — "сульфидно"-углеродистой фазе, т. е. "сульфидным ядрам", пятая (№ 5) — ванадиево-алюмосиликатно-

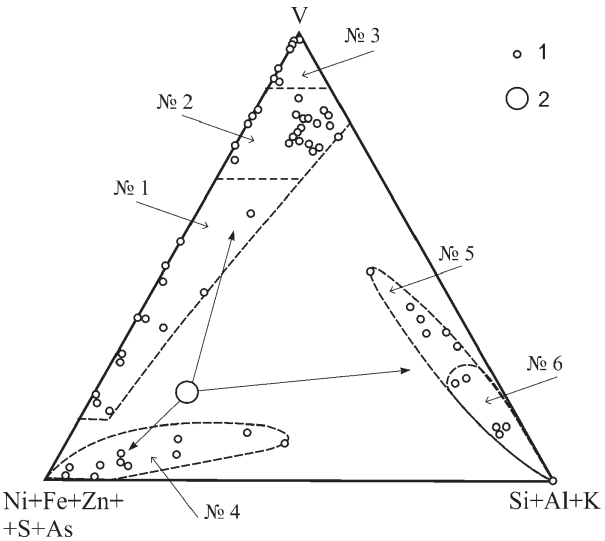


Рис. 2. Химизм и номенклатура выделений ванадиево-углеродистой (№ 1—3), сульфидно-углеродистой (№ 4), ванадиево-алюмосиликатно-углеродистой (№ 5) и слюдоподобной (№ 6) фаз в новоземельском антраксолите.

1 — состав фаз; 2 — валовый состав антраксолита

углеродистой фазе, а шестая (№ 6) — углеродистым селадонит-роскоэлит-мусковитовым твердым растворам (рис. 2).

Таким образом, обнаруженные в новоземельском антраксолите минералоподобные выделения представляют собой почти нацело углеродистые образования, в которых V, Ni, S, As и некоторые другие элементы, относящиеся к числу типичных гетероатомов в исходных органических соединениях, играют роль лишь небольшой примеси. Очевидно, что эти выделения не могут быть отнесены ни к минералам, ни к биолитам, ни к так называемым элементоорганическими соединениям. Мы приходим к выводу о том, что по совокупности своих свойств они могут быть определены как природные металлуглеродистые композиты, образовавшиеся в ходе прогрессирующего разложения первичных органических соединений и дифференциации битумного вещества.

Авторы благодарят А. П. Каленича, В. О. Ильченко и О. В. Ковалеву за предоставление образцов и сотрудничество в исследованиях.

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

В. И. Силаев[1], Л. Л. Ширяева[2]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2]Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар

Изучение минералогии гипергенных марганцевых руд затруднено дисперсностью и низкой степенью кристалличности их вещества. По этой причине применение рутинных, например, оптико-микроскопических и даже рентгеноструктурных методов не всегда оказывается плодотворным. В ряде таких случаев приходится искать новые приемы исследований.

Объектом нашего изучения послужила марганценосная кора выветривания на Парнокском железомарганцевом месторождении (Полярный Урал), в профиле которой мы выделяем три резко различные по составу, строению и способу образования зоны. Общая характеристика этих зон в направлении снизу вверх по профилю может быть представлена в следующем виде.

Зона *A* — цоколь профиля, сложенный слабо выветрелыми терригенно-карбонатными породами парнокской толщи (O_3), послужившими материнским субстратом для коры выветривания.

Зона *B* — промежуточная зона профиля, представляющая собой область вторичного гипергенно-инфильтрационного марганцевого обогащения. В нижней своей части она сложена выветрелыми, несколько омарганцованными породами парнокской толщи, а выше — квалузитами.

Зона *C* — марганцевая шляпа, т. е. верхняя латеритная часть профиля выветривания, состав которой определяется рыхлыми или вторично литифицированными остаточными продуктами гипергенеза. Здесь преобладают оксидные марганцевые и железомарганцевые руды, сложенные кристаллическими и полукристаллическими оксигидроксидами, гидроксидами и гидратами.

В качестве объектов непосредственного изучения нами были выбраны три типичных фрагмента марганцевой шляпы, общая характеристика которых приводится ниже.

Фрагмент 1 площадью 16 м^2. Представляет собой систему близких по мощности (25—50 см) линзовидных блоков литифицированных оксидных и силикатно-оксидных марганцевых руд буровато-черного цвета, окаймленных их рыхлыми аналогами. В промежутках между блоками наблюдаются пестроцветные и темно-бурые сильно омарганцованные суглинки и опоки, а также щебень и дресва сильно выветрелых пород парнокской толщи. Упомянутые дресва и обломки часто покрыты буровато-черной пленкой оксигидроксидного омарганцевания. Среди литифицированных разностей преобладают кавернозно-рыхлые и плотные оксидные руды черного цвета с буроватым оттенком. Меньшим распространением пользуются каменистые, почти сливного облика руды, отличающиеся черным цветом с синеватым оттенком. Плотные и каменистые руды слагают внутреннюю часть линзовидных тел, а кавернозно-рыхлые — внешнюю. В верхней части фрагмента обнаружен небольшой участок с карбонатно-силикатными квалузитами.

Фрагмент 2 площадью 40 м^2. Сложен сильно выветрелыми, умеренно дезинтегрированными материнскими породами, превращенными здесь в бурые трещиноватые или пористые, опоковидные образования с черными пленками оксидного омарганцевания. Такие породы часто переходят в дресву и пестро-буроцветные структурные суглинки. Среди выветрелых материнских пород выделяются линзовидные горизонты сильно омарганцованных темно-бурых суглинков и опок, внутри которых имеются небольшие блоки кавернозно-рыхлых и плотных оксидно-силикатных и силикатно-оксидных марганцевых руд буровато-черного цвета. Размер упомянутых блоков варьирует в пределах от 15—35 до 20—150 см.

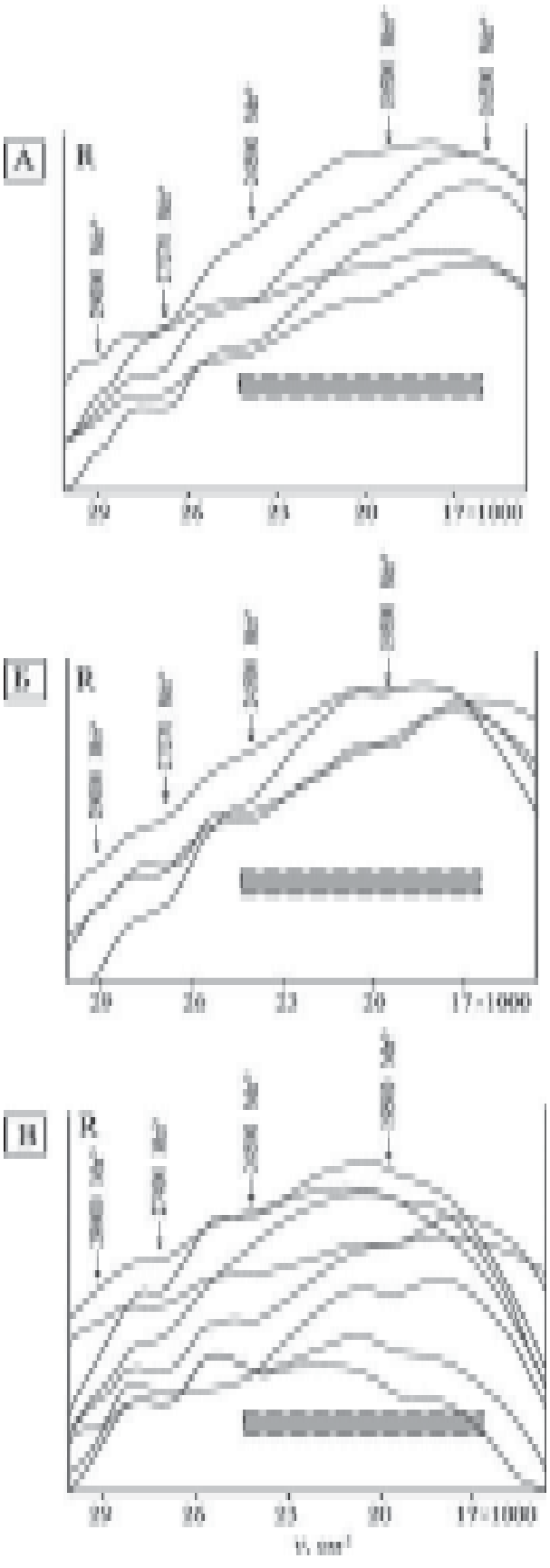
Фрагмент 3 площадью 66 м^2. Состоит из относительно мощных (15—60 см) линзо- и плитовидных

блоков литифицированных оксидных и силикатно-оксидных руд, широко варьирующих по физико-механическим свойствам от кавернозных до плотных и каменистых. Последние иногда имеют сливной облик. Блоки плотных и каменистых марганцевых руд сопровождаются оторочками, сложенными более рыхлыми их разновидностями, что отражает неоднородность проявления вторичной литификации. В промежутках между блоками наблюдаются серовато-пестроцветные и темно-бурые омарганцованные суглинки, а также дресва и щебень сильно выветрелых плитчатых алевроаргиллитов.

С целью общего анализа кристаллического состояния и степени окисленности вещества марганцевой шляпы нами было проведено сравнительное изучение спектров оптического отражения марганцевых руд, варьирующих по составу от оксидно-силикатных к силикатно-оксидным и далее оксидным. При этом использовались порошковые препараты, а спектры регистрировались в области 200—900 нм на спектрометре Specord M40. В качестве стандарта был применен порошкообразный Al_2O_3.

Все полученные нами оптические спектры характеризуются аномальной дисперсией отражения, что выражается в крутом подъеме соответствующих кривых в направлении от коротковолнового диапазона к средневолновому с последующим их опусканием в длинноволновой области (рисунок). В результате этого на упомянутых кривых образуется хорошо выраженный максимум, приходящийся на видимую часть оптического спектра. Сравнительный анализ показывает, что положение этого максимума явно коррелируется с составом руд. С ростом в них содержания силикатов и карбонатов экстремум на кривой отражения сначала сдвигается из зеленой (20500 $см^{-1}$) области в желтую (18500 $см^{-1}$), а затем в оранжевую (17500 $см^{-1}$). Согласно расчетам, интенсивность отражения тоже зависит от состава оксидных руд. Это проявляется в ее возрастании в коротковолновой области и снижении в длинноволновой при переходе от оксидных руд к силикатно-оксидным и далее оксидно-силикатным.

На полученных нами кривых оптического отражения наблюдается стабильная серия перегибов, отвечающих, очевидно, полосам оптического поглощения с максимумами 29000, 27250—27500, 24500, 19500 $см^{-1}$. Согласно известным экспериментальным данным, наиболее интенсивное оптическое поглощение в марганцевых минералах проявляется в коротковолновой области и связано оно с электронными переходами в ионах Mn^{2+} (в квадратных скобках приведены частотные отметки соответствующих полос, $см^{-1}$): $^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4E_g(^4D)$ [28000—29400]; $\rightarrow {}^4T_{2g}(^4D)$ [25500—27000]; $\rightarrow {}^4T_{2g}(^4G)$ [21400—23500]; $\rightarrow {}^4T_{1g}(^4G)$ [18700—20000]. Оптическое поглощение на ионах Mn^{3+} проявляет себя полосами в области 18500—19500 и 20600—22000 $см^{-1}$, приписываемыми электронным переходам $^5E \rightarrow {}^5E(^5E)$. Оптическое поведение ионов Mn^{4+}, особенно в составе оксигидроксидов, исследовано в настоящее время очень сла-



Спектры оптического отражения оксидных (а), силикатно-оксидных (б) и оксидно-силикатных (в) марганцевых руд. Заливкой выделена видимая область, стрелками показаны полосы оптического поглощения

бо. Тем не менее, можно полагать, что отвечающее им поглощение будет проявляться широкой неструктурированной полосой, несколько сдвинутой в длинноволновую область (опускающееся крыло кривой отражения на рисунке).

Таким образом, на кривых оптического отражения всех разновидностей исследованных нами марганцевых руд зафиксированы полосы поглощения, отвечающие всем трем основным валентным состояниям ионов марганца. При этом обнаруживается достаточно устойчивое снижение относительной интенсивности оптического поглощения на ионах Mn^{2+} и Mn^{3+} в направлении от оксидно-силикатных руд к силикатно-оксидным и далее к оксидым: [2900 см$^{-1}$] 1.2 > 0.7 < 1; [27250—27500 см$^{-1}$] 1.2 > 1.1 > 1; [24500 см$^{-1}$] 1.2 > 0.9 < 1; [19500 см$^{-1}$] 5 > 2.5 > 1. Отмеченное изменение характера оптического поглощения связано, очевидно, с сокращением роли ионов Mn^{2+} и Mn^{3+}, что свидетельствует об уменьшении в указанном направлении содержания марганцевых силикатов и карбонатов.

Судя по данным ИК-спектроскопии, исследуемые оксидно-силикатные руды действительно сравнительно обогащены силикатами и карбонатами марганца. Об этом свидетельствует широкий набор соответствующих полос поглощения, характеризующихся к тому же хорошим разрешением и относительно большой интенсивностью. Согласно полученным спектрам в рассматриваемом типе марганцевых руд присутствует существенная примесь как марганцевых силикатов (родонита, спессартина, бементита, карфолита), так и карбонатов ряда кутнагорит-родохрозит. Оксигидроксидам марганца в ИК-спектрах таких руд, напротив, отвечают лишь единичные диффузные полосы с максимами при 470 и 550 см$^{-1}$, что говорит о полукристаллическом состоянии здесь этих минералов.

В ИК-спектрах силикатно-оксидных руд заметно улучшается степень разрешения полос, отвечающих оксигидроксидам, что позволяет осуществить их диагностику. Так, наличие целой серии, хотя и уширенных, но вполне адекватных полос с максимумами при 465, 535, 580, 720 ± 10 см$^{-1}$ указывает на присутствие в рассматриваемых рудах относительно плохо окристаллизованных биксбиита, бузерита и бернессита. Наряду с этим, в рассматриваемых спектрах зарегистрированы заметно хуже разрешенные полосы, которые можно приписать примеси марганцевых силикатов и карбонатов.

В ИК-спектрах оксидных руд наблюдаются, прежде всего, четкие полосы поглощения с максимумами при 465, 535, 580 и 720 см$^{-1}$, отвечающие марганцевым оксидам и оксигидроксидам. Все эти полосы, включая четкий дублет в области 535—580 см$^{-1}$, характеризуются хорошим разрешением и высокой интенсивностью, что говорит о достаточно высокой степени кристалличности соответствующих минералов. Среди них методом ИКС достаточно уверенно диагностируются биксбиит, гаусманнит, бернессит, бузерит, нсутит, криптомелан. При этом варьирование положения полос в пределах ±5 см$^{-1}$ свидетельствует о нестабильности состава перечисленных оксидов. Кроме отмеченных выше полос, в ИК-спектрах оксидных руд иногда наблюдаются дополнительные мало интенсивные полосы, указывающие на небольшую примесь плохо идентифицируемых силикатов и карбонатов марганца.

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА СОСТАВА $CuFeS_2$ С МИКРОПРИМЕСЯМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. Ф. Синякова[1], В. И. Косяков[2]
[1]Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск
[2]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Фазовые равновесия с участием расплава в системе Cu-Fe-S определяются существованием областей первичной кристаллизации пирротинового, промежуточного и халькозин-дигенит-борнитового твердых растворов [1—3]. По результатам работы [1] промежуточный твердый раствор $(Cu,Fe)S_{1-x}$ (iss) начинает кристаллизоваться при температуре 960 °C по реакции между пирротиновым твердым раствором и обогащенным медью расплавом (L). Положение конод и поведение благородных металлов в области (iss + L) не изучено.

В настоящей работе описаны результаты, полученные при направленной кристаллизации расплава халькопиритового состава: изменение фазового и химического состава образца, концентрационные зависимости коэффициентов распределения макрокомпонентов, положение конод на треугольнике составов.

Исходный образец состава готовили из Cu, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au (99.99 %) и серы (99.9999 %), дополнительно очищенной вакуумной перегонкой. Элементы взяты в соотношении, отвечающем формуле $CuFeS_2$ с добавкой по 0.01 мас. % Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au. Остальные стадии подготовки образца, проведения эксперимента и обработки результатов были аналогичны разработанной ранее для системы Fe-Ni-S методике [4]. Предварительно синтезированный образец весом 14 г был закристаллизован в вертикальной двухзонной электропечи с диафрагмой опусканием ампулы в холодную зону со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с, которая обеспечивала реализацию квазиравновесного режима процесса [4]. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале и в конце кри-

сталлизации была 905 и 534 °С соответственно. Слиток длиной около 90 мм и диаметром 8 мм был плотным, а его конечная часть (около 10 %) пористой. Его разрезали на 30 частей сечениями, перпендикулярными продольной оси. Фрагменты слитка были использованы для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа. Материальный баланс по данным химического анализа выполнялся с точностью 2 %. Изученная часть слитка до g ~ 0.8 была образована из промежуточного твердого раствора $(Cu,Fe)S_{1-x}$. Начальная его часть до g ~ 0.6 представляла собой гомогенный монокристаллический iss. Следующая часть представляла собой монокристаллическую матрицу iss, с продуктами твердофазного распада в виде двух систем параллельных вытянутых включений шириной <3 μ, ориентированных под углом 110° друг к другу. По данным химического анализа iss были построены кривые распределения макрокомпонентов и зависимости их *k* (iss/L) от содержания S в расплаве (рис. 1). В процессе кристаллизации расплав обогащается серой и медью и обедняется железом. При росте содержания S в расплаве (*k*) Cu и Fe увеличиваются, (*k*) S уменьшается. Результаты отражены на концентрационном треугольнике в виде траектории изменения состава расплава (AB) и твердого слитка (CD), а также конод между ними (рис. 2). Первые порции iss в образце имели состав $Fe_{0.29}Cu_{0.22}S_{0.49}$, т.е. были обогащены Fe и обеднены S по отношению к исходному расплаву. По мере возрастания степени кристаллизации *g* состав iss смещается в сторону Cu и еще более обедняется серой (при *g* = 0.77 состав iss — $Fe_{0.27}Cu_{0.25}S_{0.48}$).

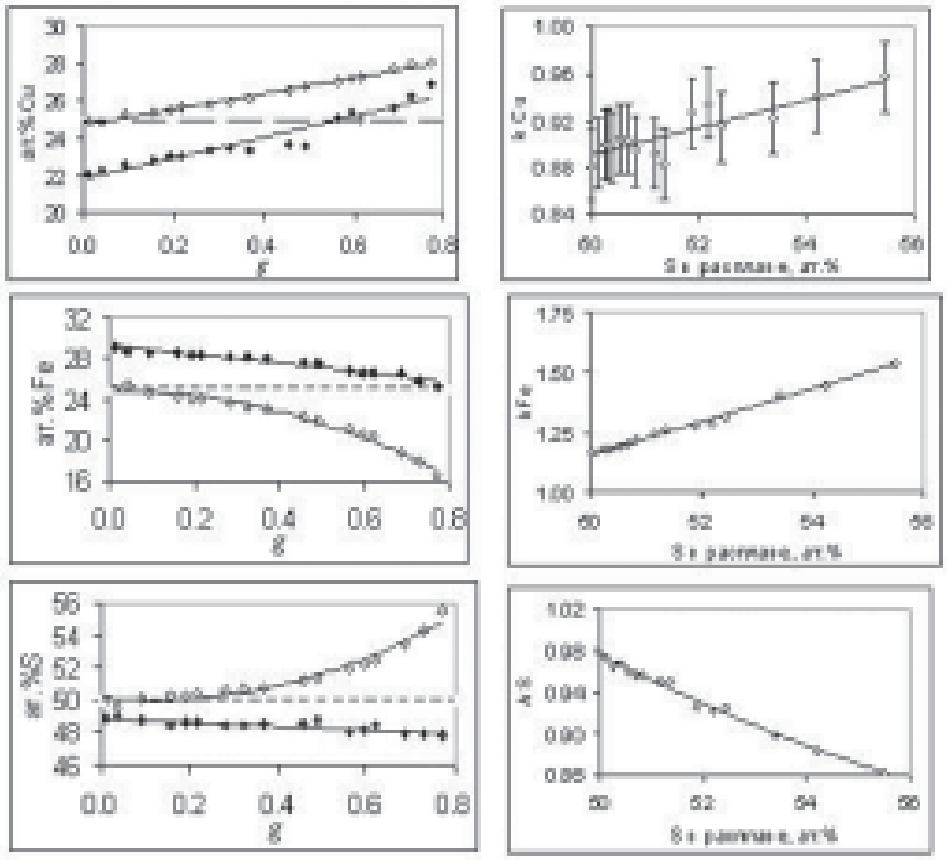


Рис. 1. Кривые распределения Cu, Fe и S и зависимости коэффициентов распределения этих компонентов от содержания S в расплаве.

На кривых распределения светлые ромбы соответствуют концентрации элементов в расплаве, затемненные — в твердой фазе. Штриховой горизонталью показана концентрация компонента в исходном расплаве. G — доля закристаллизовавшегося расплава

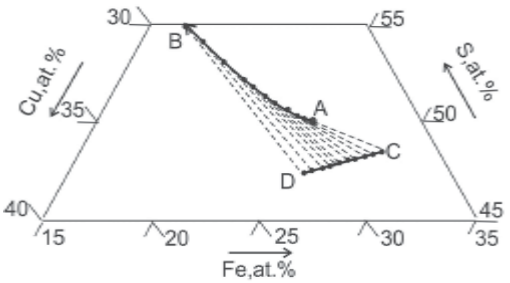


Рис. 2. Отображение результатов направленной кристалл и - зации на треугольнике составов.

A — исходный расплав; AB и CD — траектории изменения состава расплава и твердого образца; пунктирными линиями показана трансформация конод в процессе кристаллизации; AC — конода в момент начала кристаллизации; BC — конода при g ~0.8

Благородные металлы имеют тенденцию к образованию собственных фаз (лаурита, высоцкита и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-05-64172).

Литература

1. *Kullerud G., Yund R. A., Moh G. H.* Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S systems // Econ. Geol. Monograph. 1969. V. 4. P. 323—343.

2. *Barton P. B.* Solid solution in the system Cu-Fe-S. P. 1. The Cu-S and CuFe-S join // Econ. Geol. 1973. V. 68. N 4. P. 445—465.

3. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов / Пер. с англ.; под ред. Некрасова И. Я. М.: Мир, 1981. 573 с.

4. *Косяков В. И., Синякова Е. Ф.* Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия. 2005. № 4. С. 415—428.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНОЙ МАТРИЦЕ И ВНЕ ЕЕ

А. Ф. Сметанников[1], С. Н. Шанина[2] В. А.Синегрибов[3], Т. Б. Юдина[3], П. Ю. Новиков[3], Э. М. Седых[4]
[1]Горный институт Пермского НЦ УрО РАН, Пермь
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[3]ВНИИ химической технологии, Москва
[4]ГЕОХИ РАН, Москва

Благородные металлы в соляных породах Верхнекамского месторождения представлены органическими соединениями Au, Pt, Pd, входящими в состав нерастворимого в воде остатка (Н.О.) соляных пород, а при переработке руд — в Н.О. глинисто-солевых отходов (шламов).

Определение содержаний благородных металлов в исходной соляной породе, ее Н.О. и Н.О. шламов представляет собой серьезную проблему. Дело в том, что при отделении Н.О. от соляной матрицы, происходит преобразование структуры и состава, органической составляющей Н.О. Это выражается в блокировании органических соединений Au, Pt, Pd, их агрегации, изменении состава и, неравномерном перераспределении в Н.О. соляной породы или шлама. Присутствие в шламах техногенной органики (амины и полиакриламиды) форсирует и интенсифицирует этот процесс [1—5]. В результате перестает работать аналитическая методика опробования, и корректный анализ благородных металлов в продуктах переработки соляных пород невозможен.

Проблема методологии анализа органических соединений Au, Pt, Pd разделяется на две. С одной стороны — это анализ форм нахождения и определение содержаний благородных металлов в соляной породе и ее компонентах. С другой — проблема разработки промышленной технологии переработки шламов, где основные вопросы связаны с определением содержаний благородных металлов в исходном сырье (шламе), промежуточных продуктах и конечном продукте (товарном растворе).

Первая проблема решалась с помощью “фазового” анализа [3]. Для этого последовательно анализировались соляные породы (сильвиниты, карналлиты, каменная соль, глинисто-ангидритовые образования) и Н.О. соляных пород. Установлено, что благородные металлы сконцентрированы в Н.О. соляных пород. Далее анализировались хлороформенные и спиртобензольные вытяжки из Н.О. соляных пород. Определение содержания в них Au, Pt, Pd атомно-спектральными методами помогло установить природу соединений Au, Pt, Pd, их принадлежность к легким битумоидам, являющихся составляющей органического вещества нерастворимого остатка соляных пород. По данным ИК-спектрометрии выделенные битумоиды представлены более чем двадцатью различными соединениями. При этом принадлежность благородных металлов к конкретному соединению остается под вопросом, решение которого возможно с помощью хромато-масс-спектрометрометрического анализа индивидуальных соединений благородных металлов.

Решение второй проблемы — еще более сложная задача, поскольку анализ продуктов технологического передела Н.О. шламов (огарки, кеки, продуктивные и товарные растворы) представляет особые трудности. Во-первых, это разработка способа вскрытия заблокированных соединений и, во-вторых, анализ исходного сырья и продуктов переработки. Анализ растворов после выщелачивания огарков (далее продуктивные растворы) затруднен в связи с присутствием большого количества сопутствующих металлов. Количество их составляет, для халькофильных элементов (Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Sb, Bi) от 0.5 г/т и выше, содержание Zn достигает 370 г/т , для редкоземельных элементов (14 элементов) от 0.66 г/т. Содержание церия — 32 г/т , для редких металлов до 3 г/т, для щелочноземельных элементов до 100 г/т, для U и Th — 6 и 5 г/т соответственно. При анализе продуктивного раствора методами ИСП МС и ЭТААС происходит наложение спектров и подавление полезного сигнала. В силу этих причин анализировался только конечный продукт передела товарный раствор, полученный после избирательной сорбции Au, Pt, Pd из продуктивного раствора и последующей десорбции.

С учетом высказанных соображений было введено понятие “технологический анализ”. Его суть заключается в том, что посредством обжига в интервале температур 500—800 °С в присутствии хлоридного агента, роль которого выполняет каменная соль, наночастицы органических соединений Au, Pt, Pd отжигаются и указанные металлы образуют кислоторастворимые хлоридные соединения, которые могут выщелачиваться растворами минеральных кислот (в отличие от традиционных методик, где исследуемая проба полностью переводится в раствор). Проба проходит полный цикл технологического передела: хлорирующий обжиг, выщелачивание слабыми растворами минеральных кислот, сорбцию из полученного после выщелачивания раствора соединений благородных металлов на промышленный сорбент АМ-2Б, десорбцию кислотами [4, 5]. В конце этого цикла получается товарный раствор, который и анализируется на содержание благородных металлов. Здесь определяется “извлеченное” содержание благородных металлов. Преимуществом является использование той навески, которая нужна для определенной ста-

дии исследований (лабораторной, укрупнено-лабораторной, опытно-промышленной), то есть здесь существует возможность уйти от абсолютно непредставительных 2–5 г навесок, используемых в традиционных аналитических методиках и исключить "непопадание" исследуемого материала в анализ.

Для определения содержания благородных металлов в исходном сырье разрабатывается дополнение к методике, которое заключается в том, что при условии полного перевода наночастиц органических соединений Au, Pt, Pd в кислоторастворимую форму, кек после выщелачивания огарка с возможным остаточным содержанием благородных металлов, подвергается полному разложению в соответствии с традиционными методиками. Здесь используется то обстоятельство, что остаточные благородные металлы уже переведены в кислоторастворимую форму. Затем расчетным путем по количеству извлеченного металла и содержанию в хвостах можно выйти на исходное содержание благородных металлов в анализируемом объекте.

Таким образом, с учетом полученных результатов, изменился методологический подход к исследованиям Au, Pt, Pd в соляных породах в фундаментальном и прикладном аспектах. Методология исследований включает в себя как решение фундаментальных задач (формы нахождения и механизмы образования и преобразования наночастиц благородных металлов в хлоридной матрице и вне ее), так и прикладных задач по разработке промышленной технологии извлечения благородных металлов из продуктов переработки соляных пород.

Произошло и изменение геохимической парадигмы. Основное ее содержание — смена представлений о формах нахождения благородных металлов, которая диктует смену методологии исследований.

Литература

1. *Сметанников А. Ф., Кудряшов А. И.* Содержание и распределение Au, Ag и Pt-металлов в сильвините Верхнекамского месторождения // Геохимия, № 9. 1995. С. 1348—1351.

2. *Шанина С. Н., Сметанников А. Ф.* Состав органического вещества соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы международной конференции "Углерод: минералогия, геохимия и космохимия". Сыктывкар. 2003. С. 186—189.

3. *Сметанников А. Ф., Шанина С. Н.* Особенности минералогии и формы нахождения благородных металлов в солях Верхнекамского месторождения // Материалы всероссийского совещания "Минералогия Урала-2003". Миасс, 2003. т. 2. С. 20—29.

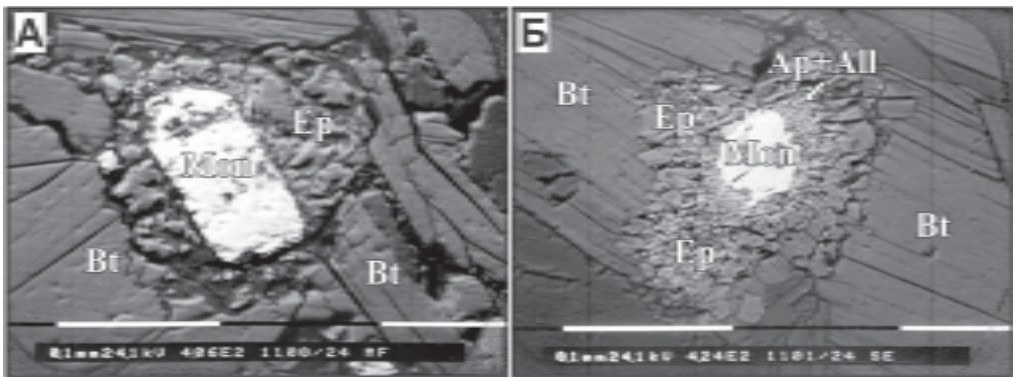
4. *Сметанников А. Ф., Синегрибов В. А., Юдина Т. Б., Седых Э. М.* Извлечение благородных металлов из глинисто-солевых отходов калийных предприятий Верхнекамья / / Химическая технология, № 1, 2004. С. 26—27.

5. *Сметанников А. Ф., Оносов Д. В., Шанина С. Н. и др.* Некоторые особенности поведения соединений благородных металлов из соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы международного совещания "Плаксинские чтения-2005". СПб, 2005. С. 378—381.

ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И IN-SITU Th-U-Pb МИКРОЗОНДОВОЕ ДАТИРОВАНИЕ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА ИГРАЛИЩЕНСКОГО ГРАНИТНОГО ПЛУТОНА (ЮГО-ЗАПАДНАЯ БОЛГАРИЯ)

М. П. Тарасов, Е. Д. Тарасова
Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии БАН, София, Болгария

Процессы гидротермального изменения магматогенных монацита и ксенотима, влияние этих процессов на индикаторные свойства минералов и на возможности определения возраста являются актуальными темами последних лет [1—4]. В настоящей работе эти проблемы рассматриваются на примере акцессорных минералов Игралищенского гранитного плутона (юго-западная Болгария). Плутон представляет собой достаточно крупное (32 км^2) интрузивное тело мусковит-биотитовых и мусковитовых (в меньшей степени) гранитов S-типа (ASI = 1.04—1.31), внедренное в метаморфические породы (гнейсы, гнейсо-сланцы и амфиболиты). Первоначальное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.70804) пород свидетельствует о преобладающем коровом источнике магмы, а U-Pb датировка по циркону указывает возраст 240 Ma [5]. Монацит, ксенотим и продукти их изменения (торит/хуттонит, ураninит, алланит) являются характеристическими REE-Y-Th-U минералами плутона, составляя суммарно около 0.3 % его объема. Для монацита и ксенотима характерны почти идентичные структуры обрастания эпидотом и псвдоморфного замещения апатит-алланитовым агрегатом (рисунок). Подобные структури описани в [3, 4] и отнесени к продуктам замещения первичного акцессорного минерала апатит-алланит-эпидотовой короной. Наши данные (рисунок) показывают, что формирование эпидота (магматический процесс ?) и изменение монацита и ксенотима (постмагматический процесс) не являются взаимосвязанными явлениями. Изменение монацита и ксенотима протекает на двух взаимосвязанных уровнях, хорошо соответствующим представлениям [1, 2].



Микроструктуры обрастания и замещения монацита: (А) случай обрастания монацита эпидотом без замещения; (Б) апатит-алланитовая псевдоморфоза по монациту, окруженная эпидотовой короной

Первый уровень влючает в себя частичное изменение состава и образование дефектной структуры двух минералов, что проявляется в формировании пятнистой микроструктуры минералов в СЕМ изображениях, полученных в режимах обратно-отраженных и вторичных электронов. Микрозондовые анализы измененных участков показывают суммы, значительно ниже 100 %, — свидетельство существования пустот/пробелов в структуре минералов. Второй уровень изменения соответствует полному разрушению структур монацита и ксенотима — псевдоморфизацией сложной смесью апатита и алланита (рисунок) с возможним участием бритолита, бастнезита или кальцинсита. Типичными сопутствующими вторичными минералами в этом случае являются торит (или хуттонит) и постмагматический ксенотим — для монацита, и уранинит — для магматогенного ксенотима. Эти вторичные минералы в виде отдельных зерен или прожилков проникают также и внутрь монацита и ксенотима. *In situ* Th-U-Pb микрозондовое датирование неизмененных участков монацита и ксенотима дают возрасты около 240 Ma (±20 Ma), хорошо соответствущие данным изотопной геохронологии по циркону. С другой стороны, измененные участки двух минералов (прежде всго ксенотима) показывают очень большой разброс от 190 до 400 Ma, что свидетельствует о существенном изменнии всей Th-U-Pb изотопной системы. Вторичные актиноидные минералы торит/хуттонит и уранинит показывают возрасты ≤200 Ma (торит/хуттонит — 130—180 Ma, уранинит 190—200 Ma), которые трудно могут бить отнесены к постмагматической деятельности Игралищенской магматической системи. По всей видимости, полученные нами возрасты <200 Ma для измененных участков монацита, ксенотима и вторичных Th-U минералов отражают и другие наложенные процессы, как например, формирование в изучаемом районе комплекса вулканогенных пород с возрастом 33 Ma, о чем свидетельствует также и Rb/Sr датировка (~36 Ma) самого Игралищенского плутона [5].

Авторы выражают признательность за финасовую поддержку Болгарскому фонду научных исследований, грант — НЗ-1304/03.

Литература

1. *Poitrasson F., Chenery S., Bland D. J.* Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications // Earth and Planetary Science Letter. 1996. V. 145. 79—96.

2. *Poitrasson F., Chenery S., Shepherd Th. J.* Electrone microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implication for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics//Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. V. 64. N 19. 3283—3297.

3. *Broska I., Williams C. T., Janak M., Nagy G.* Alteration of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia // Lithos. 2005. V. 82. 71—83.

4. *Finger F., Broska I., Roberts M. P., Schermaier A.* Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps//American Mineralogist. 1998. V. 83. 248—258.

5. *Zidarov N., Peytcheva I., von Quadt A., Tarassova E., Andreichev V.* Timing and magma sources of the Igralishte pluton (SW Bulgaria): preliminary isotope-geochronological and geochemical data // Proceedings. Annual Scientific Conference of the Bulgarian Geological Society "Geology 2004". 2004. 116—118.

SULFUR SPECIATION AND SPECIES TRANSFORMATION UNDER ANNEALING IN LAZURITE-TYPE MINERALS: A COMPARATIVE XPS AND XAS STUDY

V. L. Tauson[1], J. Goettlicher[2], A. N. Sapozhnikov[1], S. Mangold[2], E. E. Lustenberg[1]
[1]Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia
[2]Institute for Synchrotron Radiation, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany

Sulfur speciation in lazurite ($(Na,Ca)_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S)_2$, sodalite group mineral), its polymorphs and annealing products is studied using S 2p X-ray photoelectron spectroscopy and S K-edge XANES spectroscopy. The samples were extracted from the lazurite-bearing metasomatites at the lazurite deposits Pokhabikha, Tultui, and Malobistrinskoe of the Slyudyanka metamorphic sequence (Southern Baikal region, East Siberia). Experiments on annealing of lazurite were done both-ways, in the system open to atmospheric oxygen in alundum crucibles and in a close system where the samples together with a Cu-Ni oxygen buffer mixture were placed in silica glass ampules [1]. Lazurite batches with different grain sizes were used. The starting materials were cubic lazurite from Pokhabikha, orthorhombic lazurite from Tultui, and sulfide sodalite prepared from these two samples in silica glass ampules in the presence of a Fe+FeS mixture at 700 °C during 3-4 days.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were obtained using a Riber LAS-3000 spectrometer with an unmonochromated AlK_a (1486.6 eV) radiation. Each sample was powdered to ~0.01—0.02 mm just before its emplacement into the analytical chamber. The recorded spectra (sulfur 2p spin-orbit doublets) were fitted using a non-linear background subtraction and a Gaussian-Lorentzian model to get accurate binding energies and peak areas, and to resolve overlapping peaks. Sulfur K-edge XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra were recorded at the synchrotron radiation source ANKA. Samples were prepared by coating them as powder on a self-adhesive Kapton film. X-ray absorption spectra (XAS) of the samples and reference substances were measured at the sulfur K edge in the energy range from 2.45 to 2.8 keV in transmission mode. A silicon 111 crystal pair was used for energy monochromatization.

The results demonstrate the complementarity of both methods. XPS is more sensitive to the species located close to the surface of crystals but gives for example less information on sulfide sulfur in the samples of sulfur containing sodalites where surfaces are oxidized. XAS is sensitive to bulk sulfur species and therefore shows rather sulfide than oxidized sulfur species for such samples. However, both methods clearly indicate sulfate and polysulfides as main constituents in the structural cages of lazurite. Additionally, the data indicate sulfur species such as sulfite, mainly occurring as a near-surface form, thiosulfate, monosulfide, and native sulfur. The non-cubic (orthorhombic and triclinic) lazurites — rich in sulfide — are characterized with high contents of polysulfide anions, more than 20 at. % of total S. The cubic variety with low-to-intermediate S/SO_4 ratios contains less polysulfide species, the lower limit of polysulfide (primarily S_3^-), responsible for the blue coloration of lazurite, is ~0.4 at. %.

Two mechanisms of transformation of polysulfide anions are considered. They depend on whether free access of atmospheric oxygen to the bulk of crystal is possible (like in fine grained powders) or without free access (like in coarse grains). The first mechanism can be described as the interaction of polysulfide with sulfate anion to form sulfite ions:

$$SO_4^{2-} + S_3^{2-} + O_2\,(gas) = 2\,SO_3^{2-} + S_2\,(gas). \quad (1)$$

Whereas in the presence of polysulfide and thiosulfate, sulfate and native sulfur are formed:

$$S_x^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2.5\,O_2 = x\,S^o + 2\,SO_4^{2-}. \quad (2)$$

Reaction (2) is most likely for rhombic lazurites which are rich in sulfide sulfur. On the basis of reaction (1) but without free access of atmospheric oxygen (e.g. in coarse grains), S_3^- can be transformed by the interaction with sulfate to thiosulfate and possibly S_2O^-, or by disproportionation into S^0 and S^{2-}. This reaction gives rise to the formation of S^0 observable in natural lazurites but more often released unless it represents a cage constituent of the bulk structure [2]. We suppose that initially, in the high-temperature cubic form of lazurite, S_3^- is lacking in the structure, and it can be formed during ordering processes and polymorphic transformations accompanied by atomic displacements providing the possibility of reactions between anions in adjacent cages. One of the reactions that form S_3^{2-} is suggested cancrinite, a mineral with a related structure to sodalite group minerals where cages form open channels parallel to the hexagonal c-axis [3]:

$$S_2O_3^{2-} + S_2O_3^{2-} = SO_3^- + SO_3^{2-} + S_2^-, \quad (3)$$

followed by

$$S_2^- + S^- = S_3^{2-}. \quad (4)$$

However, from our viewpoint, it seems quite unlikely that two anions coordinated to Na can occupy the same cage. Therefore, another reaction may be proposed:

$$S_2O_3^{2-} + S_2O_3^{2-} = SO_4^{2-} + S_3^{2-} + O_2\uparrow. \quad (5)$$

This shows that additional anions can participate in the reactions of the more abundant sulfate and polysulfide anions giving rise to the formation and degradation of color centers.

Structural modifications of lazurite show different anionic compositions in their cages and therefore, cannot be considered as polymorphs in the strict sense. Rather, they represent phases of variable composition depending

on temperature, SO_2 fugacity; ordering and ratios of the cations Na and Ca. Modulations of the lazurite structure are possibly governed by ordering of three types of clusters that are polysulfide, thiosulfate, and sulfate. Their compositions and ratios depend on external (e.g., temperature, redox conditions) and internal conditions (sulfur content, Na/Ca ratio).

References

1. *Tauson V. L., Sapozhnikov A. N.* (2005): Stability of the modulated structure of Baikal lazurite and its recrystallization at a temperature of 600 °C over a wide range of sulfur dioxide fugacities. Crystallography Rep. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. S1—S9.

2. *Fleet M. E., Liu X., Harmer S. L., Nesbitt H. W.* Chemical state of sulfur in natural and synthetic lazurite by S K-edge XANES and X-ray photoelectron spectroscopy. Can. Mineral. 2005. V. 43. N 5.

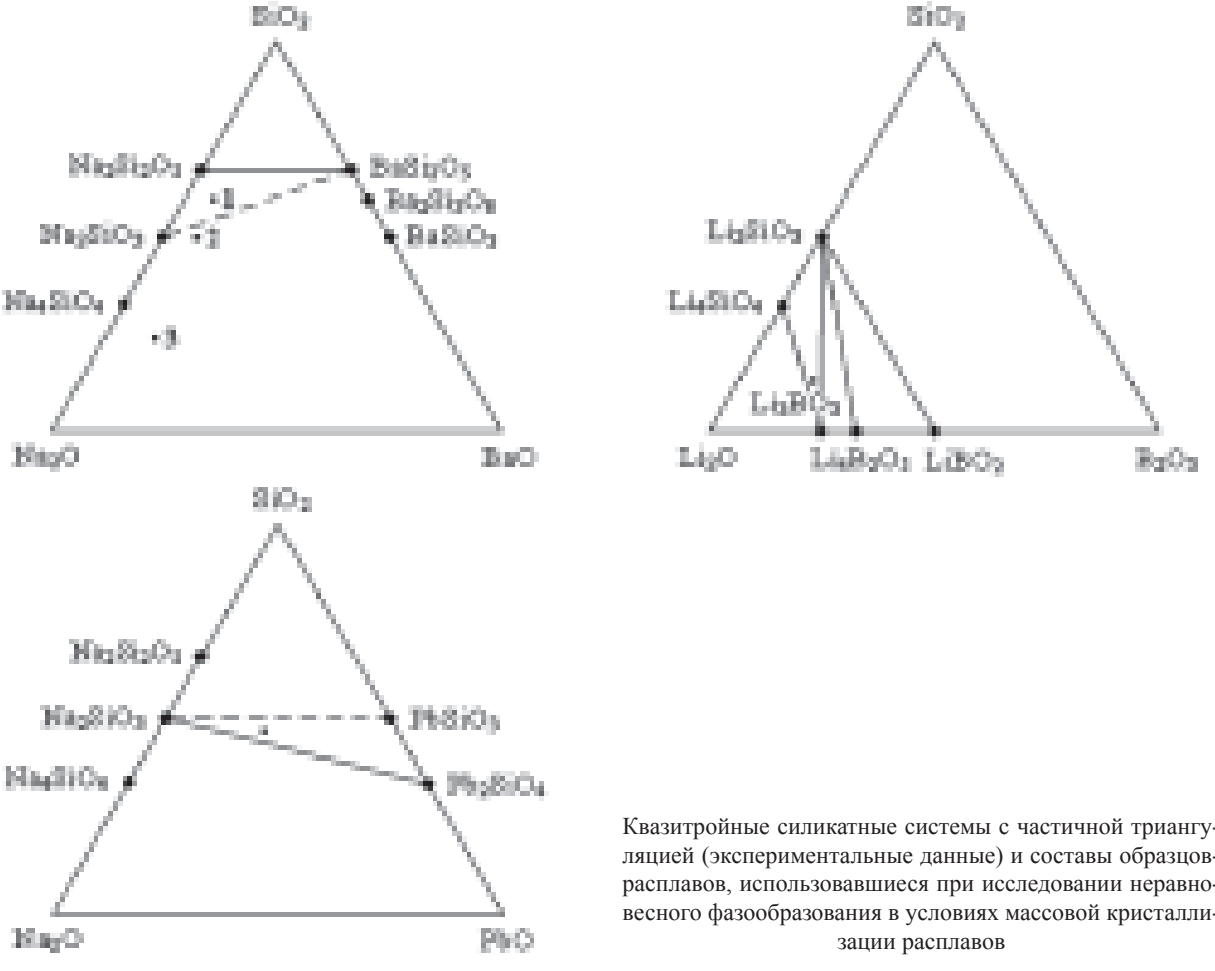
3. *Reinen D., Lindner G.-G.* The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids. Chem. Soc. Rev. 1999. V. 28. P. 75—84.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГЕНЕЗИСА В УСЛОВИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Е. Г. Цветков, Г. Г. Храненко
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

Структуры силикатов построены определённым образом скомбинированной совокупностью $[SiO_4]$ тетраэдров (изолированных, цепочек, лент и т. д.), формирующих некую анионную сферу (сферы) координации катионов. Поэтому, для кристаллизации той или иной фазы требуется необходимое содержание в расплаве анионных фрагментов соответствующей конфигурации, которое определяется не только концентрацией структуроформирующих катионов, но и их преимущественным позиционированием относительно доминирующих анионных группировок.

Наши предшествовавшие исследования обнаружили в продуктах кристаллизации поликомпонентных боратных расплавов фазы, появление которых не могло интерпретироваться равновесными их соотношениями [1]. Эксперименты по кристаллизации силикатных расплавов (рисунок), условия проведения



Квазитройные силикатные системы с частичной триангуляцией (экспериментальные данные) и составы образцов-расплавов, использовавшиеся при исследовании неравновесного фазообразования в условиях массовой кристаллизации расплавов

Условия и результаты кристаллизации образцов силикатных расплавов

Система	Составы образцов расплава, моль. %	Условия приготовления образцов	Выявленные фазы (РФА, оптич. микроскоп)
Na_2O-BaO-SiO_2	Na_2O = 34, BaO = 6, SiO_2 = 60 Na_2O = 43, BaO = 7, SiO_2 = 50 Na_2O = 64, BaO = 9, SiO_2 = 27	Масса образца ~ 20г, Т расплава ~ 900°С (квазиизотерм. услов.), Время выд. ~ 20 часов, Охлаждение расплава ~ 10^3 °/мин.	Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, $BaSi_2O_5$, $Ba_2Si_3O_8$, Na_4SiO_4, SiO_2 (ст.). Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, $BaSi_2O_5$, $Ba_2Si_3O_8$, Na_4SiO_4, SiO_2 (ст.). Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, $BaSi_2O_5$, $BaSiO_3$, Na_4SiO_4
Li_2O-B_2O_3-SiO_2	Li_2O = 69, B_2O_3 = 16, SiO_2 = 15	----- // -----	Li_3BO_3, $Li_4B_2O_5$, Li_4SiO_4, Li_2SiO_3, $LiBO_2$
Na_2O-PbO-SiO_2	Na_2O = 30, PbO = 22, SiO_2 = 48	----- // ----- То же, Т р-ва ~ 1000°С, Время выд. ~ 70 часов	Na_2SiO_3 + стекло. $PbSiO_3$, Pb_2SiO_4, Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, Na_4SiO_4

и результаты которых представлены в таблице, свидетельствуют о достаточно общем характере такой неравновесной кристаллизации расплавов с поликонденсирующейся анионной составляющей. В то же время, продукты кристаллизации расплавов, которым не свойственно образование полианионов (карбонатных, нитратных и т. п.), всегда соответствуют условиям равновесного фазообразования.

В рамках развиваемой нами концепции о характере структурных трансформаций в процессах плавления и кристаллизации, структурных элементах поликомпонентных расплавных сред [2—4] — вышеприведённые экспериментальные результаты находят удовлетворительное объяснение. Так, перегрев силикатных, боратных и т.п. расплавов стимулирует активную диссоциацию характерных для данной среды катион-анионных ассоциативных комплексов [2—4], разупорядочение взаимопозиционирования катионов и окружающих их анионных группировок. Это приводит с одной стороны — к повышению степени поликонденсации полианионных группировок в расплаве, с другой — появлению элементарных их фрагментов, что хорошо фиксируется методами КРС- и ИК-спектроскопии. Иными словами, анионная составляющая подобных расплавов дифференцируется на орто-/диорто- и полирадикальную (ди-, три-, тетра- и т. д.) компоненты. Они, в свою очередь, и обуславливают генезис неравновесных для заданного состава кристаллических фаз (или даже стёкол) при охлаждении такой расплавной среды. Подобный сценарий затвердевания провоцируется достаточно вялой кинетикой переструктурирования крупных фрагментов анионного поликонденсата при снижении температуры.

Таким образом, кристаллогенезис в силикатных расплавах, характеризующихся активной поликонденсацией анионной составляющей, происходит в условиях той или иной степени их катион-анионной дифференциации, определяемой термо-временной предысторией расплавной среды. Это может приводить к разномасштабному появлению дополнительных фаз (субфаз), по сути — формированию неравновесных парагенезисов, нередко наблюдаемых в продуктах природного минералообразования.

Представляемая работа поддерживается грантом РФФИ № 04-05-64438.

Литература

1. *Tsvetkov E. G., Khranenko G. G.* Natural differentiation of borate melt components and its influence on nucleation and growth of barium metaborate (BBO) crystals // Journal of Crystal Growth. 2005. v. 275. iss. 1-2. P. e675—e680.

2. *Tsvetkov E. G.* Some concepts of structural transformations during melting (solution) and crystallization of complex compounds // Proceedings of Fifth International Conference on Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer. Obninsk. 2003. v. 1. P. 136-146.

3. *Цветков Е. Г., Давыдов А. В.* Кооперативные взаимодействия компонентов в процессах плавления и кристаллизации // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. С. 437—439.

4. *Tsvetkov E. G.* Model concept on the role of structure-forming cations in self-assembling of molten crystallization media with ionic-covalent interactions // Journal of Crystal Growth. 2005. v. 275. iss. 1-2. P. e53—e59.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ МИНЕРАЛОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ (WWW-МИНКРИСТ)

А. В. Чичагов, Д. А. Варламов
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

МИНКРИСТ (MinCryst) — Кристаллографическая и Кристаллохимическая База данных, развивающаяся в двух вариантах: **локальном** (отдельный ПК) — с 1985 г., и, с 1997 г., в **сетевом (WWW)**: **http://database.iem.ac.ru/mincryst.** Сетевой вариант (WWW-МИНКРИСТ), в свою очередь, также развивается в двух вариантах: русскоязычном и англоязычном с соответствующими интерфейсами. Информационный Фонд локального и сетевого вариантов МИНКРИСТа идентичен и к настоящему времени насчитывает **6330 записей** по природным и синтетическим минералам, структурным аналогам минералов, избранным неорганическим веществам (силикатам), простым веществам и простым окислам (всего 2800 кристаллических фаз с уникальными названиями).

Стержневая идея МИНКРИСТа — **синтез** информации о кристаллической фазе, рассматриваемой как "монокристалл" (фундаментальная характеристика — координаты атомов в элементарной ячейке) и как "поликристалл" (фундаментальная характеристика — межплоскостные расстояния) и **замена** экспериментальных поликристалл-стандартов расчетными делает МИНКРИСТ универсальной, комплексной и оригинальной разработкой, не имеющей аналогов ни в России, ни за рубежом.

Ядро МИНКРИСТа — База данных по кристаллическим структурам минералов и их структурных аналогов. Именно только эта составляющая извлекается из материалов, опубликованных в открытой печати. Специально разработанный Программный Пакет позволяет автоматически сформировать вторую, производную от первой, Базу расчетных поликристалл-стандартов, и таким образом реализовать стержневую идею МИНКРИСТа о двух типах информации о кристаллической фазе.

БАЗОВАЯ ЗАПИСЬ по индивидуальному кристаллическому веществу содержит информацию о химическом составе, симметрии, параметрах элементарной ячейки, координатах атомных позиций с изотропными температурными факторами и заселенностями, информацию о межплоскостных расстояниях, *HKL*-индексах и интенсивностях сильнейших рефлексов рентгенодифракционной картины поликристалл-стандарта, а также ссылки на соответствующие публикации по расшифровке или уточнению кристаллической структуры. Запись специфицируется по полезному свойству, особенностям химического состава и структуры, а также по PT-условиям синтеза. Минералы классифицированы по низшим таксонам Структурно-химической систематики А. А. Годовикова [1]. В 2004 г. в МИНКРИСТ были введены новые разделы. Первый касается оценки потенциальной энергии кристаллической решетки минералов и их структурных аналогов экспресс-расчетом по уравнению, предложенному Глэссером и Дженкинсом [2, 3]. Расчет дает значения с точностью до 7 % для кристаллических фаз, имеющих энергию более 5000 kJ/mol. И такая оценка выполнена для 2000 кристаллических фаз, входящих в Фонд МИНКРИСТа.

Второй новый раздел связан с систематикой минералов в соответствии с новейшей кристаллохимической классификацией М. Чириотти [4]. Структура минерала, отражаемая **формулой его структурного типа** [5] в сочетании с кристаллографическими параметрами и характеристиками, доминирует в основах этой чисто кристаллохимической классификации. Таксон по Чириотти характеризует совокупность минералов, для которых может быть написана общая формула структурного типа. И если МИНКРИСТ включает информацию о неорганических кристаллических фазах — **структурных аналогах минералов**, то классификация по М.Чириотти дает Пользователю МИНКРИСТа информацию об **изоструктурных группах** среди минералов. Таким образом, эта классификация прекрасно дополняет кристаллохимический аспект МИНКРИСТа.

WWW-МИНКРИСТ интегрирован через систему ссылок с сетью международных минералогических Баз данных, и, таким образом, через МИНКРИСТ можно выйти на любой тип информации о минералах. В свою очередь, данные из WWW-МИНКРИСТа могут быть вызваны во внешние Базы данных через механизм генерального запроса.

В 2005 г. разработана новая программа графического анимированного изображения моделей кристаллических структур как в шарах-сферах, так и в **полиэдрах.** Программа **WWW-CrystPic** формирует трехмерное изображение модели кристаллической структуры и реализована в виде Java-3D-апплета.

К WWW-МИНКРИСТу обеспечен свободный и постоянный доступ любому Пользователю сети ИНТЕРНЕТ. Клиентская часть может быть представлена любым графическим WWW-браузером, реализованным на любой платформе с поддержкой языков Java и JavaScript.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-07-90196).

Литература

1. *Годовиков А. А.* Структурно-химическая классификация минералов // 1997, Москва, 248 с.

2. *Glasser L., Jenkins H. D. B.* Lattice Energies and Unit Cell Volumes of Complex Ionic Solids // J. Amer. Chem. Soc., 2000, 122(4), pp. 632—638.

3. *Jenkins H. D. B., Glasser L.* Ionic Hydrates, $M_pX_q.nH_2O$: Lattice Energy and Standard Enthalpy of Formation Estimation // Inorg. Chem., 2002, 41, pp. 4378—4388.

4. *Ciriotti M. E.* xS-mineral classification // Torino, Italy, 2003, 330 p.

5. *Smith Deane K., Roberts Andrew C., Bayliss Peter, and Liebau Friedrich* A systematic approach to general and structure-type formulas for minerals and other inorganic phases // Am. Miner., 1998, Vol. 83, pp. 126—132.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИСТЕРИТОВ

Б. Б. Шкурский
Российский государственный геолого-разведочный университет, Москва

Моделированием результирующей индикатрисы структур распада проверена совместимость дискутируемых оценок состава основной фазы и правой границы перистеритовой области с оптическими свойствами низких плагиоклазов (НП).

Постановка вопроса. Кислые НП имеют разрыв смесимости в области An_2-An_{22-35}. В интервале An_2-An_{15-17} допускается распад с участием кислой фазы (КФ) An_{0-2} и основной фазы (ОФ) An_{18-30}, общепринятая оценка — An_{25} [2, 6]. Согласно [1], эта оценка занижена, истинный состав ОФ перистеритов — An_{33-35}. Действительно, известны распавшиеся An_{19} и $An_{24,5}$ [1, 3]. Нелинейный характер зависимостей показателей преломления и угла 2Vg (рис. 1) от валового состава НП — одно из оснований для снижения оценки состава ОФ до An_{18-25} и сужения двухфазной области до An_{0-2}-An_{15-17}. Теоретические расчеты таких зависимостей для срастаний фаз $An_{2,5}$ и An_{35} [5] не предсказывают наблюдаемого максимума 2Vg при составе An_{25-26}, что способствует принятию именно этого значения как предельной оценки состава ОФ перистеритов. Характер зависимостей оптических свойств от состава и строения НП, с учетом [1, 3], заслуживает уточнения; этому, в частности, должно способствовать численное моделирование подобных зависимостей в рамках развитой автором новой модели оптической смесимости [4].

Моделирование. В качестве исходных данных приняты аппроксимации по данным из [5] зависимостей оптических свойств НП от состава. Отыскивались характеризуемые исходными значениями оптических параметров пары составов КФ и ОФ, обеспечивающие наилучшее соответствие наблюдаемым величинам рассчитанных оптических свойств срастаний с валовыми составами, заполняющими интервал между КФ и ОФ. Варьировались составы КФ от An_0 до An_5 и ОФ от An_{20} до An_{35}. Объёмные доли КФ и ОФ являлись функцией валового состава срастания. В расчёте учтена ориентация индикатрис КФ и ОФ относительно плоскости срастания, согласно [4].

Результаты. Отклонения КФ от An_0 ухудшают согласие при любых составах ОФ и ориентациях плоскостей срастания, равно как и отклонение последних от (0-8,1). Вариации состава ОФ, при КФ - An_0, приводят к своеобразным зависимостям: расчетные кривые 2Vg (рис. 2), при составах ОФ An_{26}-An_{35}, имеют максимумы в области промежуточных составов. Такой эффект обусловлен анизотропией формы при оптической смесимости в слоистых гетероструктурах [4]. Возможность рационального обоснования “аномального” поведения 2Vg при составах ОФ правее критической точки An_{25} снимает кристаллооптические возражения против расширения перистеритовой области. Хотя полученные результаты расчётов и не позволяют утверждать, что состав ОФ обязательно достигает An_{33-35}, как предполагали Н. К. Крамаренко и соавторы [1], такие составы теперь не кажутся столь невероятными.

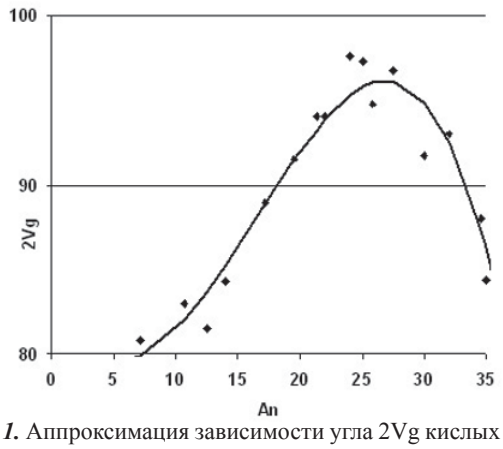


Рис. 1. Аппроксимация зависимости угла 2Vg кислых низких плагиоклазов от состава. Точки — данные по [2]

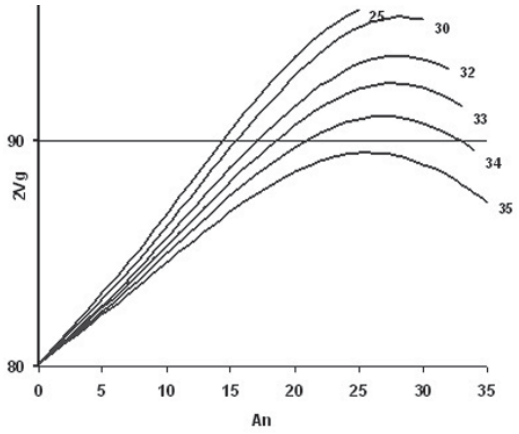


Рис. 2. Расчётные величины 2Vg для НП. Состав: КФ — An_0, ОФ — варьируется (номера у кривых)

Выводы: 1) не исключено двухфазное строение НП в интервале составов An_{16}-An_{35}; 2) составы ОФ заключены в интервале An_{22}-An_{35}. Таким образом, характер зависимости оптических свойств НП от состава в интервале An_0-An_{35} не противоречит возможности расширения перистеритовой области вправо от общепринятой границы.

Литература

1. *Крамаренко Н. К. и др.* Методика и результаты исследования фазового состава плагиоклазов из пегматитов Карелии // ЗВМО. 1981. В. 1. С. 100—110.

2. Минералы. Справочник. Т. V, Вып. 1. М.: Наука, 2003. С. 583.

3. *Серебряков Н. С. и др.* Перистериты из пегматитов Северной Карелии // ЗВМО. 1999. Вып. 6. С. 90—98.

4. *Шкурский Б. Б.* Новая количественная модель оптической смесимости в полисоматических кристаллах слоистой структуры и политипах // Изв. Вузов. Геология и разведка. 2005. № 4. С. 37—42.

5. *Hauser J., Wenk H.* Optical properties of composite crystals // Zeits. Krist. 1976. Bd. 143. S. 188—219.

6. *Ribbe P. H.* Exsolution textures in ternary and plagioclase feldspars; interference colors // Feldspar mineralogy. Reviews in mineralogy. Vol. 2. 1983. p. 241—270.

ЭФФЕКТ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ В ОПТИЧЕСКИ ГОМОГЕННЫХ СЛОИСТЫХ ГЕТЕРОКРИСТАЛЛАХ. ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ

Б. Б. Шкурский
Российский государственный геолого-разведочный университет, Москва

Оптически гомогенные гетерокристаллы (ГК), многие из которых имеют слоистое строение, проявляют оптическую смесимость (ОС). Оптические свойства слагающих их компонентов (сред) взвешенно по объемам участвуют в формировании результирующей индикатрисы (РИ). Приближенные варианты решения прямой задачи ОС (нахождение РИ по параметрам сред) рассмотрены в [2], где признается отсутствие точного решения для общего случая анизотропных компонентов, в котором учитывался бы связанный с пластинчатым строением эффект анизотропии формы (АФ). Такое решение (в приближении $\lambda > \infty$), оперирующее тензорами диэлектрической проницаемости ε с учетом ориентировки плоскости срастания, получено для слоистых ГК недавно [1]. В общем случае тензоры ε^k (k-ой из n сред) и результирующий ε — недиагональны, т. к. отнесены к ортогональной системе XYZ, где Z нормальна к плоскости срастания. Обозначая через h_k объемные доли сред, для независимых компонент ε имеем:

$$\varepsilon_{31} = \varepsilon_{13} = \frac{\left(\sum_{k=1}^{n} \frac{h_k \varepsilon_{31}^k}{\varepsilon_{33}^k}\right)}{\left(\sum_{k=1}^{n} \frac{h_k}{\varepsilon_{33}^k}\right)},$$

$$\varepsilon_{11} = \sum_{k=1}^{n} h_k \varepsilon_{11}^k + \frac{(\varepsilon_{31})^2}{\varepsilon_{33}} - \sum_{k=1}^{n} \frac{h_k (\varepsilon_{31}^k)^2}{\varepsilon_{33}^k},$$

$$\varepsilon_{32} = \varepsilon_{23} = \frac{\left(\sum_{k=1}^{n} \frac{h_k \varepsilon_{32}^k}{\varepsilon_{33}^k}\right)}{\left(\sum_{k=1}^{n} \frac{h_k}{\varepsilon_{33}^k}\right)},$$

$$\varepsilon_{22} = \sum_{k=1}^{n} h_k \varepsilon_{22}^k + \frac{(\varepsilon_{32})^2}{\varepsilon_{33}} - \sum_{k=1}^{n} \frac{h_k (\varepsilon_{32}^k)^2}{\varepsilon_{33}^k},$$

$$\varepsilon_{33} = \left(\sum_{k=1}^{n} \frac{h_k}{\varepsilon_{33}^k}\right)^{-1},$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \sum_{k=1}^{n} h_k \varepsilon_{12}^k + \frac{\varepsilon_{31}\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} - \sum_{k=1}^{n} \frac{h_k \varepsilon_{31}^k \varepsilon_{32}^k}{\varepsilon_{33}^k}. \qquad (1)$$

Здесь заслуживают внимания различия вкладов компонент ε^k в компоненты ε в зависимости от их отношения к оси стратификации ГК. Анализ частных случаев, вытекающих из (1), позволяет оценить проявления эффекта АФ в различных типах слоистых ГК. Действия эффекта четко выявляются при сопоставлении результатов расчетов по (1) и по способу [3], не учитывающему слоистое строение ГК.

Для однофазных ГК (политипы и субмикроскопические двойники) из (1) вытекают различия в действии эффекта АФ при расположении двойниковой оси в плоскости срастания (“закон оси”: РИ сжата вдоль двойниковой оси), или по нормали к ней (“закон грани”: РИ сжата к двойниковой оси). Для двойников слабо двупреломляющих полевых шпатов эффект АФ ничтожен; а в двойниках кальцита по (01$\bar{1}$2) — значителен (рис. 1).

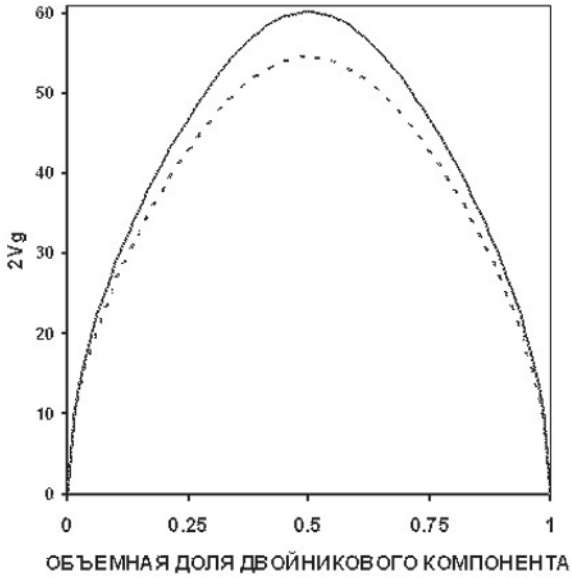


Рис. 1. Углы 2Vg двойникованного кальцита: сплошная линия — расчет по автору, пунктир — по [3]

В многофазных ГК проявления АФ более выразительны и информативны, особенно в промежуточных представителей серий, обнаруживающих оптические “аномалии”, обусловленные в большинстве случаев сжатием РИ в направлении к плоскости срастания. Таково действие АФ в полисомах серии гумита. Структура гумита может быть интерпретирована как периодическое регулярное срастание двух плоскопараллельных блоков форстерита и одного — норбергита. Сопоставление результатов расчета угла 2Vg для ромбических представителей серии по способу Дж. Хойзера и Х. Венка [3], и по способу, предлагаемому автором, недвусмысленно говорит в пользу последнего (рис. 2).

Автор полагает, что с использованием предложенной модели ОС [1] в недалеком будущем станет возможным не только обнаружение новых и разнообразных реализаций эффекта АФ во многих слоистых природных ГК, но и конструирование сложенных оптически анизотропными средами стратифицированных наноматериалов с предсказуемыми оптическими и диэлектрическими свойствами.

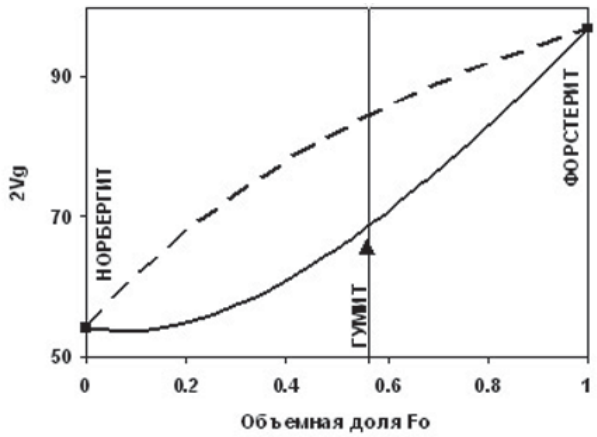


Рис. 2. Углы 2Vg серии гумита: сплошная линия — расчет по автору, штриховая — по [3], маркеры — измеренные значения

Литература

1. Шкурский Б. Б. Новая количественная модель оптической смесимости в полисоматических кристаллах слоистой структуры и политипах // Изв. Вузов. Геология и разведка. 2005. № 4. С. 37—42.

2. Штукенберг А. Г., Пунин Ю. О. Оптические аномалии в кристаллах. СПб.: Наука, 2004. С. 263.

3. Hauser J., Wenk H. Optical properties of composite crystals // Zeits. Krist. 1976. BD. 143. S. 188—219.

НАНОМИР, КВАНТОВАЯ ФИЗИКА И НЕЕВКЛИДОВЫ ГЕОМЕТРИИ

М. И. Самойлович
ЦНИТИ "Техномаш", Москва

В определенном смысле, особенности построения периодических твердотельных структур можно соотнести с некоторыми геометрическими закономерностями упорядочения множеств точек в алгебраических решетках, поскольку, фактически имеет место использование как гамильтоновых стационарных систем, так и достаточно общего алгебраического аппарата. Если, для бесконечных периодических структур —кристаллов нет, фактически, другого способа упорядочения электронных подсистем, кроме введения трансляционной эквивалентности, для наноструктур таких возможностей существенно больше, даже при их полиэдральном строении, что обусловлено особенностями межатомных взаимодействий.

Дискретная подгруппа Г группы G движений евклидова пространства E^3, которая обладает тем свойством, что фактор-группа G/Г — компактна, называется кристаллографической, при этом подгруппа трансляций (целочисленные решетки) имеет конечный индекс в Г (аналогичное определение можно дать и для n-мерного евклидова пространства E^n). Физическое пространство (без учета координаты времени) является трехмерным и евклидовым (метрика нулевой кривизны), поэтому особенности любого вложения в него конечного упорядоченного трехмерного дискретного (атомнопорожденного) многообразия могут быть сведены (в рамках локального подхода) к изучению составляющих его элементов. При этом, если потребовать чтобы такая конструкция была локально минимальным многообразием, она будет соответствовать решениям физических уравнений, отвечающих стационарным системам типа гамильтоновых, к которым относится большая часть твердотельных задач [1].

Значительная часть исходных (при построении алгебраических конструкций) элементов, представляют собой выпуклые координационные многогранники, соответствующие свойствам составляющих их атомов (молекул), поэтому имеет смысл рассматривать, соотносящиеся с условиями изометрии (движения), преобразования двумерных поверхностей. Следует учитывать целый ряд важных свойств как E^3, так и вкладываемых в него (частично или полностью) двумерных геометрий. Например, любое преобразование, сохраняющее метрику сферы S^2, является линейным и ортогональным преобразованием в E^3. Особый интерес к пространствам с отрицательной кривизной (H^n), в частности, к плоскости Лобачевского L^2 обусловлен целым рядом обстоятельств. На каждом связном гладком замкнутом двумерном многообразии можно ввести метрику постоянной кривизны, при этом, на пространствах S^2 и RP^2 можно ввести метрику постоянной положительной кривизны, а на торе и на бутылке Клейна (одна из моделей H^2) — метрику нулевой кривизны.

Как известно [1], для двумерных поверхностей в E^3, в частности для S^2 скалярная кривизна R совпадает с удвоенной гауссовой и, в отличии от средней кривизны поверхности, выражается через риманову метрику самой поверхности и, следовательно, может использоваться как ее внутренний инвариант. В значительной мере, именно с этим обстоятельством, связаны успехи в использовании (для решения структурных задач) принципа минимизации поверхностей — в общем виде это задачи Плато, связанные с определением экстремумов и абсолютных минимумов функционала объема, определенного на классах к-мер-

ных поверхностей, вложенных в риманово многообразие и удовлетворяющих тем или иным граничным условиям. Дело в том, что подмногообразия нулевой средней кривизны (локально минимальные многообразия) являются экстремумами функционала объема. К локально минимальным многообразиям относятся, в общем виде, поверхности римановых многообразий) и все многообразия полупростых алгебр. К такого рода конструкциям, в частности, относятся политопы-4-мерные полиэдры [2, 3], определяемые минимальной поверхностью (при заданном объеме) сферы S^3, погруженной в E^4. Таким образом, используемые конструкции алгебраической геометрии значительно расширяют возможности реализации концепции локально-минимальных поверхностей [2—5]. Применение локально минимальных многообразий (типа политопов) соотносится с указанным аппаратом и позволяет "перевести" отдельные аспекты алгебраического подхода в более понятную плоскость использования многогранников и длин (расстояний).

Как показал К. Шеннон [7], любой сигнал с ограниченной полосой (т. е. вся энергия сосредоточена в ограниченном интервале-внутри сферы радиуса P с центром в начале координат) может быть представлен точкой в евклидовом пространстве. Для рассматриваемых систем, можно считать, что энергия элемента —сигнала (точки для атомнопорожденных решеток) пропорциональна его норме (средней мощности сигнала в теории связи). Учитывая большую роль, которую играют плотнейшие упаковки в твердотельных структурах, следует обратить внимание на сходство в поведении такого сигнала и атомов (ионов, молекул) как информационного "сгустка" при формировании твердых тел. Отсюда и связь особенностей строения наноструктур с проблемой кодирования, поскольку решетчатый вариант кодирования минимизирует величину нормализованного второго момента G_n, характеризующего среднее значение квадрата расстояния от случайной точки до ближайшей точки решетки (или среднеквадратичную ошибку на размерность) и соотносится (для гамильтоновых систем) с минимумами интегральной энергии системы.

Если для бесконечных систем, описываемых компактными группами (все дискретные подгруппы которых конечны), возможности вложения в E^3, по существу, ограничены кристаллографическими группами, то для конечных дискретных многообразий появляется возможность использовать как некомпактные группы преобразований, так и преобразования типа движений для двумерных неевклидовых геометрий. Исключение также составляет подробно рассмотренный в ряде работ [10—11] случай 3D периодических поверхностей для гиперболической геометрии. Имеется три варианта 2D неевклидовых геометрий, а именно гиперболическая, параболическая или евклидова, эллиптическая (сферические 2D группы, кристаллографические точечные группы). В свою очередь, любая матрица из группы изометрий в плоскости Лобачевского относится либо к гиперболическому (две неподвижные точки на расширенной прямой $R \cup \{\infty\}$), либо к эллиптическому (по одной неподвижной точке на верхней и нижней полуплоскостях комплексной прямой), либо к параболическому (одна неподвижная точка на расширенной прямой $R \cup \{\infty\}$) типам. Одновременно, следует отметить, что имеется только три однородных и изотропных односвязных трехмерных пространства M^3 с группой движения размерности 6: сфера S^3, евклидово пространство E^3 и пространство Лобачевского L^3.

При стандартном подходе к атомно-порожденным решеткам, координаты точек можно рассматривать как символы, связанные между собой (относительно различных систем координат) преобразованиями или автоморфизмами. Любую исходную группу преобразований можно рассматривать как реализацию некоторой абстрактной группы, при этом каждая группа преобразований может служить группой автоморфизмов (принцип Клейна). Поскольку группы автоморфизмов скорее относятся к абстрактным группам, используемые для их построения символы могут рассматриваться не как точки, а как некоторые объекты (физические величины или их операторы), так что групповые законы определяют не только орбиты точек, но и законы преобразования указанных объектов. Действительно, при использовании различных представлений (линейных подстановок в n-мерном векторном пространстве) для каждого типа объектов, появляется возможность, используя разложимость и приводимость над различными полями, рассматривать реализацию абстрактной группы в поле координат. При этом точечное многообразие превращается в сложную систему, в котором каждый элемент является сложным объектом, не только соотносящимся с расслоенным многомерным пространством, но и наделенным различными геометрическими характеристиками относящимся к тем или иным физическим свойствам.

При этом, точечное многообразие превращается в сложную систему, в которой каждый элемент является сложным объектом, наделенным различными геометрическими характеристиками соответствующими тем или иным физическим свойствам. Такой подход обусловлен тем, что элемент, образующий решетку, уже не описывается набором чисел, соответствующих его координатам, а для характеризации требуется, как минимум, ввести вектор (тензор первого ранга), а, в более общем виде, тензор ранга p+q (типа p, q), для которого запись и зависимость от системы координат будет определяться определенным условиям симметрии. Ситуация, в общем не новая, если вспомнить, что ряд физических свойств кристаллов описывается тензорами. Например, согласно закону Гука, малые деформации (тензор η_{ij}) вызывают напряжения (тензор p_i^j), при этом линейная связь между ними описывается тензором 4 ранга. Поскольку, в любой заданной точке n-мерного пространства тензоры образуют линейное пространство размерности n^{p+q} (с базисом из n^{p+q} элементов), становится понятным, почему для такого рода систем, как наноструктуры, необходимо использовать аппарат n-мерных расслоенных пространств (векторных и тензорных) и конструкции линейных алгебр. Следователь-

но, атомы уже не "ведут" себя в наноструктурах как описано выше для кристаллов и образуют многообразия из указанных сложных объектов с нестандартными свойствами. В связи со сказанным, можно упомянуть, что линейной пространство, в котором задана кососимметрическая операция типа коммутатора или скобок, для которой выполняется тождество Якоби и будет алгеброй Ли. Следует также добавить, что в случае ортогональных преобразований (если координаты евклидовы), можно не различать векторы и ковекторы, а нижние и верхние индексы тензора одинаковы.

В квантовой физике используется описание состояний физических систем (например, образованной из однородных частиц-электронов) в виде тензорного пространства, при этом каждой наблюдаемой физической величине (f) соответствует линейный оператор в таком пространстве. Каждое изменение тензора, соответствующего определенному состоянию в момент времени t, в свою очередь, определяется оператором энергии H (стоит обратить внимание, что на данном этапе появляется зависимость от числа частиц-квантово-размерные эффекты). Дальнейший подход сводится к тому, что рассматривается не группа преобразований указанного тензора, а ее алгебра. Дело в том, что если имеется некоторое n-мерное векторное пространство P^n , в котором задано неособое линейное преобразование π, тогда, в соответствующем линейном пространстве размерности n^f, индуцируется преобразования компонент тензора вида $\Pi f = \pi\times\pi\ldots\times\pi$ (f-сомножителей), но так что соответствие $p\rightarrow\Pi_f$ определяет представление полной линейной группы GL(n) в векторном пространстве. Таким образом, тензорное пространство заменяется векторным, а, поскольку, линейные операторы образуют алгебру, гомеоморфную групповому кольцу (соотносящемуся как с группой преобразований Π_f, так и с соответствующей конечной группе), можно от рассмотрения представлений перейти к присоединенным алгебрам, а именно к алгебрам автоморфизмов алгебры группы преобразований Π_f. Физический смысл такого подхода обусловлен тем, что , если рассматривать частицы как подобные (тождественные), тогда невозможны никакие переходы инвариантные относительно алгебры группы Π_f между состояниями,. отвечающими различным подпространствам тензорного пространства, при любых типах взаимодействий между частицами.

В стандартном подходе, если гамильтониан H(p,x) не зависит от времени ($\delta H/\delta t=0$), все траектории такой гамильтоновой системы лежат на уровне энергии H(p,x)=E, а следовательно векторное поле, соответствующее градиентному полю ∇f касается поверхности уровня энергии E. Поскольку, векторное поле, касающееся данной поверхности, образует подалгебру алгебры Ли всех векторных полей, можно соотнести такой алгебре совокупность интегралов (инвариантов) указанной гамильтоновой системы на данном уровне энергии. Если гамильтониан зависит от времени, то соответствующие решения определяются однопараметрическими подгруппами алгебры канонических преобразований, а именно таких. при которых вторая дифференциальная форма Ω переходит в себя и сохраняется невырожденное кососимметрическое произведение $W=g_{ij}dy^i\times dx^j$ (где g_{ij}-метрический тензор) и в рамках локального подхода. Дело в том, что всегда найдется локально однозначная гладкая функция H(p,x), по отношению к которой соответствующее векторное поле будет гамильтоновым. Отметим, что если функция укороченного действия является локально однозначной функцией для всех кривых на поверхности Г, такая поверхность в фазовом пространстве называется лагранжевой (поверхности особым образом связанные с решетками корней полупростых алгебр [14—21]). Важным свойством таких градиентных систем является то, что в фазовом пространстве любая область сохраняется при указанных преобразованиях.

В квантовой механике предполагается, что вследствие конечных размеров частиц и расплывания волновых пакетов, относящихся к отдельным частицам, невозможно различить тождественные частицы при наличии взаимодействия между ними При этом, если области изменения координат частиц не перекрываются, нет интерференционных эффектов между соответствующими волновыми функциями. Таким образом, имеется определенная аналогия в таком алгебраическом подходе к наноструктурам со стандартным рассмотрением квантовых объектов, когда наблюдаемая физическая величина представляется оператором в тензорном пространстве с последующим его разложением на неприводимые компоненты относительно полной линейной группы (GL) и заменой групп преобразований соответствующими алгебрами. Вкладывая данную группу в полную линейную группу (в качестве замкнутой подгруппы), можно в последующем использовать конкретные свойства соответствующих матриц.

Учитывая, что различные структуры наноразмерного масштаба, такие как наночастицы, квантовые точки,стержневые подструктуры [4, 5] и многие другие проявляют квантовые свойства, следует предположить, что для описания наноструктур можно использовать математический аппарат квантовой физики с той разницей, что в качестве частиц можно рассматривать (в рамках локального подхода) как отдельные топологически эквивалентные геометрические структурные или порождающие кластеры, так и наноразмерные системы из них (что позволяет сделать аппарат расслоенных пространств [4, 5]), при этом, одинаковость частиц, скорее соотносится с их комбинаторно-топологической эквивалентностью. Собственно, необычность свойств наноструктур и связана с их квантовофизическим поведением, однако размеры делают такие структуры более зависимыми от топологических свойств пространства-можно сказать, что наночастицы уже не большие молекулы, но еще и не классические объекты типа нанокристаллов. Косвенным подтверждением сказанного могут быть такие явления и свойства как структурная неоднородность наночастиц [17—19], заключающаяся в широком распространении когерентных границ различных

по симметрии фаз (построенных из топологически эквивалентных кластеров) по закономерностям, невозможным в кристаллах, наличие фазовых переходов типа мартенситных [22—24], и, возможно, всегда сопровождающиеся, явным и скрытом наноструктурированием строение ВТСП-материалов.

Одна из причин, делающих такой алгебраический подход привлекательным, заключается в наличии инвариантов, обладающих конечным целым рациональным базисом и соответствующих заданному множеству представлений для любой конечной или компактной группы Ли. Поскольку, трехмерное евклидово пространство образует алгебру Ли относительно операций векторного умножения и большая часть физических полей носит векторный характер, применение алгебраических конструкций становится неизбежным при описании некристаллических детерминированных наносистем, в частности, конечных решеток (наноструктур) в рамках локального подхода. Если для бесконечных решеток (кристаллов) точечная группа определяется через факторизацию пространственных групп, в рамках локального подхода, понятия независимости от системы отсчета (алгебры физических свойств борелевы) и калибровочной инвариантности (все физически значимые величины должны быть калибровочно инвариантны) становятся определяющими. Последнее, приводит к необходимости использования соответствующих алгебраических конструкций, при которых точка (для атомно-порожденной решетки) становится сложным объектом, наделенным различными физическими свойствами, и, в частности, локальными правилами их сборки в некоторый порождающий кластер, а затем и в наноструктуру.

При стандартном подходе к атомно-порожденным решеткам, координаты точек следует рассматривать как символы, связанные между собой (относительно различных систем координат) преобразованиями или автоморфизмами. Любую исходную группу преобразований можно использовать для реализации некоторой абстрактной группы, при этом каждая группа преобразований может служить группой автоморфизмов (принцип Клейна). Поскольку группы автоморфизмов скорее относятся к абстрактным группам, используемые для их построения символы могут рассматриваться не как точки, а как некоторые объекты (физические величины или их операторы), так что групповые законы определяют не только орбиты точек, но и законы преобразования указанных объектов. При этом, точечное многообразие превращается в сложную систему, в которой каждый элемент является сложным объектом, наделенным различными геометрическими характеристиками соответствующими тем или иным физическим свойствам. Такой подход обусловлен тем, что объект, образующий решетку, уже не описывается набором чисел, соответствующих его координатам и для характеризации требуется, как минимум, ввести вектор (тензор первого ранга), а, в общем виде, —тензор ранга p+q (типа p,q), для которого запись и зависимость от системы координат будет определяться определенным законом. Ситуация, в общем не новая, если вспомнить, что ряд физических свойств кристаллов описывается тензорами. Поскольку, в любой заданной точке n-мерного пространства тензоры образуют линейное пространство размерности n^{p+q} (с базисом из n^{p+q} элементов), становится понятным, почему для такого рода систем, как наноструктуры, необходимо использовать аппарат n-мерных расслоенных пространств (векторных и тензорных) и конструкции линейных алгебр.

Алгебраическая конструкция расслоения включает в себя: пространство расслоения (многообразие), базу расслоения (многообразие) M, проекцию (гладкое отображение пространства расслоения в базу), слой (многообразие) F, структурную группу G-группу преобразований слоя, структуру расслоения. Если задана реализация группы G в виде группы гладких преобразований отличного от F слоя F', по любому расслоению с группой G и слоем F можно построить расслоение, называемое ассоциированным. Таким образом, конкретный вид слоя особой роли не играет и всегда можно, в частности, используя различные сечения расслоения, построить расслоение, топологически связанное с исходным [1].

Для применения аппарата расслоенных пространств необходимо, в рамках локального подхода, кристаллографическое требование совместимости полиэдров жесткими движениями заменить требованием комбинаторно-топологической эквивалентностью геометрических порождающих кластеров или элементарно подобной эквивалентности их графов [12]. Порядок, заданный в конечном упорядоченном множестве, всегда может быть усилен до линейного, что позволяет построить матрицу инцидентности для указанного множества, в частности проективного, а, следовательно, перейти к алгебраическим конструкциям (в том числе, к таким конструкциям линейных алгебр как решетки корней и конфигурации проективной геометрии). В отличие от кристаллографических групп, используемые при этом конструкции, являются абстрактными (алгебраическими) группами автоморфизмов и присоединенными алгебрами. В общем виде, локальный подход трансформируется в изучение алгебраических конструкций, конечных расширений полей и их автоморфизмов, а также корневых систем полупростых алгебр. Если для бесконечных (кристаллических) решеток, понятие трансляционной инвариантности имеет определяющее значение для устойчивости электронной подсистемы (необходимо постоянное значение уровня Ферми для любого параллелоэдра), то для наноструктур со сравнительно небольшим числом атомов ситуация существенно меняется. Возможны, по крайней мере, три варианта: а) появление квазикристаллических структур с бесконечной точечной группой (например, алмазоподобных, рассмотренных в [9—10] и связанных с использованием некомпактных групп), б) случая, когда роль зоны Бриллюэна (многогранник Вороного обратной решетки) играет вся обратная решетка наночастицы, как известно [12], для любой решетки корней многогранник Вороного начала координат является объединением образов фундаментального симплекса при действии группы Вейля, а для конеч-

ных групп используется сферический симплекс (вероятно, к ним относятся системы с сильным перекрыванием электронных уровней), в) системы, в которых роль трансляций играют порядковые автоморфизмы групп преобразований, эффективность такого подхода для жидких кристаллов и стеклообразных систем убедительно продемонстрировано в работах [13-15] (скорее всего в случае систем слабого перекрывания электронных уровней или с упорядочением в ближайших координационных сферах).

Литература

1. Дубровин Б. Л., Новиков С. П., Фоменко А. Т. // Современная геометрия. М.: Изд-во. Эдиториал УРСС. 2001. Т. 2. 268 с.

2. Andersson S., Wadsley A. D. On the description of complex inorganic crystal structures // Nature. 1966. V. 211. P. 581—591.

3. Shevchenko, V. Ya., Samoilovich, M. I., Talis, A. L. & Madison, A. E. Nanostructures with coherent boundaries and the local approach. Glass Phys. Chem. V. 30, 537—550 (2004).

4. Самойлович М. И., Талис А. Л. Аппарат алгебраической геометрии (8-мерная решетка E8, расслоенные пространства, алгебраические особенности волновых фронтов) и алмазоподобный квазикристалл с бесконечной точечной группой // Высокие технологии в промышленности России. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. М.: ОАО ЦНИТИ "Техномаш". 2002. С. 92—108.

5. Samoilovich M. I., Talis A. L., Nanostructures and photon crystals // Collective monograph after the materials of plenary reports of the 10th International conference "High Technology In Russian Industry" (Russia, Moscow, 2004). P. 5—114

6. Kleman M. Curved crystals, defects and disorder // Adv. Phys. 1989. V. 38. № 6. P. 605—657

7. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы // М.: Мир. 1990. Т. 1, 2. 791 с.

8. Manton N. S. Connections on discrete fibre bundles // Commun. Math. Phys. 1987. V. 113. P. 341—351.

9. Самойлович М. И., Талис А. Л. Алгебраические конструкции (расслоенные пространства, T(v,k,l)-схемы) и симметрийные особенности наноструктур // Высокие технологии в промышленности России. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. М.: ОАО ЦНИТИ "Техномаш". 2005. С. 364—384.

10. Самойлович М. И., Талис А. Л., Миронов М. И. Квазикристаллы с бесконечной точечной группой как симметрийная основа некристаллических алмазоподобных материалов // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 4. С. 443—448.

11. Coxeter H. S. M. Self-dual configurations and regular graphs // Bull. Amer. Math. Soc. 1950 V. 56. P. 413—455.

12. Conway J. H., Hardin R. H., Sloane N. J. A. Packing lines, planes, etc.: packings in Grassmannian spaces // Experim. Math. 1996. Vol. 5. P. 139—159.

13. Conway J.H., Sloane N.J.A. Low-dimensional lattices // Pros.Royal Soc.London, series A.,1997. P. 2369—2389.

14. Conway J. H., Sloane N. J. A Sphere Packings, Lattices and Groups, Springer-Verlag, NY, 1998.

16. Бернал Дж. О структуре жидкости // Рост кристаллов.М.: Наука. 1965. Т. 5. С. 149—162.

17. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е. О строении гигантского кластера палладия Pd561 // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 352—357.

18. Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е. О строении икосаэдрических кеплератов и их производных // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31, № 3. С. 732—749.

19. Sadoc J. F., Rivier N. Boerdijk-Coxeter helix and biological helices // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 12. P. 309—318.

20. Даниель М., Виалле С. М. Геометрический подход к калибровочным теория Янга-Милса // УФН. 1982. Т. 136. Вып. 3. С. 377—419.

21. Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc T. F., Prodsky M. H. Polytope model and electronic and something.

22. Самойлович М. И., Крапошин В. С., Талис А. Л. Структурные фазовые переходы в наносистемах и аппарат расслоенных пространств (локальный подход) // Нанотехнология и фотонные кристаллы. Монографический сборник на основе пленарных докладов II Российского межрегионального симпозиума. Калуга. М.: ОАО ЦНИТИ "Техномаш". 2004. С. 195—212.

23. Самойлович М. И., Талис А. Л. Теория симметрии наноструктурных состояний конденсированных сред как структурная реализация конструкций алгебраической геометрии. Коллективная монография на основе пленарных докладов X международной конференции "Высокие технологии в промышленности России". М.: ОАО ЦНИТИ "Техномаш", 2004, С. 121—255.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Азарнова Л. А. 97
Азимов П. Я. 87
Амелин К. С. 74
Амосова О. Е. 10
Ананьева Л. Г. 125
Анашкина Н. А. 97
Анищенко Л. А. 215
Ануфриева С. И. 217
Анфилогов В. Н. 12
Астахова И. С. 69
Атучин В. В. 44
Аухадеева Е. Г. 178

Б

Бабичев А. В. 229
Бадалов С. Т. 15
Баженов А. Г. 16
Бакакин В. В. 17, 19
Балицкая О. В. 218
Балицкий В. С. 282
Балко В. П. 17
Баталёва Ю. В. 58
Бевз В. В. 24
Бейсеев А. О. 221, 223, 224
Бейсеев О. Б. 221, 223
Беляев В. В. 98
Богдасаров А. А. 226
Богдасаров М. А. 220
Борздов Ю. М. 58
Борисов С. В. 21, 260
Боровкова Е. В. 227
Бородавкин С. И. 171
Борозновская Н. Н. 101, 228
Брик А. Б. 23, 24
Бульбак Т. А. 229, 231
Буторина Л. А. 25
Бушмин С. А. 145
Быдтаева Н. Г. 101

В

Вализер П. М. 113
Варламов Д. А. 102, 186, 295
Васильев В. И. 260
Викентьев И. В. 168
Возняк Д. К. 119
Войтеховский Ю. Л. 27
Волкова С. А. 150
Воронин Б. И. 208
Высоцкий С. В. 209

Г

Галиулин Р. В. 29, 35
Галускина И. О. 126
Гетманская Т. И. 31
Гликин А. Э. 32, 83
Глухов Ю. В. 104, 206, 257
Годнева М. М. 228
Голубев Е. А. 107, 283
Голубева И. И. 166
Гольдберг Е. Л. 265
Горбаренко С. А. 265
Горбач В. А. 277, 278
Горбачев Б. Ф. 150
Горбачев Н. С. 109
Губайдуллина А. М. 150

Д

Давыдов А. В. 232
Денисова Ю. В. 111
Дерский Л. С. 234
Доливо-Добровольский Д. В. 145
Дубинина Е. В. 113
Дубинчук В. Т. 248

Е

Егоров К. Н. 167
Епихин А. Н. 249

Ж

Жданова Л. Р. 34
Жимулев Е. И. 235

З

Захаров С. Д. 34, 36
Зедгенизов Д. А. 202
Зидаров Н. 37, 114
Зинчук Н. Н. 131
Зозуля Д. Р. 116
Зубаха С. В. 277, 278
Зыкин Н. Н. 39

И

Иваницкий В. П. 267
Иванов О. К. 40
Иванова О. А. 236
Игнатьев А. В. 209
Игнатьев В. Д. 42
Избродин И. А. 118
Ильченко Е. А. 119
Исаенко С. И. 104

К

Кадебская О. И. 71
Каздым А. А. 237, 238
Карбовский В. Л. 23, 24
Каткова В. И. 75, 239
Каширина И. А. 120
Кашпура В. Н. 278
Квасница И. В. 122
Кидяров Б. И. 43, 44
Кирьянова Е. В. 45
Кихней Е. В. 123
Клименко А. П. 23, 24
Климкин В. М. 228
Кобяшев Ю. С. 56
Ковалева О. В. 107
Ковальчук Н. С. 153

Козлова С. Г. 232
Козырева И. В. 126
Колониченко Е. В. 47
Кольчугин А. Н. 170
Коноваленко С. И. 128
Кораблев Г. Г. 88
Коровкин М. В. 125, 236
Королев Э. А. 130, 170
Корытов Ф. Я. 50
Косовский Я. А. 122
Костюк А. В. 109
Косяков В. И. 287
Котельников Д. Д. 131
Котляров В. А. 113
Котова Е. Н. 132, 138
Котова О. Б. 249
Кривощеков Н. Н. 217, 264
Кринари Г. А. 134, 170
Крылов И. О. 249
Крючкова Л. Ю. 83
Кузнецов С. К. 136, 138
Кузьмин М. И. 190
Кульков А. М. 240
Кульчицкая А. А. 242
Кунц А. Ф. 50, 140
Куприянова И. И. 142
Курявый В. Г. 244
Куряева Р. Г. 243

Л

Лавыгина Н. Е. 244
Ладыгина Г. В. 149
Ламанова Л. М. 245, 247
Ласточкин Е. И. 144
Лебедева Ю. М. 145
Леухина О. И. 147
Литвиненко И. С. 148
Лихникевич Е. Г. 248
Лобзова Р. В. 68, 149
Луговская И. Г. 249
Лупашко Т. Н. 119
Лыгач В. Н. 149
Лыгина Т. З. 150
Лысюк А. Ю. 51, 151, 257
Лысюк Г. Н. 151
Лыюров С. В. 206
Лютоев В. П. 138, 151, 251, 254, 257, 283

М

Магарилл С. А. 21, 260
Майорова Т. П. 136, 152
Макагонов Е. П. 53
Макаров В. П. 262
Макеев А. Б. 153
Макеев Б. А. 75, 104
Мальков Б. А. 156, 160, 162
Марин Ю. Б. 55
Марсий И. М. 149
Мартусевич А. К. 263
Махлаев Л. В. 166
Минаева Ю. А. 167
Минина Е. Л. 57
Митюшева Т. П. 184
Моисеенко В. Г. 174
Молошаг В. П. 168, 192
Мороз П. В. 89
Мороз Т. Н. 88, 231
Морозов В. П. 170
Мотов Д. Л. 228

Н

Наумкина Н. И. 150
Наумов Г. Б. 57
Небера Т. С. 101
Некрасов А. Н. 109
Неронский Г. И. 171
Нечаев В. П. 123
Никандров С. Н. 56
Никандрова Н. К. 231
Новиков П. Ю. 289

О

Ожогина Е. Г. 97, 264

П

Палажченко В. И. 172, 174
Пальчик Н. А. 265
Пальянов Ю. Н. 58
Папин Ю. С. 92
Парфенова О. В. 176, 177
Паршина Н. В. 71
Пасальский Б. К. 267
Педаченко Е. Г. 24
Первухина Н. В. 21, 260
Петраков А. П. 268
Петрова Н. В. 248
Петровский В. А. 59, 62, 269
Пирогов Б. И. 64
Пискунова Н. Н. 272
Плоскова С. И. 69
Плоткина Ю. В. 83
Поваренных М. Ю. 66, 68
Пономаренко А. Н. 267
Попов В. А. 70
Попова В. И. 70, 275
Потапов В. В. 277, 278
Потапов Д. С. 71, 178
Потапов С. С. 71
Пунин Ю. О. 74, 87
Пыстин А. М. 180
Пыстина Ю. И. 180

Р

Рагозин А. Л. 202
Ракин В. И. 75, 77
Раков Л. Т. 279
Рахов Е. В. 78
Рипинен О. И. 229
Рогов В. С. 151
Рогожин А. А. 264
Рогулина Л. И. 181
Розенфельд Л. Г. 23, 24

С

Самойлович М. И. 298
Самотолкова М. Ф. 257
Седаева К. М. 182

Седых Э. М. 289
Сейедмохсен Табатабаеиманеш 176
Середа Е. В. 183
Серёткин Ю. В. 19
Сеткова Т. В. 282
Сивинских П. Н. 71
Сидоренко Г. А. 80
Силаев В. И. 269, 283, 285
Симакова Ю. С. 185, 257
Синегрибов В. А. 289
Синякова Е. Ф. 287
Сметанников А. Ф. 289
Сметанникова Т. Г. 74
Смирнова Н. Л. 81
Соболева А. А. 102, 186, 187
Сокерин М. Ю. 136
Сокол А. Г. 58
Соколова В. Н. 217
Солотчин П. А. 190
Солотчина Э. П. 190, 265
Сорока Е. И. 192
Столповская В. Н. 190
Султанов Д. М. 109
Сухарев А. Е. 59, 62, 269
Суходуб Л. Ф. 24

Т

Тарасов М. П. 290
Тарасова Е. Д. 290
Таратин Н. В. 83
Тарбаев М. Б. 136
Тихомирова В. Д. 193
Ткачев Ю. А. 10
Трофимова Ф. А. 150
Трошев С. А. 59, 62
Тун Тун Мо 248
Тюкова Е. Э. 195
Тюрина Н. А. 277, 278

У

Удоратина О. В. 197

Ф

Файзиев А. Р. 85
Филиппов В. Н. 104, 136, 152, 156, 160, 162, 187, 192, 283

Х

Хомяков А. П. 86
Храмченков М. Г. 134
Храненко Г. Г. 293
Хузин И. А. 130

Ц

Цветков Е. Г. 232, 293

Ч

Чайковский И. И. 200
Чащин А. А. 123
Чепуров А. А. 235
Чепуров А. И. 235
Чернышов А. В. 181
Чичагов А. В. 295
Чупров Г. В. 136, 138

Ш

Шакирова Г. С. 224
Шанина С. Н. 138, 215, 289
Шаповалов Ю. Б. 282
Шацкий В. С. 202
Швецова И. В. 126, 187
Шерендо Т. А. 203
Ширяева Л. Л. 285
Шкурский Б. Б. 296, 297
Шмаль О. В. 236
Шпак А. П. 23, 24
Шпанов Е. П. 142
Штукенберг А. Г. 87
Шульженко С. Г. 190
Шумилова Т. Г. 204, 205
Шушков Д. А. 249

Щ

Щербаков Э. С. 206
Щербакова Е. П. 88

Ю

Юдина Т. Б. 289
Юргенсон Г. А. 89, 91
Юркова Р. М. 208
Юшкин Н. П. 9

Я

Яковенко В. В. 209
Якушина О. А. 97
Япаскурт О. В. 211

A

Askhabov A. M. 13

B

Bogush I. A. 20
Burtsev A. A. 20

G

Goettlicher J. 292

K

Karfunkel J. 269

L

Lustenberg E. E. 292

M

Mangold S. 292
Martins M. 269

S

Sapozhnikov A. N. 292

T

Tauson V. L. 292

W

Wirth R. 269

Z

Zidarova B. 114

УЧАСТНИКИ СЕМИНАРА

Азарнова Людмила Александровна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-35-12
Факс: (495) 959-34-47
vims-ozhogina@mail.ru

Амосова Ольга Евгеньевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
kramosova@geo.komisc.ru

Ананьева Людмила Геннадьевна
Томский политехнический университет
Россия, 634050, Томск, пр-т Ленина, 30
Тел.: (3822) 56-32-56
Факс: (3822) 56-38-35
mvk@tpu.ru

Ануфриева Светлана Ивановна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 951-74-09
Факс: (495) 951-50-43
vims@df.ru

Анфилогов Всеволод Николаевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-35-62
Факс: (35135) 7-02-86
Iminchf@ilmeny.ac.ru

Асхабов Асхаб Магомедович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
xmin@geo.komisc.ru

Атучин Виктор Валерьевич
Институт физики полупроводников СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 13
Тел.: (383) 330-88-89
Факс: (383) 333-27-71

Аухадеева Елена Геннадьевна
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 6-00-64
Факс: (35135) 7-02-86
spot@ilmeny.ac.ru

Бадалов Степан Тигранович
Институт геологии и геофизики
им. Х. М. Абдуллаева АН РУз
Узбекистан, 700041, Ташкент, ул. Хаджибаева, 49
Тел.: (99871) 162-65-16
Факс: (99871) 162-63-81
ingeo@ingeo.uz

Баженов Альфред Георгиевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-40-12
bag@ilmeny.ac.ru

Бакакин Владимир Васильевич
Институт неорганической химии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 3
Тел.: (383) 330-94-66
Факс: (383) 330-94-89
bakakin@che.nsk.su

Балицкая Ольга Владимировна
Минералогический музей РАН
Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т, 18, корп. 2
Тел.: (495) 952-00-67
Факс: (495) 534-44-25
ovbalitskaya@mail.ru

Балицкий Владимир Сергеевич
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка,
ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
Факс: (496) 524-44-25
balvlad@iem.ac.ru

Бейсеев Алмас Оспанович
Казахский национальный технический университет
Казахстан, 050013, Алматы, ул. Сатпаева, 22
Тел.: +7 (3272) 92-78-37, +7 (3272) 42-73-29,
+7 (3005) 57-59-97
Факс: +7 (3272) 92-60-25
nich@ntu.kz, beiseyev@mail.ru

Беляев Вячеслав Васильевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Богдасаров Альберт Александрович
Белорусское географическое общество
Беларусь, 220032, Брест, ул. Советской Конституции,
23-68
Тел.: +3 (7516) 241-47-17
Факс: +3 (7516) 223-09-96
bogdasarov73@mail.ru

Богдасаров Максим Альбертович
Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси
Беларусь, 220141, Минск, ул. Купревича, 7
Тел.: +3 (7517) 263-96-97
Факс: +3 (7517) 263-63-98
bogdasarov73@mail.ru

Борисов Станислав Васильевич
Институт неорганической химии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск,
пр-т Ак. Лаврентьева, 3
Тел.: (383) 330-94-66
Факс: (383) 330-94-89
borisov@cht.nsk.su

Боровкова Екатерина Валерьевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
borovkova@geo.komisc.ru

Бородавкин Сергей Илларионович
Институт геологии и природопользования
ДВО РАН
Россия, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1
Тел.: (4162) 53-35-65

Борозновская Нина Николаевна
Томский государственный университет
Россия, 634050, Томск, пр-т Ленина, 36
Тел.: (3822) 49-29-41
bnn@asd.iao.ru

Брик Александр Борисович
Институт геохимии, минералогии и
рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 560-11-19
Факс: (044) 424-12-70
ab@brik.relc.com

Бульбак Тарас Александрович
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-24-12
Факс: (383) 333-27-92
taras@uiggm.nsc.ru

Буторина Людмила Аркадьевна
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-06-59
butorina@ilmeny.ac.ru

Вализер Петр Михайлович
Ильменский государственный заповедник УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 9-18-47
Факс: (35135) 7-02-86
valizer@ilmeny.ac.ru

Варламов Дмитрий Анатольевич
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка,
ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
Факс: (496) 524-96-87
dima@iem.ac.ru

Викентьев Илья Владимирович
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35
Тел.: (495) 230-82-85
Факс: (495) 230-21-79
viken@igem.ru

Возняк Дмитрий Константинович
Институт геохимии, минералогии и
рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 501-15-19
Voznyak@igmr.relc.com

Войтеховский Юрий Леонидович
Геологический институт Кольского НЦ РАН
Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14
Тел.: (81555) 7-94-53
Факс: (81555) 7-64-81
voyt@geoksc.apatity.ru

Галиулин Равил Вагизович
Институт кристаллографии РАН
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59
Тел.: (495) 135-35-10
Факс: (495) 135-10-11
galiulin@ns.crys.ras.ru

Гетманская Тамара Ивановна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-34-47
getmansk@vims-geo.ru

Гликин Аркадий Эдуардович
Санкт-Петербургский государственный
университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 328-96-50, (812) 272-51-41
Факс: (812) 328-96-50, (812) 272-51-41
glikin@ag2460.spb.edu, elena@ek7740.spb.edu

Глухов Юрий Валентинович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-79-29
glukhov@geo.komisc.ru

Голубев Евгений Александрович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
golubev@geo.komisc.ru

Голубева Ирина Игорьевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
lev@geo.komisc.ru

Гольдберг Евгений Львович
Лимнологический институт СО РАН
Россия, 664063, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3
Горбачев Николай Степанович
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
gor@iem.ac.ru

Давыдов А. В.
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3

Денисова Юлия Вячеславовна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
denisova@geo.komisc.ru

Дерский Леонид Сергеевич
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 424-03-60
Факс: (044) 424-12-70
cuba@igmof.gov.ua

Дубинина Елена Васильевна
Ильменский государственный заповедник УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 9-18-47
Факс: (35135) 7-02-86
helenkol@ilmeny.ac.ru

Жданова Лилия Раиковна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Жимулев Егор Игоревич
Филиал ИМП СО РАН
Россия, 630058, Новосибирск, ул. Русская, 43
Тел.: (383) 333-76-35
Факс: (383) 333-23-41
odastk@mail.ru

Захаров Станислав Дмитриевич
Физический институт РАН
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53
Тел.: (495) 135-82-09
Факс: (495) 135-03-50
stzakhar@sci.lebedev.ru

Зидаров Никола Генчев
Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии Болгарской академии наук
София, Болгария
Тел.: +3 (592) 979-70-55
Факс: +3 (592) 979-70-56
nzidarov@interbgc.com

Зидарова Богдана Петрова
Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии Болгарской академии наук
София, Болгария
Тел.: +3 (592) 979-70-55
Факс: +3 (592) 979-70-56
zidarova@interbgc.com

Зозуля Дмитрий Ростиславович
Геологический институт Кольского НЦ РАН
Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14
Тел.: (81555) 7-97-37
Факс: (81555) 7-64-81
zozulya@geoksc.apatity.ru

Зыкин Николай Николаевич
Московский государственный университет, геологический ф-т
Россия, 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ
Тел.: (495) 355-95-67
nznz@yandex.ru

Иванов Олег Константинович
Уральский институт минерального сырья
Россия, 620003, Екатеринбург, ул. Титова, 3

Игнатьев Виктор Дмитриевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Избродин Иван Александрович
Геологический институт СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а
Тел.: (3012) 43-39-55
Факс: (3012) 43-30-24
ripp@gin.bsc.buryatia.ru

Ильченко Екатерина Александровна
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 424-00-43
ilchenko@igmof.gov.ua

Исаенко Сергей Иванович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-24-99
isaenko@geo.komisc.ru

Каздым Алексей Аркадьевич
Институт геоэкологии РАН
Россия, 101000, Москва, Уланский пер., 13, стр. 2
Тел.: (495) 207-91-87
Факс: (495) 923-18-86
kazdym@mail.ru

Каткова Валентина Ивановна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

katkova@geo.komisc.ru

Каширина Ирина Александровна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Квасница Ирина Викторовна
Киевский национальный университет
Украина, 03022, Киев, ул. Васильковская, 90
irenek@bigmir.net

Кидяров Борис Иванович
Институт физики полупроводников СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск,
пр-т Ак. Лаврентьева, 13
Тел.: (383) 333-32-66
Факс: (383) 333-27-71
kidyarov@isp.nsc.ru

Кирьянова Елена Викторовна
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 328-95-37
Факс: (812) 328-96-50
evkiryan@yandex.ru

Кихней Евгения Викторовна
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостоку, 159
Тел.: (4232) 31-78-50
Факс: (4232) 31-78-47
evgeniyakihney@yahoo.com

Ковалева Ольга Владимировна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
OlgaKovaleva@geo.komisc.ru

Ковальчук Наталья Сергеевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Козырева Ирина Владимировна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-54-16
Факс: (8212) 24-53-46
Kozyreva@geo.komisc.ru

Колониченко Евгений Валентинович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Коноваленко Сергей Иванович
Томский государственный университет
Россия, 634050, Томск, пр-т Ленина, 36
Тел.: (3822) 52-94-47
nadiamys@ggf.tsu.ru

Кораблев Георгий Геннадьевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-02-86
Факс: (35135) 7-02-86
geco@ilmeny.ac.ru

Королев Эдуард Анатольевич
Казанский государственный университет
Татарстан, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
Тел.: 8 (432) 292-96-92
Edik.Korolev@ksu.ru

Корытов Федор Яковлевич
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35
Тел.: (495) 230-84-60
yanina@kopytko.ru

Косовский Ярослав Алексеевич
Ковельская геологическая партия
Украина, 45000, Ковель, ул. Тараса Шевченко, 115

Котельников Дмитрий Дмитриевич
Западно-Якутский научный центр АН РС(Я),
Мирный, Россия
Тел.: (495) 427-33-25
kruk_s@mail.ru

Котляров Василий Алексеевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456301, Миасс, Челябинская обл.

Котова Евгения Николаевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
enkotova@geo.komisc.ru

Кринари Георгий Александрович
Казанский государственный университет
Татарстан, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
Тел.: 8 (432) 292-96-92
krinari@kzn.ru

Кузнецов Сергей Карпович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Кунц Анатолий Федорович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Кукушкина Ольга Алексеевна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-35-90

vims@df.ru

Кульков Александр Михайлович
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 722-81-69
kulk@nwlink.spb.ru

Кульчицкая Анна Александровна
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 424-01-05
Факс: (044) 424-12-70
kulchec@igmr.relc.com

Куприянова Ирина Ивановна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-33-78
Факс: (495) 951-50-43
kuprijan@aha.ru

Куряева Руфина Григорьевна
Институт минералогии и петрографии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-08-99
rufina@uiggm.nsc.ru

Лавыгина Наталья Евгеньевна
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостоку, 159
Тел.: (4232) 31-71-32
demetra-vl@yandex.ru

Ламанова Лидия Михайловна
Томский государственный университет
Россия, 634050, Томск, пр-т Ленина, 36
bnn@asd.iao.ru

Ласточкин Евгений Иванович
Геологический институт СО РАН
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а
Тел.: (3012) 43-39-55
Факс: (3012) 43-30-24
ripp@gin.bsc.buryatia.ru

Лебедева Юлия Михайловна
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел.: (812) 328-47-01
lebedeva@jl15431.spb.edu

Леухина Ольга Ивановна
Филиал ВНИИГАЗа "Севернипигаз"
Россия, Республика Коми, Ухта, ул. Севастопольская, 1а
Тел.: (82147) 3-63-66
Факс: (82147) 3-63-66
vimp@rol.ru

Литвиненко Иван Степанович
Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН
Россия, 685000, Магадан, ул. Портовая, 16
Тел.: (41322) 3-01-52
Факс: (41322) 3-00-51
litvinenko@neisri.magadan.ru

Лихникевич Елена Германовна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 951-50-43
Факс: (495) 950-35-51
geovims@vims-geo.ru

Луговская Ирина Германовна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-35-10
Факс: (495)951-50-43
brasica @ rambler.ru

Лупашко Татьяна Николаевна
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины
Украина, 03680, Киев, пр-т Палладина, 34
Тел.: (044) 424-00-43

Лыгина Талия Зинуровна
ЦНИИгеолнеруд
Татарстан, 420097, Казань, ул. Зинина, 4
Тел.: 8 (432) 236-53-73, 8 (432) 236-35-82
Факс: 8 (432) 236-47-04
root@geolnerud.mi.ru

Лысюк Андрей Юрьевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Лысюк Галина Николаевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Лыюров Сергей Валерианович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Лютоев Владимир Павлович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Магарилл Светлана Александровна
Институт неорганической химии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 3

Тел.: (383) 330-94-66
Факс: (383) 330-94-89
svetlana@che.nsk.su

Майорова Татьяна Петровна
Сыктывкарский государственный университет
Россия, Сыктывкар, Октябрьский пр., 55
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-51-67
Факс: (8212) 24-53-46
mayorova@geo.komisc.ru

Макагонов Евгений Павлович
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-35-62
Факс: (35135) 7-02-86
mak@ilmeny.ac.ru

Макаров Владимир Петрович
Российский государственный геолого-разведочный университет
Россия, 117997, Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, 23
Тел.: (495) 433-56-77
litolog@msgpa.ru

Макеев Александр Борисович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Макеев Борис Александрович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 43-88-70
mak@geo.komisc.ru

Мальков Борис Андреевич
Коми госпединститут
Сыктывкар
Тел.: (8212) 44-25-95
elmal@online.ru

Марин Юрий Борисович
Санкт-Петербургский горный институт
Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2
Тел.: (812) 328-82-47
Факс: (812) 327-73-59
marin@mineral.ras.spb.ru

Марсий Ирина Михайловна
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35
Тел.: (495) 230-82-96
irina@igem.ru

Махлаев Лев Васильевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Lev@Geo.Komisc.ru

Минаева Юлия Александровна
Институт земной коры СО РАН
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
Тел.: (3952) 42-54-34
Факс: (3952) 42-69-00
minaeva@earth.crust.irk.ru

Минина Елена Леонидовна
Государственный геологический музей РАН
Россия, 125009, Москва, Моховая, 11, стр. 2
Тел.: (495) 203-46-67
Факс: (495) 203-52-87
mel@sgm.ru

Моисеенко Валентин Григорьевич
Институт геологии и природопользования ДВО РАН
Россия, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1
Тел.: (4162) 53-52-48
Факс: (4162) 53-52-48
kaunamka@mail.ru

Молошаг Василий Петрович
Институт геологии и геохимии УрО РАН
Россия, 620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7
Тел.: (343) 371-67-21
Факс: (343) 371-52-52
moloshag@igg.uran.ru

Мороз Павел Валерьевич
Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет
Россия, 672007, Чита, ул. Бабушкина, 126
frostius.81@mail.ru

Мороз Татьяна Николаевна
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-29-03
Факс: (383) 333-27-92
moroz@uiggm.nsc.ru

Морозов Владимир Петрович
Казанский государственный университет
Татарстан, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
Тел.: 8 (432) 292-96-92
Vladimir.Morozov@ksu.ru

Наумов Георгий Борисович
Государственный геологический музей РАН
Россия, 125009, Москва, Моховая, 11, стр. 2
Тел.: (495) 203-46-67
Факс: (495) 203-52-87
naumov@sgm.ru, mel@sgm.ru

Неронский Геннадий Иванович
Институт геологии и природопользования ДВО

РАН
Россия, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1
Тел.: (4162) 53-35-65
neronsky@inbox.ru

Нечаев Виктор Павлович
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостоку, 159
nechaev@fegi.ru

Никандров Сергей Николаевич
Ильменский государственный заповедник УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 9-18-48
Факс: (35135) 7-02-86
nik@ilmeny.ac.ru

Никандрова Надежда Константиновна
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
nikandrova@ilmeny.ac.ru

Ожогина Елена Германовна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-35-12
Факс: (495) 951-50-43
vims-ozhogina@mail.ru

Палажченко Вероника Ивановна
Институт геологии и природопользования ДВО РАН
Россия, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1
Тел.: (4162) 52-13-39
Факс: (4162) 53-46-18
veronica@ascnet.ru

Пальчик Надежда Арсентьевна
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-27-92
Факс: (383) 333-29-03
nadezhda@uiggm.nsc.ru

Пальянов Юрий Николаевич
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 330-75-01
Факс: (383) 330-75-01
palyanov@uiggm.nsc.ru

Папин Юрий Семенович
Тюменский государственный нефтегазовый университет
Россия, 624000, Тюмень, ул. Володарского, 56
Тел.: (3452) 25-10-96
Факс: (3452) 46-30-10
yuripapin@mail.ru

Парфенова Ольга Владимировна
Московский государственный университет, геологический ф-т
Россия, 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ
Тел.: (495) 939-29-71
Факс: (495) 932-88-89
ovp@geol.msu.ru

Пасальский Богдан Кириллович
Киевский национальный торгово-экономический университет
Украина, 02156, Киев, ул. Киото, 19
Тел.: (044) 531-49-08, (044) 531-48-23
Факс: (044) 544-39-74
knteu@knteu.kiev.ua

Первухина Наталья Викторовна
Институт неорганической химии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 3
Тел.: (383) 230-94-66
Факс: (383) 230-94-89
pervukh@che.nsk.su

Петраков Анатолий Павлович
Сыктывкарский государственный университет
Россия, 167982, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55
Тел.: (8212) 43-62-03
Факс: (8212) 43-68-20
petrakov@syktsu.ru

Петровский Виталий Александрович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Пирогов Борис Иванович
Российский государственный геолого-разведочный университет
Россия, Москва
Тел.: (495) 525-20-00
Факс: (495) 702-43-33
pirogovbi@inbox.ru

Плоскова Светлана Игоревна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Поваренных Михаил Юрьевич
Отдел геологической литературы Библиотеки по естественным наукам РАН
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35
povar@igem.ru

Попов Владимир Анатольевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-35-62
Факс: (35135) 7-02-86

popov@ilmeny.ac.ru

Попова Валентина Ивановна
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-35-62
Факс: (35135) 7-02-86
popov@ilmeny.ac.ru

Потапов Вадим Владимирович
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН
Россия, 683002, Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30
Тел.: (41522) 9-26-39
Факс: (41522) 9-26-39
vadimp@inbox.ru

Потапов Даниил Сергеевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 6-00-64
Факс: (35135) 7-02-86
spot@ilmeny.ac.ru

Потапов Сергей Сергеевич
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 6-00-64
Факс: (35135) 7-02-86
spot@ilmeny.ac.ru

Пунин Юрий Олегович
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 328-96-47
Факс: (812) 328-44-18
crystgen@geology.pu.ru

Пыстина Юлия Ивановна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 44-72-62
Факс: (8212) 24-09-70
pystina@geo.komisc.ru

Ракин Владимир Иванович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
rakin@geo.komisc.ru

Раков Леонид Тихонович
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-34-68
Rakovlt@mail.ru

Рахов Евгений Валерьевич
Институт геологии и геохимии УрО РАН
Россия, 620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7
Тел.: (343) 371-47-04
Факс: (343) 371-52-52
rakhov@yandex.ru

Рогулина Лариса Ивановна
Институт геологии и природопользования ДВО РАН
Россия, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1
Тел.: (4162) 44-94-30
Факс: (4162) 52-59-31
rogulina@mail.ru

Самойлович Михаил Исаакович
ОАО ЦНИТИ “ТЕХНОМАШ”
Россия, 121108, Москва, ул. Ивана Франко, 4
samoylovich@technomash.ru

Сейедмохсен Табатабаеиманеш
Исфаханский университет
Иран, Исфахан
Tabatabaimohsen@yahoo.com

Середа Евгений Викторович
Музей истории освоения и развития Норильского района
Россия, 663333, Талнах, ул. Первопроходцев, 6, кв. 76
Тел.: (3919) 44-17-51
sereda@norcom.ru

Сереткин Юрий Владимирович
Институт минералогии и петрографии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-24-06
yuvs@uiggm.nsc.ru

Сеткова Татьяна Викторовна
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
Факс: (496) 524-44-25
setkova@iem.ac.ru

Сидоренко Галина Александровна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 951-12-69
Факс: (495) 951-50-43
vims@df.ru

Силаев Валерий Иванович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Симакова Юлия Станиславовна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Синякова Елена Федоровна
Институт минералогии и петрографии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-30-26
Факс: (383) 333-27-90
efsin@uiggm.nsc.ru

Сметанников Андрей Филиппович
Горный институт УрО РАН
Россия, 614007, Пермь, Сибирская, 78а
tm_djucha@mi-perm.ru

Смирнова Нина Львовна
Московский государственный университет, геологический ф-т
Россия, 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ
Тел.: (495) 133-52-43
snl194@mail.ru

Соболева Анна Алексеевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 44-72-62
Факс: (8212) 24-53-46
Soboleva@geo.komisc.ru

Соколова Виктория Николаевна
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-34-89
Факс: (495) 951-50-43
fl-viktoria@yandex.ru

Сорока Елена Индустровна
Институт геологии и геохимии УрО РАН
Россия, 620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7
Тел.: (343) 371-47-05
Факс: (343) 371-51-51
Soroka@igg.uran.ru

Тарасов Михаил Павлович
Центральная лаборатория минералогии и кристаллографии Болгарской академии наук
Болгария, 1113, София, ул. Ак. Бончева, 107
Тел.: +3 (592) 979-70-55
Факс: +3 (592) 979-70-56
mptarassov@clmc.bas.bg

Таратин Николай Вячеславович
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 328-96-50
Факс: (812) 328-96-50
taratin@rambler.ru

Таусон Владимир Львович
Институт геохимии СО РАН
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а
Тел.: (3952) 42-99-67
Факс: (3952) 42-70-50
vltauson@igc.irk.ru

Тихомирова Валентина Дмитриевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
valentikh@geo.komisc.ru

Ткачев Юрий Андреевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
tkachev@geo.komisc.ru

Тюкова Евгения Эрастовна
Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН
Россия, 685000, Магадан, ул. Портовая, 16
Тел.: (41322) 3-07-20
Факс: (41322) 3-08-50
et@magis.ru

Удоратина Оксана Владимировна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 44-72-62
Факс: (8212) 24-46-53
udoratina@geo.komisc.ru

Файзиев Абдулхак Раджабович
Институт геологии АН РТ
Таджикистан, Душанбе, Айни, 267
Тел.: +992 (372) 225-77-69
faiziev38@mail.ru

Филиппов Василий Николаевич
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 31-92-64
filippov@geo.komisc.ru

Хомяков Александр Петрович
ИМГРЭ
Россия, 121357, Москва, ул. Вересаева, 15
Тел.: (495) 434-55-17
Факс: (495) 443- 90-43
noomin@mail.ru

Храмченков Максим Георгиевич
Казанский государственный университет, Институт математики и механики
Татарстан, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
Тел.: 8 (432) 292-75-24
Факс: 8 (432) 238-22-09
maxim.khramchenkov@ksu.ru

Хузин Илнур Амирович
Казанский государственный университет
Татарстан, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 4/5
mamadysh@rambler.ru

Цветков Евгений Геннадьевич
ИГМ СО РАН
Россия, 630058, Новосибирск, ул. Русская, 43
Тел.: (383) 333-76-07
Факс: (383) 333-76-07
tsvetkov@uiggm.nsc.ru

Чайковский Илья Иванович
Горный институт УрО РАН
Россия, 614007, Пермь, Сибирская, 78а
Тел.: (342) 216-39-00
ilya@mi-perm.ru

Чащин Александр Адольфович
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостоку, 159
achaschin@mail.ru

Чепуров Алексей Анатольевич
ООО "Новогема"
Россия, 630058, Новосибирск, ул. Русская, 41
novogema@mail.ru
Чепуров Анатолий Ильич
Филиал ИМП СО РАН
Россия, 630058, Новосибирск, ул. Русская, 43
chepurov@uiggm.nsc.ru

Чичагов Анатолий Владимирович
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
Факс: (496) 524-96-87
avch@iem.ac.ru

Шакирова Гулимшат Сатыбалдиевна
Казахский национальный технический университет
Казахстан, 050013, Алматы, ул. Сатпаева, 22
Тел.: 8 (3272) 92-78-37, 76-22-08
Факс: 8 (3272) 92-60-25, 42-73-29
nich@ntu.kz, beiseyev@mail.ru

Шанина Светлана Николаевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Шаповалов Юрий Борисович
Институт экспериментальной минералогии РАН
Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 4
Тел.: (496) 524-44-25
Факс: (496) 524-44-25
shap@iem.ac.ru

Шацкий Владислав Станиславович
Институт геологии и минералогии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-т Ак. Коптюга, 3
Тел.: (383) 333-25-38
Факс: (383) 333-25-38
shatsky@uiggm.nsc.ru

Шерендо Татьяна Андреевна
Институт геофизики УрО РАН
Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 100
Тел.: (343) 267-95-68
Факс: (343) 267-88-72
TatyanaSherendo@mail.ru

Шкурский Борис Борисович
Российский государственный геолого-разведочный университет
Россия, 117997, Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, 23
Тел.: (495) 341-06-10
Факс: (495) 935-01-35
ShkurskyBB@yandex.ru

Шпанов Евгений Петрович
Всероссийский институт минерального сырья
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31
Тел.: (495) 950-33-78
vims@df.ru
Штукенберг Александр Григорьевич
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Тел.: (812) 328-96-47
sasha@as3607.spb.edu

Шумилова Татьяна Григорьевна
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-51-60
Факс: (8212) 24-53-46
shumilova@geo.komisc.ru

Щербаков Эдуард Степанович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-68-19
glukhov@geo.komisc.ru

Щербакова Елена Павловна
Институт минералогии УрО РАН
Россия, 456317, Миасс, Челябинская обл., Ильменский заповедник
Тел.: (35135) 7-02-86
Факс: (35135) 7-02-86
founds@ilmeny.ac.ru

Юргенсон Георгий Александрович
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
Россия, 672014, Чита, ул. Недорезова, 16а
Тел.: (3022) 21-17-21
Факс: (3022) 21-25-82
yurgga@mail.ru

Юркова Раиса Михайловна
Институт проблем нефти и газа РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Губкина, 3
Тел.: (495) 135-53-93
Факс: (495) 135-54- 65
bivrmyrzb@mtu-net.ru

Юшкин Николай Павлович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
Тел.: (8212) 24-00-37
Факс: (8212) 24-09-70
yushkin@geo.komisc.ru

Яковенко Виктория Васильевна
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостоку, 159
Тел.: (4232) 31-85-48
Факс: (4232) 31-78-47
Lvika@freemail.ru

Япаскурт Олег Васильевич
Московский государственный университет, геологический ф-т
Россия, 119992, Москва, Воробьевы горы, МГУ
Тел.: (495) 939-49-37
Факс: (495) 939-50-00

Lima de Faria Antonio
Institute of Cell and Organism Biology
Sweden, Department of Cell and Organism Biology, Genetics Building, Lund University, Solvegatan 29, 223 62 LUND
Phone: +46 (0)46 222-86-46
Fax: +46 (0)46 14-78-74
Antonio.Lima-de-Faria@cob.lu.se

Ferraris Giovanni
Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Universita di Torino – Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR – Via Valperga Caluso 35, I-10125 Torino, Italy
giovanni.ferraris@unito.it

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Глава 1
МИНЕРАЛЬНЫЙ МИР И ЕГО СТРУКТУРА. ТЕОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ

СЫКТЫВКАРСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА:
РОЛЬ В РАЗВИТИИ ОБЩЕЙ, РЕГИОНАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
Н. П. Юшкин 9

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗНОСТИ ПРОСТРАНСТВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ДВУМИНЕРАЛЬНОГО АГРЕГАТА)
О. Е. Амосова, Ю. А. Ткачев *10*

МИНЕРАГЕНИЯ И КРИСТАЛЛОГЕНИЯ — ДВЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТИ МИНЕРАЛОГИИ
В. Н. Анфилогов 12

THE KVATARON CONCEPT: A KEY TO SOLVE THE PROBLEMS OF FORMATION OF CRYSTALLINE AND NONCRYSTALLINE MATERIALS
A. M. Askhabov 13

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИИ
С. Т. Бадалов 15

СНОВА О СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА
А. Г. Баженов 16

ЕДИНАЯ ШКАЛА ОБЪ¨МОВ ВЕЩЕСТВ И Е¨ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
В. П. Балко, В. В. Бакакин 17

ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ
В. В. Бакакин, Ю. В. Серёткин 19

MINERALOGICAL PHYSICS AS A NEW BRANCH IN APPLIED MINERALOGY
I. A. Bogush, A. A. Burtsev 20

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМОРФИЗМА КИНОВАРИ α-HgS И МЕТАЦИННОБАРИТА β-HgS
С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина 21

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ КОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕВЕСОМОСТИ
А. Б. Брик, А. П. Шпак, Л. Г. Розенфельд, В. Л. Карбовский, А. П. Клименко 23

СВОЙСТВА МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ТКАНЯХ МОЗГА
А. Б. Брик, А. П. Шпак, Л. Г. Розенфельд, В. Л. Карбовский, А. П. Клименко, Е. Г. Педаченко, Л. Ф. Суходуб, В. В. Бевз 24

РЕДКИЙ ДОКУМЕНТ ПО ИСТОРИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ЮЖНОГО УРАЛА
Л. А. Буторина 25

ГОРНАЯ ПОРОДА КАК ПРОСТРАНСТВО: ПОПЫТКА ОБЪЕКТ-ОБЪЕКТНОЙ РЕФЛЕКСИИ
Ю. Л. Войтеховский 27

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Р. В. Галиулин 29

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ
Т. И. Гетманская 31

К КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИМ ОСНОВАМ ИЗОМОРФИЗМА
А. Э. Гликин 32

КОЛЛЕКЦИЯ ГРАНАТОВ В ФОНДАХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А. А. ЧЕРНОВА
Л. Р. Жданова 34

ДВОЙНИКОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ — НОВЫЕ АСПЕКТЫ
С. Д. Захаров, Р. В. Галиулин 35

ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА С ГЕТЕРОГЕННОЙ ФАЗОЙ В РАСТВОРЕ
С. Д. Захаров ... 36

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, ИЗМЕНЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ
Н. Зидаров ... 37

ИЗОТОПИЯ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ, КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ
Н. Н. Зыкин ... 39

МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ФАЗ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ОРТОМАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД
О. К. Иванов ... 40

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОТ МОЛЕКУЛЫ К КРИСТАЛЛУ В МОДЕЛИ ВЗАИМОПРОНИЦАЕМЫХ АТОМОВ
В. Д. Игнатьев ... 42

МЕХАНИЗМ, СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ
Б. И. Кидяров ... 43

ТАКСОНОМИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ ПО ВЗАИМОСВЯЗИ “СТРУКТУРА-СВОЙСТВО”
Б. И. Кидяров, В. В. Атучин ... 44

ОСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И МОРФОЛОГО-КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КАК СЛЕДСТВИЯ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В РАСТВОРАХ
Е. В. Кирьянова ... 45

ТОПОЛОГИЯ МНОЖЕСТВА, СВЯЗАННОГО С ФАКТАМИ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ
Е. В. Колониченко ... 47

НАНОМИНЕРАЛОГИЯ ФТОРА
Ф. Я. Корытов ... 50

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
А. Ф. Кунц ... 50

ФУЛЬГУРИТЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЛИКА ЛИТОСФЕРЫ
А. Ю. Лысюк ... 51

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МИНЕРАЛОВ
Е. П. Макагонов ... 53

ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛОГИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ ГОРНОМ ИНСТИТУТЕ
Ю. Б. Марин ... 55

КАДАСТРЫ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ: ОПЫТ СОСТАВЛЕНИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
С. Н. Никандров, Ю. С. Кобяшев ... 56

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КОЛЛЕКЦИИ КАК ФЕНОМЕН КУЛЬТУРЫ
Г. Б. Наумов, Е. Л. Минина ... 57

О РОЛИ СУЛЬФИДОВ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ
Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, Ю. В. Баталёва, А. Г. Сокол ... 58

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ В РАМКАХ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ
В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, С. А. Трошев ... 59

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ
В. А. Петровский, С. А. Трошев, А. Е. Сухарев ... 62

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
Б. И. Пирогов ... 64

ФРУСТУМАЦИЯ (ФРАГМЕНТАЦИЯ, КУСКОВАТОСТЬ, ОБРАЗОВАНИЕ “ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ”) — ВПЕРВЫЕ ВЫЯВЛЕННОЕ СВОЙСТВО ГОРНЫХ ПОРОД
М. Ю. Поваренных ... 66

ОБ ИНЕРТНОСТИ ТЕКСТУРЫ ГОРНОЙ ПОРОДЫ ПО СРАВНЕНИЮ С Е¨ СТРУКТУРНЫМ РИСУНКОМ
Р. В. Лобзова, М. Ю. Поваренных ... 68

ЭКСПОЗИЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МУЗЕЯ ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦИИ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ
И. С. Астахова, С. И. Плоскова 69

О ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОЛИТИКЕ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ:
КОМПЛЕКСНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В. А. Попов, В. И. Попова 70

СПЕЛЕОМИНЕРАЛОГИЯ (НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЫ)
С. С. Потапов, Н. В. Паршина, Д. С. Потапов, О. И. Кадебская, П. Н. Сивинских 71

ДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДВОЙНИКОВ ПЛАГИОКЛАЗА
ИЗ ВУЛКАНИТОВ КАМЧАТКИ
Ю. О. Пунин, Т. Г. Сметанникова, К. С. Амелин 74

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ В УРОЛИТАХ
В. И. Ракин, В. И. Каткова, Б. А. Макеев 75

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ РАСТУЩИМ КРИСТАЛЛОМ КАК МЕРА НЕРАВНОВЕСНОСТИ
В КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСЕ
В. И. Ракин 77

ДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЦИОНАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ НА РАЗЛИЧНЫХ
УРОВНЯХ ОРГАНИЗАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА
Е. В. Рахов 78

СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ, ТОПОМИНЕРАЛОГИЯ, ИЗОМОРФИЗМ И ЭПИТАКСИЯ
(НА ПРИМЕРЕ УРАНОВЫХ СЛЮДОК)
Г. А. Сидоренко 80

УПОРЯДОЧЕННАЯ КОМБИНАТОРИКА В ПРИРОДЕ
Н. Л. Смирнова 81

ДЕФЕКТНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K(Cl, Br), ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ
В ОКРЕСТНОСТИ “ЗАМЕЧАТЕЛЬНОЙ” ТОЧКИ
Н. В. Таратин, Л. Ю. Крючкова, Ю. В. Плоткина, А. Э. Гликин 83

К ИСТОРИИ ОСВОЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУХИЛАЛ (ТАДЖИКИСТАН)
А. Р. Файзиев 85

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ НАИМЕНОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И ПРОБЛЕМА РАЦИОНАЛИЗАЦИИ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ
А. П. Хомяков 86

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ “ВОДНЫЙ РАСТВОР — ТВЕРДЫЙ РАСТВОР”
А. Г. Штукенберг, Ю. О. Пунин, П. Я. Азимов 87

ТЕХНОГЕННЫЙ УГЛЕРОД И ПРОБЛЕМА БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
Е. П. Щербакова, Т. Н. Мороз, Г. Г. Кораблев 88

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АРХЕОМИНЕРАГЕНИИ
Г. А. Юргенсон, П. В. Мороз 89

О ПРИРОДЕ РУДОНОСНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ
Г. А. Юргенсон 91

ПАРНОСТЬ — ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП БИНИАЛЬНОЙ ПАРАДИГМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ
Ю. С. Папин 92

Глава 2
ГЕОЛОГИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

К МИНЕРАЛОГИИ КАРБОНАТНО-ФОСФАТНЫХ ПОРОД СУБСТРАТА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ
КОБАЛЬТОНОСНЫХ КОРОК МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР (ТИХИЙ ОКЕАН)
Л. А. Азарнова, Н. А. Анашкина, О. А. Якушина, Е. Г. Ожогина 97

ЛИТОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ВЕРХНЕУХТИНСКИХ БОКСИТОВ
ЮЖНОГО ТИМАНА
В. В. Беляев 98

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ
В ГРАНУЛИРОВАННОМ КВАРЦЕ
Н. Н. Борозновская, Н. Г. Быдтаева, Т. С. Небера 101

НЕОБЫЧНЫЕ ГРАНАТЫ ИЗ ГРАНИТО-ГНЕЙСОВ ЯДРА ХОБЕИЗСКОЙ АНТИКЛИНАЛИ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)
Д. А. Варламов, А. А. Соболева 102

РЕДКОЕ ЗОЛОТО РУДНОГО ОБЛИКА РОССЫПЕПРОЯВЛЕНИЯ БЕЗДУБОВО
Ю. В. Глухов, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Б. А. Макеев 104

ПОЛИМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ БАЛТИЙСКОГО И ЮГОРСКОГО ЯНТАРЯ
Е. А. Голубев, О. В. Ковалева 107

МИНЕРАЛЫ — КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ПОРОДО- И РУДООБРАЗОВАНИЯ
Н. С. Горбачев, А. В. Костюк, А. Н. Некрасов, Д. М. Султанов 109

ЗОНАЛЬНОСТЬ ЦИРКОНА ГРАНИТОИДОВ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА
Ю. В. Денисова 111

ГРАНАТЫ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
П. М. Вализер, В. А. Котляров, Е. В. Дубинина 113

APPLICATION OF TOPOGRAPHIC MINERALOGY IN THE CREATION OF GEOLOGICAL-GENETIC MODELS FOR THE FLUORITE MINERAL FORMATION IN BULGARIA
B. Zidarova, N. Zidarov 114

ХИМИКО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРОПОВ И ХРОМДИОПСИДОВ ИЗ АЛМАЗОНОСНЫХ РОССЫПНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА
Д. Р. Зозуля 116

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД ЮГО-ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ
И. А. Избродин 118

ДВА ТИПА МАНТИЙНОГО ЦИРКОНА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
Е. А. Ильченко, Т. Н. Лупашко, Д. К. Возняк 119

РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЕРПЕНТИНОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И СРЕДНЕГО ТИМАНА
И. А. Каширина 120

САМОРОДНОЕ ЖЕЛЕЗО ИЗ БАЗАЛЬТОВ ВОЛЫНИ (УКРАИНА)
И. В. Квасница, Я. А. Косовский 122

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЮВЕЛИРНОГО СЫРЬЯ ШКОТОВСКОГО ПЛАТО
Е. В. Кихней, В. П. Нечаев, А. А. Чащин 123

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА КВАРЦИТОВ ПО ДАННЫМ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева 125

ИТТРОКРАЗИТ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В РОССИИ
И. В. Козырева, И. О. Галускина, И. В. Швецова 126

ИНДИКАТОРНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АПАТИТА ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ РАЗНОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ
С. И. Коноваленко 128

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОН РАЗГРУЗОК ГЛУБИННЫХ РАСТВОРОВ В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕРХНЕКАЗАНСКОГО ПОДЪЯРУСА СЮКЕЕВСКОЙ СТРУКТУРЫ
Э. А. Королев, И. А. Хузин 130

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ И ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ОБЛАСТЯХ ГУМИДНОГО ЛИТОГЕНЕЗА
Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук 131

СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ И ГОРНОМ ХРУСТАЛЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА
Е. Н. Котова 132

МЕХАНИЗМЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗИСА И ТР¨ХМЕРНАЯ СТРУКТУРА ВТОРИЧНЫХ СЛЮД ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Г. А. Кринари, М. Г. Храмченков 134

МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОИДОВ ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА
С. К. Кузнецов, М. Б. Тарбаев, Т. П. Майорова, М. Ю. Сокерин, Г. В. Чупров, В. Н. Филиппов 136

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ПЛАВКИ СТЕКЛА
С. К. Кузнецов, В. П. Лютоев, Е. Н. Котова, Г. В. Чупров, С. Н. Шанина 138

ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ
А. Ф. Кунц 140

МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЕРМАКОВСКОГО ФЛЮОРИТ-БЕРИЛЛИЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
И. И. Куприянова, Е. П. Шпанов 142

ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В КАРБОНАТИТАХ УЧАСТКА ВЕСЕЛЫЙ (СЕВЕРНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)
Е. И. Ласточкин 144

ПОРОДЫ С АССОЦИАЦИЕЙ ОРТОПИРОКСЕН + СИЛЛИМАНИТ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЛАПЛАНДСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО ПОЯСА КАК РЕЗУЛЬТАТ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СДВИГОВЫХ ЗОНАХ
С. А. Бушмин, Д. В. Доливо-Добровольский, Ю. М. Лебедева 145

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ РАЗРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ (НА ПРИМЕРЕ ВУКТЫЛЬСКОГО НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛА)
О. И. Леухина 147

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ГИПЕРГЕННЫХ СЕРЕБРЯНО-ЗОЛОТЫХ АМАЛЬГАМ В РОССЫПЯХ НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ РОССИИ
И. С. Литвиненко 148

ГЛАУКОНИТ БЕЛОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)
Р. В. Лобзова, И. М. Марсий, Г. В. Ладыгина, В. Н. Лыгач 149

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЮВИАЛЬНЫХ КАОЛИНОВ
Т. З. Лыгина, Н. И. Наумкина, Б. Ф. Горбачев, С. А. Волкова, Ф. А. Трофимова, А. М. Губайдуллина 150

МИНЕРАЛОГИЯ И СТРОЕНИЕ КОНКРЕЦИЙ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ
Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк, В. П. Лютоев, В. С. Рогов 151

ВКЛЮЧЕНИЯ ТЕЛЛУРИДА ПАЛЛАДИЯ В РОССЫПНОМ ЗОЛОТЕ ЩУГОРСКОГО РАЙОНА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)
Т. П. Майорова, В. Н. Филиппов 152

ПАРАСТЕРЕЗИС ЮШКИНИТА
Н. С. Ковальчук, А. Б. Макеев 153

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ
Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов 155

КУПРОАУРИД В ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТАХ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ
Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов 160

СУЛЬФИДЫ НИКЕЛЯ И МЕДИ В ЖИЛЬНЫХ ТАГАМИТАХ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ
Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов 162

МЕТАМОРФОГЕННЫЙ ИЛЬМЕНИТ И ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ РОССЫПЕЙ
Л. В. Махлаев, И. И. Голубева 166

ТИПОХИМИЗМ МИНЕРАЛОВ ДАЙКОВЫХ ТЕЛ КИМБЕРЛИТ-ПИКРИТОВОГО СОСТАВА В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ КОРЕННОЙ АЛМАЗОНОСНОСТИ ВОСТОЧНОГО ПРИСАЯНЬЯ
Ю. А. Минаева, К. Н. Егоров 167

НАКОПЛЕНИЕ ЗОЛОТА В КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ
В. П. Молошаг, И. В. Викентьев 168

ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ)

В. П. Морозов, Г. А. Кринари, Э. А. Королев, А. Н. Кольчугин 170

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗОЛОТА В ИЛИЧИНСКОМ ЗОЛОТОРОССЫПНОМ УЗЛЕ (ПРИАМУРЬЕ)
Г. И. Неронский, С. И. Бородавкин 171

МНОГОСТАДИЙНОСТЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПЛАТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ ВОСТОКА РОССИИ
В. И. Палажченко 172

ЗОЛОТО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОНИ
В. И. Палажченко, В. Г. Моисеенко 174

КОРДИЕРИТ И ГРАНАТ КАК ИНДИКАТОРЫ P—T-УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАПЕЛИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЗОНЫ КОМПЛЕКСА ЛИМПОПО (ЮЖНАЯ АФРИКА)
Сейедмохсен Табатабаеиманеш, О. В. Парфенова 176

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПЛАГИОКЛАЗОВ ПРИ ЧАРНОКИТИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ
О. В. Парфенова 177

К МИНЕРАЛОГИИ КАРСТУЮЩИХСЯ ИЗВЕСТНЯКОВ ВИШЕРСКОГО ЗАПОВЕДНИКА
Д. С. Потапов, Е. Г. Аухадеева 178

ЦИРКОНОВАЯ ХРОНОМЕТРИЯ ПОЛИМЕТАМОРФИЗМА (НА ПРИМЕРЕ ЗАПАДНОЙ ТЕКТОНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ УРАЛА И ПОЛУОСТРОВА КАНИН)
Ю. И. Пыстина, А. М. Пыстин 180

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ — ОСНОВА ЭФФЕКТИВНОГО ОБОГАЩЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД
Л. И. Рогулина, А. В. Чернышов 181

О СКВОЗНЫХ МИНЕРАЛАХ-ИНДИКАТОРАХ
К. М. Седаева 182

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ Cu-Ni СУЛЬФИДНЫХ РУД (НА ПРИМЕРЕ НОРИЛЬСКИХ Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИЙ)
Е. В. Середа 183

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА СОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАССОЛОВ
Ю. С. Симакова, Т. П. Митюшева 184

ПЕРВАЯ НАХОДКА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАМПРОФИЛЛИТА НА УРАЛЕ
А. А. Соболева, Д. А. Варламов 186

ТОРИЕВЫЕ И ТОРИЙСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ГРАНИТАХ ЕЛЬМИНСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)
А. А. Соболева, И. В. Швецова, В. Н. Филиппов 187

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА ХУБСУГУЛ (МОНГОЛИЯ)
Э. П. Солотчина, В. Н. Столповская, М. И. Кузьмин, П. А. Солотчин, С. Г. Шульженко 190

АЛЮМОФОСФАТ СТРОНЦИЯ В ПОРОДАХ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)
В. П. Молошаг, Е. И. Сорока, В. Н. Филиппов 192

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОРМАЦИИ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ НА СЕВЕРЕ УРАЛА
В. Д. Тихомирова 193

ГЕНЕТИКОИНФОРМАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ АРСЕНОПИРИТА (В ПРИЛОЖЕНИИ К РУДАМ СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ)
Е. Э. Тюкова 195

КОЛУМБИТЫ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ БОЛЬШАЯ ТУРУПЬЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)
О. В. Удоратина 197

ИНДИКАТОРЫ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В АЛМАЗОНОСНЫХ ПИРОКЛАСТИТАХ СРЕДНЕГО УРАЛА
И. И. Чайковский 200

РОЛЬ СУБДУЦИРОВАННОЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ В ПРОЦЕССАХ МАНТИЙНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В. С. Шацкий, Д. А. Зедгенизов, А. Л. Рагозин 202

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НАНОСФЕРУЛ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА В ВУЛКАНИТАХ УРАЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ СГ-4
Т. А. Шерендо 203

MICRODIAMONDS FROM METAMORPHIC ROCKS AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION
T. G. Shumilova 204

МИНЕРАЛОГИЯ АЛМАЗОВ КАРБОНАТИТОВ ОСТРОВА ФУЭРТЕВЕНТУРА
Т. Г. Шумилова 205

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ КРУПНОСТЬ ОБЛОМОЧНЫХ ЗЕРЕН И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА НАКОПЛЕНИЕ АЛЛОТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ОСАДКЕ
Э. С. Щербаков, Ю. В. Глухов, С. В. Лыюров 206

КСОНОТЛИТ КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ БИМЕТАСОМАТОЗА
Р. М. Юркова, Б. И. Воронин 208

ПРОИСХОЖДЕНИЕ САПФИРОВ ПРИМОРЬЯ ПО ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ
В. В. Яковенко, С. В. Высоцкий, А. В. Игнатьев 209

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗЫ ТЕРРИГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ — ИНДИКАТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ ПРОЦЕССОВ ЛИТОГЕНЕЗА И ГЕОДИНАМИКИ ВЕРХНИХ СЛОЕВ ЛИТОСФЕРЫ
О. В. Япаскурт 211

Глава 3
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ПРАКТИКА, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

АМИНОКИСЛОТЫ В СЕДИКАХИТАХ: ПРОБЛЕМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ГЕНЕЗИСА
Л. А. Анищенко, С. Н. Шанина 215

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КАК СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В. Н. Соколова, Н. Н. Кривощеков, С. И. Ануфриева 217

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СПЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КВАРЦА И ОПАЛА
О. В. Балицкая 218

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЯНТАРЕПОДОБНЫХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ
М. А. Богдасаров 220

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ МИНЕРАЛОВ КАЗАХСТАНА ДЛЯ БИОЗАЩИТНЫХ И ЭКОЗАЩИТНЫХ ЦЕЛЕЙ
О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев 221

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЛЕЧЕБНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ВЕТЕРИНАРНЫХ ЦЕЛЕЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ КАЗАХСТАНА
А. О. Бейсеев, О. Б. Бейсеев 223

ВОЛЛАСТОНИТЫ КАЗАХСТАНА, ИХ СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ
А. О. Бейсеев, Г. С. Шакирова 224

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ БЕЛАРУСИ — СОВРЕМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
А. А. Богдасаров 226

СОСТАВ РАСКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ЖЕЛЧИ
Е. В. Боровкова 227

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ФТОРИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ ЦИРКОНИЯ
Н. Н. Борозновская, М. М. Годнева, В. М. Климкин, Д. Л. Мотов 228

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА (Mg, Fe^{2+})-КОРДИЕРИТОВ

В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ
Т. А. Бульбак, О. И. Рипинен, А. В. Бабичев 229

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ КОРДИЕРИТЫ ПО ДАННЫМ ИК- И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Т. А. Бульбак, Т. Н. Мороз, Н. К. Никандрова 231

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ЖИДКОФАЗНОЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЕ
А. В. Давыдов, Е. Г. Цветков, С. Г. Козлова 232

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛА И ИХ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Л. С. Дерский 234

НРНТ-ОТЖИГ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРОСОДЕРЖАЩИХ АЛМАЗОВ
Е. И. Жимулев, А. И. Чепуров, А. А. Чепуров 235

ТОПАЗ КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
О. А. Иванова, М. В. Коровкин, О. В. Шмаль 236

ТЕХНОГЕННЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ
А. А. Каздым 237

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ АРХИТЕКТУРЫ
А. А. Каздым 238

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭМАЛИ И ДЕНТИНА ЗУБОВ
В. И. Каткова 239

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕКСТУРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ НИКЕЛЬГЕКСАГИДРИТА РЕТГЕРСИТОМ
А. М. Кульков 240

ЛЕТУЧИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА МИНЕРАЛОВ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
А. А. Кульчицкая 242

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АППАРАТА СВД С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Р. Г. Куряева 243

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ МЕГАКРИСТОВ ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
Н. Е. Лавыгина, В. Г. Курявый 244

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В УРОЛИТАХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА
Л. М. Ламанова 245

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА УРОЛИТОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
Л. М. Ламанова 247

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ “ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЕ — СЕРНАЯ КИСЛОТА”
Е. Г. Лихникевич, Н. В. Петрова, В. Т. Дубинчук, Тун Тун Мо 248

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА БРАУНИТОВЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА
И. Г. Луговская, И. О. Крылов, А. Н. Епихин, Д. А. Шушков, О. Б. Котова 249

ДЕКОМПОЗИЦИЯ СПЕКТРОВ ЭПР ПОРОШКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ: ГЕРМАНИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ В КРЕМНЕЗЕМЕ
В. П. Лютоев 251

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ
В. П. Лютоев 254

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{2+} И Fe^{3+} В ГЛИНАХ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЫСОЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ
В. П. Лютоев, А. Ю. Лысюк, Ю. В. Глухов, Ю. С. Симакова, М. Ф. Самотолкова 257

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФОГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ СОСТАВА $Hg_3S_2Hal_2$ (Hal = Cl, Br, I)
С. А. Магарилл, С. В. Борисов, Н. В. Первухина, В. И. Васильев 260

НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ
В. П. Макаров 262

КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ: ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ
А. К. Мартусевич 263

СОВРЕМЕННЫЙ ОПТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин, Н. Н. Кривощеков 264

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ОСАДКАХ ОХОТСКОГО МОРЯ
Н. А. Пальчик, Э. П. Солотчина, Е. Л. Гольдберг, С. А. Горбаренко 265

ПРИРОДА ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ТРИБООБРАБОТАННЫХ АМФИБОЛОВ
В. П. Иваницкий, Б. К. Пасальский., А. Н. Пономаренко 267

ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ
А. П. Петраков 268

MICRO-NANOSCALE INCLUSIONS IN CARBONADOS AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCE
Vitaly A. Petrovsky, Valery I. Silaev, Alexander E. Suharev, Maximiliano Martins, Joachim Karfunkel, Richard Wirth 269

КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ПЛОТНОСТИ СТУПЕНЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА: ПОРЯДОК ЧЕРЕЗ ФЛУКТУАЦИИ
Н. Н. Пискунова 272

ПОЛИЭЛЕМЕНТНАЯ И ПОЛИИЗОТОПНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И СЕКТОРИАЛЬНОСТЬ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЙ РАДИОГРАФИИ
В. И. Попова 275

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЕ
В. В. Потапов, В. А. Горбач, Н. А. Тюрина, С. В. Зубаха 277

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ
В. В. Потапов, В. Н. Кашпура, В. А. Горбач, Н. А. Тюрина, С. В. Зубаха 278

СВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ КВАРЦА С ЕГО ГЕНЕЗИСОМ
Л. Т. Раков 279

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ СИНТЕЗА ТУРМАЛИНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ
Т. В. Сеткова, Ю. Б. Шаповалов, В. С. Балицкий 282

ПСЕВДОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЫДЕЛЕНИЯ В АНТРАКСОЛИТЕ КАК ПРИРОДНЫЕ МЕТАЛЛУГЛЕРОДИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ
В. И. Силаев, В. Н. Филиппов, В. П. Лютоев, Е. А. Голубев 283

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД
В. И. Силаев, Л. Л. Ширяева 285

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА СОСТАВА $CuFeS_2$ С МИКРОПРИМЕСЯМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Е. Ф. Синякова, В. И. Косяков 287

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНОЙ МАТРИЦЕ И ВНЕ ЕЕ
А. Ф. Сметанников, С. Н. Шанина, В. А. Синегрибов, Т. Б. Юдина, П. Ю. Новиков, Э. М. Седых 289

ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И IN-SITU Th-U-Pb МИКРОЗОНДОВОЕ ДАТИРОВАНИЕ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА ИГРАЛИЩЕНСКОГО ГРАНИТНОГО ПЛУТОНА (ЮГО-ЗАПАДНАЯ БОЛГАРИЯ)
М. П. Тарасов, Е. Д. Тарасова 290

SULFUR SPECIATION AND SPECIES TRANSFORMATION UNDER ANNEALING IN LAZURITE-TYPE MINERALS: A COMPARATIVE XPS AND XAS STUDY
V. L. Tauson, J. Goettlicher, A. N. Sapozhnikov, S. Mangold, E. E. Lustenberg 292

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГЕНЕЗИСА В УСЛОВИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ
Е. Г. Цветков, Г. Г. Храненко 293

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ МИНЕРАЛОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ (WWW-МИНКРИСТ)
А. В. Чичагов, Д. А. Варламов 295

ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИСТЕРИТОВ
Б. Б. Шкурский 296

ЭФФЕКТ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ В ОПТИЧЕСКИ ГОМОГЕННЫХ СЛОИСТЫХ ГЕТЕРОКРИСТАЛЛАХ. ТЕОРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ
Б. Б. Шкурский 297

НАНОМИР, КВАНТОВАЯ ФИЗИКА И НЕЕВКЛИДОВЫ ГЕОМЕТРИИ
М. И. Самойлович 298

Авторский указатель 303

Участники семинара 306

Научное издание

ТЕОРИЯ, ИСТОРИЯ, ФИЛОСОФИЯ
И ПРАКТИКА МИНЕРАЛОГИИ

Материалы IV Международного минералогического семинара

Компьютерная верстка **Г. Н. Каблиса**

Фото на обложке **А. В. Спирина**

В подготовке оригинал-макета принимали участие
**Н. Н. Пискунова, Г. В. Пономарева, В. И. Ракин,
А. А. Кряжев**

Компьютерный набор. Подписано в печать 06.05.2006
Бумага офсетная. Печать РИЗО

Тираж 250 Усл.п.л.41.0 Заказ 586

Геопринт

Издательско-информационный отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.
E-mail: *geoprint@geo.komisc.ru*