Николай Павлович Юшкин

1936—2012

Российская академия наук

Федеральное агентство научных организаций

Институт геологии
Коми научного центра УрО РАН

Российское минералогическое общество

Проблемы и перспективы современной минералогии

(Юшкинские чтения–2014)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия
19–22 мая 2014 г.

Problems and perspectives of modern mineralogy

(Yushkin Memorial Seminar–2014)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia
19–22 May 2014

Сыктывкар
Геопринт
2014

УДК 548

Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения–2014): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. 272 с.

В сборнике представлены материалы докладов Минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии» (Юшкинские чтения – 2014). Рассматриваются фундаментальные проблемы теоретической и прикладной минералогии, генетической минералогии и минералогической кристаллографии. Широко представлены материалы по актуальным вопросам наноминералогии, биоминералогии и получения новых материалов на основе продуктов геологических процессов, а также рациональному использованию минерального сырья. Сборник представляет интерес для минералогов и широкого круга специалистов естественно-научного профиля.

Problems and perspectives of modern mineralogy (Yushkin Memorial Seminar–2014): Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2014. 272 p.

Volume contains proceedings of Mineralogical seminar with international participation «Problems and perspectives of modern mineralogy» (Yushkin Memorial Seminar – 2014). Fundamental problems of theoretical and applied mineralogy, genetic mineralogy and mineralogical crystallography are considered. Important issues of nanomineralogy, biomineralogy and production of new geomaterials as well as the problems of rational use of mineral resources are widely presented. The volume is of interest for mineralogists and wide range of experts in the natural sciences.

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

ISBN 978-5-98491-057-6

© ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014

Организаторы

Российская академия наук

Федеральное агентство научных организаций

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук

Российское минералогическое общество

Организационный комитет

Председатель

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

Сопредседатели

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

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

Заместители председателя

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

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

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

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

Учёные секретари

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

Мартиросян О. В. — к. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Члены оргкомитета

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

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

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

Костов Р. Н. — Болгарское минералогическое общество, София, Болгария

Котова О. Б. — д. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

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

Лютоев В. П. — к. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Майорова Т. П. — к. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Малеев М. Н. — д. г.- м. н., Музей «Земля и люди», София, Болгария

Мареш В. — проф., Институт геологии, минералогии и геофизики Бохумского университета, Германия

Мартинс М — проф., Федеральный Университет штата Минас Жерайс, Бразилия

Мелгарехо Х. К. — проф., Департамент минералогии и кристаллографии месторождений полезных ископаемых, Факультет геологии Университета Барселоны, Испания

Менг Фанконг — проф., Академия геологических наук Китая, Пекин, Китай
Павлишин В. И. — д. г.- м. н., Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Киев, Украина
Петровский В. А. — д. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Попов В. А. — д. г.- м. н., Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия
Пущаровский Д. Ю. — академик, Геологический факультет МГУ, Москва, Россия
Ракин В. И. — д. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Силаев В. И. — д. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
Соболев Н. В. — академик, Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия
Тиллманнс Е. — проф., Институт минералогии и кристаллографии Венского университета, Австрия
Урусов В. С. — академик, Геологический факультет МГУ, Москва, Россия
Файзиев А. Р. — член-корр. АН РТ, Институт геологии АН Республики Таджикистан, Душанбе, Таджикистан
Шацкий В. С. — член-корр. РАН, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия
Шумилова Т. Г. — д. г.- м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Финансовая поддержка

Российский фонд фундаментальных исследований (проект 14-05-06009)

Программы Российской академии наук

О вторых Юшкинских чтениях и памятных датах 2014 года

Второй год традиционный Сыктывкарский минералогический семинар с международным участием проходит в статусе Юшкинских чтений. Тема семинара «Современные проблемы и перспективы минералогии» позволяет охватить и обсудить широкий круг проблем минералогической теории и практики. Материалы, поступившие в адрес Оргкомитета семинара и включенные в данный сборник, характеризуют в достаточно полном объеме срез минералогической науки, дают представления о все расширяющихся её горизонтах, о проникновении минералогических идей в смежные науки и наоборот. Такой широкий взгляд на минералогию будет сохраняться и на последующих чтениях.

На 2014 год приходится несколько памятных дат из жизни Н. П. Юшкина. 60 лет назад, в 1954 году, он проводил первые в своей жизни экспедиционные работы в восточной части Кольского полуострова на сульфидно-никелевых и редкометалльных месторождениях. Осенью того же года он опубликовал в «Калининской правде» первую свою заметку «Вивианит — первое фосфорное удобрение». В 1959 году Н. П. Юшкин поступил во Всесоюзный заочный политехнический институт. Через 10 лет – после успешной защиты докторской диссертации — был избран старшим научным сотрудником Института геологии Коми филиала АН СССР. В том 1969 году он опубликовал в Материалах III Коми республиканской молодежной научной конференции небольшую заметку «Проблемы информации в генетической минералогии», положившую начало новому направлению в минералогической науке, получившему название «Генетикоинформационная минералогия».

В 1984 году Н. П. Юшкин участвовал в работе XXVII сессии Международного геологического конгресса (Москва), где выступил с докладом «История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей». Этот год можно считать годом рождения Н. П. Юшкина как историка науки. На 1994 приходится два знаменательных события. В этом году он был избран Почетным членом Болгарского минералогического общества и членом Минералогического общества Америки. В 2004 году Н. П. Юшкин был награжден дипломом Фонда им. академика В. И. Смирнова, на 32 Международном геологическом конгрессе выступил с обобщенным докладом на тему «Минеральный организмобиоз и концепция основ предбиологической и биологической эволюции». Это направление занимало важное место в научном творчестве Н. П. Юшкина в последние два десятилетия. Всего пять лет прошло с его поездки в Италию на XIV Международный конгресс по глинам и 19 Гольдшмидтовскую геохимическую конференцию в Швейцарию. Следует заметить, что 2014 год довольно насыщен памятными датами. На этот год приходятся юбилеи первых и ряда ключевых публикаций, первых экспедиций, разных служебных подъемов, многих интереснейших зарубежных командировок.

Председатель оргкомитета
академик А. М. Асхабов

РОССИЙСКОЕ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

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

Председателю Оргкомитета

академику А.М. Асхабову

Уважаемые участники Минералогического семинара «Проблемы и перспективы современной минералогии»!

От имени президиума РМО приветствуем вас, участников совещания **«Проблемы и перспективы современной минералогии»**. Нам приятно отметить широкий круг вопросов, который предполагается обсудить на совещании – от истории, философии, методологии генетической и экспериментальной минералогии до рационального использования минерального сырья.

Программа совещания, проводимого как Юшкинские чтения – 2014, содержит все направления, которые так творчески, с таким энтузиазмом и энергией развивались Николаем Павловичем, выводя отечественную минералогию на качественно новый уровень, давая ей мощный импульс развития.

Мы благодарны сыктывкарским минералогам за бережное сохранение традиций, заложенных Николаем Павловичем, и то уважение, которое они демонстрируют к своему ушедшему лидеру и учителю. Пример достойный подражания во многих коллективах.

Желаем всем участникам семинара успешной работы и творческого вдохновения!

Президент РМО, акад. Д.В. Рундквист

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

1. История, философия и методология минералогии

Письма акад. Н. П. Юшкина в архиве проф. Д. П. Григорьева

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

В среде минералогов хорошо известна и высоко ценима книга [1], в которой акад. Н. П. Юшкин успел опубликовать свою переписку с проф. И. И. Шафрановским о проблемах и путях развития кристаллографии и минералогии. Но у него был и другой учитель и коллега – проф. Д. П. Григорьев, общение с которым было не менее интенсивным. В Комиссии по истории РМО находится его богатый архив, в котором – 27 писем от Н. П., написанных в 1968–1982 гг. Очевидно, это не вся переписка двух выдающихся минералогов. К сожалению, не удаётся выстроить диалог. Но и в монологе из контекста можно догадаться о содержании ответных писем Д. П. Построение письма узнаваемо: сначала – о науке, один-два абзаца в конце – о личном. Все письма написаны от руки, почти все датированы.

Обращает внимание насыщенность писем событиями: экспедиции на Новую Землю, Вайгач, Пай-Хой и Приполярный Урал, описания минералогических находок, наброски совместных статей, обсуждение свежих публикаций и докладов на конференциях, запросы оттисков редких статей, идеи монографий и сборников, институтские новости... Почти во всех письмах ощущается склонность будущего академика к методологии науки. «Что-то я в конце концов полностью перестал понимать, что такое генетическая минералогия. Некоторые расписывают генезис пород, называют это генетической минералогией. Другие дают условия образования месторождений – это тоже генетическая минералогия. Третьи собирают статистику всех представлений и мешают всё вместе. Видимо, нужно очертить какие-то строгие рамки. Вы над этим не думаете?» (03.11.69).

«Вероятно, нужно уточнить понятие «минералообразующая среда» <...> Это тоже очень большой вопрос и хорошо бы в дальнейшем над ним поработать специально, как и над проблемой реального и идеального в минералогии. <...> Не совсем уверен в полноте первичной минералогической информации, но обойти этот вопрос нельзя. Здесь приходится прямо ставить вопрос: достижима или нет полная запись минералом конкретного события со всем богатством его деталей? К замечанию о «минералогической памяти». На днях, уже закончив работу, в персоналии о Е. В. Цинзерлинг (Крист., вып. 6, 1967, стр. 964) прочитал, что она в 1952 говорила что-то об этом. К сожалению, не смог найти первоисточник. Может быть, Вам это удастся?

Может быть, я ошибаюсь, неоднократно подчёркивая необходимость ограничения формализации в минералогии? Ведь очень многое достигнуто в минералогии и особенно в кристаллографии именно благодаря идеализации и формализации объектов, явлений и т. п. (Опять тот же вопрос соотношения реального и идеального!) По-моему, методический переход от реального к идеальному был бы сейчас более эффективным, позволил сделать более долгоживущие выводы, чем исторически сложившийся переход от идеального к реальному. Но сразу переключиться невозможно, нужно выбрать что-то оптимальное, средний вариант» (без даты). Особое письмо – о трудном процессе утверждения советско-болгарского открытия «Закономерность пространственно-временного изменения морфологии минеральных индивидов в процессах природного кристаллообразования» (авторы: Григорьев Д. П., Евзикова Н. З., Зидарова Б., Костов И., Малеев М., Минеев Д. А., Попов В. А., Шафрановский И. И., Юшкин Н. П.), мелким почерком на 7 страницах, от 24.02.1981 г. – нужно публиковать целиком с примечаниями, оно ценно для истории минералогии.

Личное прорвалось в двух житейских ситуациях. «С утверждением не получается. Неофициально узнал, что «чёрный» рецензент после долгой выдержки дал отрицательный отзыв на докторскую степень. Послали работу ещё одному закрытому рецензенту. Видимо, это уже крах, отрицательный отзыв рецензента в дополнение к отрицательному отзыву оппонента – слишком много. Видимо, нужно вносить соответствующие коррективы в планы дальнейшей работы. В таком случае на особо благоприятные условия рассчитывать не приходится» (11.11.68). «Вызывали опять в ВАК, на этот раз последний. Но вызов был для проформы – задали четыре небольших вопроса и отпустили. Так что с 11 апреля я утверждён. Теперь можно работать» (18.05.69). «Вы, Дмитрий Павлович, по-моему, напрасно так чувствительно воспринимаете оппозицию. Ваш вклад в минералогию более (чем – *Ю.В.*) достаточен, чтобы воспринимать её не нервами, а сознанием – всё это щепки, навоз. Воду намутить временно могут, но поток истории не оставит от них и воспоминания, всё канет в Лету. А у Вас багаж научный настолько велик, что уже составил целые главы в истории науки. Учеников, последователей, почитателей Ваших идей у Вас больше, чем у кого-

либо, такой школе может позавидовать любой академик» (22.09.69).

В письмах к проф. Д.П. Григорьеву акад. Н.П. Юшкин предстаёт таким, каким мы его знали – учёным и человеком.

Литература

1. *Шафрановский И. И., Юшкин Н. П.* Научная переписка. 1959–1993 / Отв. ред. А.М. Асхабов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. 156 с.

Изучение истории исследования и освоения недр Европейского Северо-Востока России в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН

А. А. Иевлев
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

История геологии — область знаний об истории становления и развития геологической мысли, истории изучения литосферы, гидросферы, атмосферы, биосферы, социальных аспектах истории геологических наук, теоретических проблемах истории геологии, взаимодействии отечественной и мировой науки в изучении Земли.Академик В. И. Вернадский писал: «...история науки, философии и техники, являются не только областью знания, имеющей огромное значение для выявления истины, ее изучение необходимо и для правильной оценки современного знания и техники, и для создания столь необходимой, особенно у нас, преемственности научного творчества, осознанности значения и непрерывности научной работы» [1, с. 290].Он указывал: «История науки и техники, вместе взятые, может быть рассматриваема в геологии и биологии как история создания на нашей планете в биосфере новой геологической силы – человеческого труда и мысли» [1, с. 296]. В. И. Вернадский отмечал: «Методы историко-технических и историко-научных исследований существенно отличаются от методов научной работы в технических и естественных институтах АН... Источники, на основе которых строятся исследования по истории техники и естествознания (архивные материалы, патенты, чертежи и эскизы старых конструкций машин и т. д.), резко отличны от источников, лежащих в основе научной работы специальных технических и естественных институтов» [1, с. 296–297].Перед историками науки стоят задачи: 1) проведение исторических исследований по проблемам техники и естествознания; 2) обобщение научно-технического прогресса и разработка истории производства как основы истории человеческого общества; 3) изучение и освещение деятельности ученых в области техники и естествознания; 4) популяризация истории науки [1].

Первуюпопытку организовать академическое исследование истории поиска полезных ископаемых Печорского края предпринял в 1933 г. В. Н. Бенешевич.

А. А. Чернов уделял большое внимание популяризации результатов своей деятельности. В 1926 г. журнале «Коміму – Зырянский край» он опубликовал статью «Каменный уголь», где рассказал об истории поисков печорского угля с середины XIXв. Очень интересны очерки «Остров Куйсуна Кукуноре. От Куку-нора в Дын-юань-ин», посвященные Монголо-Сычуаньской экспедиции 1907–1909 гг.

Первой крупной работой по истории геологического изучения и освоения нашего регионабылитома «Геологической изученности СССР», выходившие в 1962–1977 гг.

В 1968 г. был создан Геологического музея им. А. А. Чернова. В 1980 г. — опубликован первый каталог коллекций музея,в1997 г. — выпущен «Каталог монографических коллекций». В 1988–1991 гг. М. В. Фишманом были подготовленыпутеводители по залам музея. Создание музея – наглядный итог, свидетельствующий о богатой истории изучения Коми края, и инструмент популяризации научных знаний.

Большую роль в популяризации профессии геолога сыграли книги Н. П. Юшкина «На островах Ледовитого» (1979), «Уральскими маршрутами» (1985), «Начало пути» (1996), «Наука: труд, поиск, жизнь» (2006), «Очерки об ученых» (2013) и др.

В 1990 г. выпущена в свет книга о В. А. Варсанофьевой, в 1995 г. — монография «Александр Александрович Чернов». В 2002 г. Н. В. Калашников издал книгу о Т. А. Добролюбовой.Крупным вкладом в историю изучения Европейского Северо-Востока России явились книги М. В. Фишмана «Люди науки» (1997) и «Экспедиционные исследования Института геологии Коми НЦ УрО РАН» (2000). В 1998 г. была издана книга В. В. Беляева и Н. П. Юшкина «Летопись Института геологии». Продолжением этой темы стала книга А. А. Иевлева и А. М. Асхабова «Предыстория образования Института геологии Коми НЦ УрО РАН» (2013). С 1992 г. Коми филиал АН ССР начал публикацию брошюр «Люди науки». Десятки статьей по данной тематике были опубли-

кованы в «Вестнике Института геологии Коми НЦ УрО РАН» (1995–2013). В 1991 г. вышли труды семинара «История геологических исследований и поисков минерального сырья на Европейском Северо-Востоке». Секция истории геологии стала традиционной на многих совещаниях, проводимых институтом.Крупным вкладом в историю геологии нашего края стал коллективный труд «Геологическое наследие Республики Коми» (2008). Вопросам истории освоения недр посвящены книги А. А. Иевлева: «Трудом и лишениями» (2010), «Разработка точильного камня в Коми АССР» (2010), «Асфальтитовый рудник в Коми АССР» (2011), «Закрытие Кажимского и Нючпасского железоделательных заводов» (2011), «Угольный рудник Кожим»(2012), «Харбейскиймолибденитовый рудник: попытка создания первого горнорудного предприятия на Полярном Урале»(2012, совместно с И. С. Астаховой).

Литература

1. *Вернадский В. И.* Избранные труды по истории науки. М.: Наука, 1981. 360 с.

Экспедиционные исследования академика Н. П. Юшкина

И. С. Астахова, Л. Р. Жданова
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *astakhova@geo.komisc.ru*

Научно-исследовательские интересы академика Н. П. Юшкина затрагивали различные направления геологического знания, однако важнейшим и определяющим являлось изучение минералов и минерального мира во всем его многообразии. Основные научные результаты получены Николаем Павловичем благодаря материалу полученному в ходе многолетних экспедиционных исследований в различных районах России и мира. Всего он провел 46 полевых сезонов в различных регионах.

Первые полевые исследования Н. П. Юшкин проводит с 1956 по 1961 год на серных месторождений в Средней Азии. О своих ранних годах Николай Павлович рассказал в написанной им самим в книге «Начало пути» (1996). С 1961 года, работая в Институте геологии Коми филиала АН СССР, ученый обращает свое внимание на изучение геологии Европейского Северо-Востока России. С 1961 по 1965 год Николай Павлович исследует гранитоидный массив Мань-Хамбо (Северный Урал). Детально исследовалась минералогия Торговского висмутмолибден вольфрамового месторождения (1966-1967 гг.), результаты обобщены в коллективной монографии. Продолжительные полевые исследования (1968–1973 гг.) Пайхойско-Южноновоземельской провинции позволили Н. П. Юшкину собрать богатейший минералогический материал, который характеризует рудные формации и рудопроявления Центрально-Пайхойского и Северо-Пайхойского регионального поясов, острова Южного Новой Земли и острова Вайгач. Уникальные результаты по типоморфизму и парагенезису минералов, новые методики топоминералогического изучения территорий, опробованные и подтвержденные многолетними полевыми исследованиями, были обобщены Н. П. Юшкиным в монографии «Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция» (1980). Однако, к исследованию объектов на этой территории Николай Павлович еще не раз возвращался. В 1975 году А.Б. Макеев будучи в отряде Н.П. Юшкина собрал коллекцию жильных кварц-кальцитовых пород с рудной минерализацией на Югорском полуострове в среднем течении реки Силоваяха. В ходе исследований был обнаружен мышьяково-германиевый сфалерит, который на тот момент являлся второй находкой в мире. Позднее при изучении этих образцов был обнаружен фиолетово-розовый минерал с побежалостью. В 1980 году были закончены исследования минерала, и лишь в 1983 году был утвержден новый минерал юшкинит.

В 1975-1977 годы Н.П. Юшкин проводит совместные работы по исследованию флюоритовой минерализации на Амдерминском месторождении. К 1976 году подтвержден факт широкого развития флюоритовой минерализации в юго-западной части о. Новая Земля и открыто несколько десятков новых проявлений. В 1978 году его интересы охватывают область распространения раннепалеозойских отложений на западном склоне Полярного Урала и на поднятии Чернова и исследованы закономерности локализации баритового оруденения. В 1979 году исследования Н. П. Юшкина велись на Пай-Хое, Центральном Казахстане и Тянь- Шане по проблеме коллоидного образования и собран материал по алюмофосфатной и сульфатной минерализации. Продолжилось изучение пайхойских объектов в 1984–1988 годы. В ходе исследований были открыты проявления аксинита, бирюзы, варисцита, вторичные ванадиевые минералы. С 1993 года Н. П. Юшкин занимается минералогией пород Карской астроблемы на Пай-Хое. В 2007 году Николай Павлович изучает строение импактных образований с Карской кольцевой структуры и для со-

поставления посещает в 2008 году метеоритный кратер Гарднос (Норвегия).

Были охвачены и южные районы республики Коми, в частности в 1985-1987 годы проводились исследования гипергенного изменения фосфоритовых и сидеритовых конкреций в бассейне р. Сысола, изучены каолинитовые глины р. Вычегда (1995 г.). Экспедиционные работы, проведенные геологическим отрядом с участием Н. П. Юшкина на территории Вологодской области, позволили собрать коллекционный материал, характеризующий современные процессы травертинообразования (2003, 2005, 2009 гг.).

Интересы Николай Павловича не ограничиваются объектами исследования проводимыми на территории региона. Так, в 1974 году проводятся исследования Дальнегорского месторождения на хребте Сихоте-Алинь, хрусталеносные месторождения Памира и флюоритовых месторождений Подмосковья и Донбасса. Для сопоставления Н. П. Юшкин в 1977 году посещает флюоритовые месторождения и проявления Приморья (Дальний Восток). В 1988 году он знакомится с главнейшими типами месторождений на Южном Урале, в ходе которых был собран материал для проведения корреляции с месторождениями в северной части Урала.

В зарубежных поездках Николай Павлович не только участвовал в работах научных конференций, но и плодотворно и детально изучал особенности минералогии геологических объектов. Родопы (Болгария) представляли большой интерес для минералогических исследований. Знакомство началось с 1970 года и в дальнейшем (1974, 1982, 1983 гг.) Николай Павлович не раз их посещал и пополнял новыми видами систематическую минералогическую коллекцию. В 1977 году он посещает Рейнский грабень (Франция). С 1991 года проводит исследования сульфидных, марганцевых месторождений, серебряных рудников (Вимбоди Таун), пещер в Испании.

С момента создания геологического музея им. А. А. Чернова Николай Павлович активно участвовал в его жизни, что нашло отражение в фондовой и экспозиционной деятельности. Большая часть минералогического фонда состоит из коллекций Николай Павловича (14 монографических и 10 рабочих коллекций). Сейчас музейная работа продолжается по созданию архивного фонда и производится прием коллекционного каменного материала, который пополняет уже существующие коллекции и расширяет представление о научно-исследовательской работе и интересах Н. П. Юшкина.

Основатель прикладной минералогии в России Н. М. Федоровский и его «стихоминералогия»

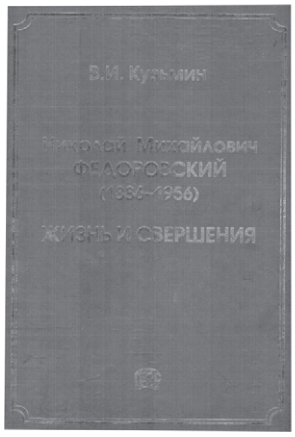
В. В. Бакакин

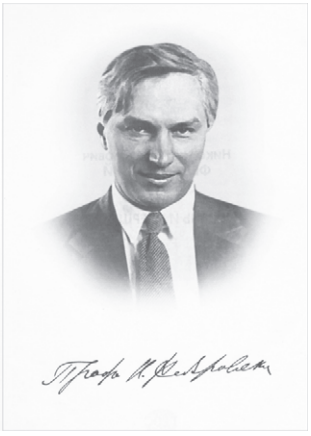
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск; *bakakin@niic.nsc.ru*

Недавно вышла книга В.И. Кузьмина «Николай Михайлович Федоровский (1886–1956). Жизнь и свершения». М.: ГЕОС, 2013. 200 с. В ней представлена многогранная деятельность Н.М. Федоровского – крупного ученого геолога и минералога, профессора, члена-корреспондента Академии наук СССР, видного организатора отечественной горной промышленности. Как сказано в аннотации, «вместе со своим учителем В. И. Вернадским он преобразовал минералогию, превратив ее из чисто описательного сухого раздела наук о Земле в отрасль природоведения, тесно связанную с решением проблем генезиса месторождений полезных ископаемых и с требованиями практического использования минерального сырья». Очень живо и предметно изложен материал по организации и работе Института прикладной минералогии (ныне ВИМСа), в частности, контакты Н. М. Федоровского как директора с Ф. Э. Дзержинским, Н. И. Бухариным, Г. К. Орджоникидзе и др. Одна из главных особенностей стиля его работы – нахождение новых оригинальных и эффективных решений возникающих проблем.

В подборке иллюстраций интересны совместные фотографии Николая Михайловича с академиками А. П. Карпинским, Г. М. Кржижановским, О. Ю. Шмидтом, В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом и др.

В книге подробно освещена и трагическая полоса в жизни Н. М. Федоровского – осуждение по клеветническому доносу и 16-летние лишения в лагерях ГУЛАГа: в Воркуте, в московской «шарашке», в Норильске.





Монография содержит оригинальное приложение – 60 страниц стихотворного текста. В основном это систематический цикл стихотворений, связанных с геологией и минералогией; написаны они в годы преподавания в Норильском горно-металлургическом техникуме. Не претендуя на поэтическое совершенство, автор применял эту необычную, но действенную , на его взгляд, форму пропаганды научных знаний для обучения молодежи. Им описаны в рифмованной форме более тридцати минералов, причем акцентировались не их красота или необычность, а породообразующая и технологическая важность. Вот характерные примеры.

Из сонета о пирите или серном колчедане:

«Золотые россыпи темных невежд» – // Давно Севергин, академик, сказал. //

Не будем питать золотых надежд, // Встретив пирита блестящий кристалл. //

И если ты спросишь: – «Куда он идет?» // Отвечу: – «На сернокислотный завод».

Из сонета о боксите: *«Разведчики недр, ищите боксит, // В нем флот самолетов невидимо скрыт».*

О кварце: *«Кварц в гранитах, кварц в порфирах, // Кварц в песчаниках, кварцитах, //*

Кварц в молочно-белых жилах, // Кварц в песках из гор размытых. // В нем всего два элемента, // Два электро-антипода: // Кремний Si – эквивалентен // Двум частицам кислорода».

О глине; *«Глин основа – полевые шпаты. // Все они находятся в гранитах. // Ортоклаз – красивый, розоватый, // Желтовато-белые альбиты».*

Об оливине: *«Оливин темно-зеленый, как оливковое масло. // Он породу образует под названием – дунит. // Для геолога желанный этот минерал прекрасный, // Потому что с ним встречают алмаз, платину, хромит».*

«Алмаз, графит и уголь – вот три рода, // Три формы элемента углерода».

«Геолог – назову теперь учитель – // Пески под лупой тщательно смотрел. // Таинственного тория носитель – // Чудесный монацит найти хотел».

«Вольфрам и олово идут нередко вместе, // А серебро – с свинцовою рудой».

«Стихохимическая» формула Н.М. Федоровского – одна из самых насыщенных в поэзии. Она включает 24 химических элемента (коэффициенты – количество упоминаний):

$$Au_{26}O_{13}C_{10}Fe_8Ag_5Pt_4Ra_4U_4Si_4Th_2Na_2Ca_2$$
$$Mg_2Zn_2Hg_2Pb_2Cr_2S_2As_2AlKCuSnW$$

Памятуя, что 2014 год объявлен *Международным годом кристаллографии*, закончим следующими образными строчками Н.М. Федоровского:

«Путь в физико-химические свойства,
Путь к химии, в химический состав.
Кристаллов разных дивное устройство
Меня учил понять кристаллогрАф».

Ударение на последнем слоге здесь как бы невольно повышало статус кристаллографии, долгое время считавшейся (по Н.В. Белову) «служанкой минералогии».

Монография ветерана ВИМСа В.И. Кузьмина – прекрасный памятник ученому, гражданину и поэту камня Николаю Михайловичу Федоровскому.

Академик Н. П. Юшкин в становлении и развитии идей археоминералогии

Г. Н. Лысюк[1], И. О. Васкул[2], А. Ю. Лысюк[1]

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

[2]Институт языка, литературы и истории Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *illh@mail.illhkomisc.ru*

Содружество геологов и археологов в ходе исследований памятников археологии имеет в Коми НЦ УрО РАН более чем полувековую историю. Здесь, прежде всего, следует назвать совместные раскопки палеолитических стоянок В. И. Канивцом и Б. И. Гуслицером, П. Ю. Павловым и Б. И. Гуслицером, использование в 1960-х – начале 1970-х гг. археологами (Г. М. Буров, В. И. Канивец, В. Е. Лузгин, Э. А. Савельева) результатов полуколичественного спектрального анализа, выполненного в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Как направление совместных научных исследований археологическая минералогия начинает развиваться со второй половины 1980-х гг. В 1988г. по инициативе академика Н. П. Юшкина впервые в России был проведен минералого-археологический семинар [1]. В статье, обобщающей материалы этого семинара, Н. П. Юшкин отмечает, что: «...симбиоз минералогии и археологии имеет общенаучное значение. Давно назрела необходимость создания нового синтетического направления – археологической минералогии, предметом которой является изучение минералов и минеральных изделий и продуктов из археологических объектов и установление роли минералов в жизни и деятельности древних народов» [2].

Наибольшей интенсивности археологоминералогические исследования достигли во второй половине 1990-х – 2000-х годах, в ходе работ по программам ФЦП «Интеграция», грантам РГНФ. В разработке проектов участвовали ученые ИГ, ИЯЛИ

Коми НЦ УрО РАН и СыктГУ. К исследованиям привлекались студенты, специализировавшиеся по археологии и минералогии. 29 октября 1998г. в Институте геологии Коми научного центра УрО РАН состоялась 1-я научная конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Геолого-археологические исследования в Тимано-Североуральском регионе». С тех пор эта конференция стала ежегодной, по ее итогам издаются сборники докладов, в которых сообщается о первых результатах археолого-минералогических работ молодых исследователей. Юшкин Н. П. был первым Председателем этой 1-й научной конференции ФЦП «Интеграция». Вот как он оценил значимость конференции: «Этот район интересен не только с геологической позиции. Здесь прокладывались пути древних народов, осваивающих Север, здесь широко и многогранно развертывалось взаимодействие разных материальных культур, появлялись и развивались разные этносы. Этот район ... незаслуженно оказался наименее изученным и экономически освоенным.... Надеемся, что работа комплексной вузовско-академической экспедиции ...приведет к выдающимся открытиям, откроет новые экономические перспективы...» [3]

Археоминералогические проблемы обсуждались на международных семинарах, проведенных в Сыктывкаре в 1995 и 1999 гг., которые были посвящены истории минералогии. История минералогии (во всех ее проявлениях) всегда привлекала Н. П. Юшкина, что находило выражение в его многочисленных публикациях. Не случайно в 1992 г. Н. П. Юшкин был избран членом Научного совета РАН по изучению и охране культурного и природного наследия, а в 1996 г. избран действительным членом Международной комиссии по истории геологических наук (INHIGEO) при Международном союзе геологических наук и Международном союзе истории и философии науки.

В 2005 г. в Сыктывкаре был проведен Международный семинар «Археоминералогия и ранняя история минералогии». На нем было представлено 86 докладов. Участники прибыли из Москвы, Миасса, Новосибирска, Красноярска, Казани, Санкт-Петербурга. Работа семинара началась с пленарного доклада Н. П. Юшкина «Археоминералогия: становление и перспективы», в котором он выделил основные исследовательские и концептуальные поля охвата современной археоминералогии [4, 5]. В докладе автором было определены 12 основных проблем археологической минералогии, однако в заключении Н. П. Юшкин отмечает: «... Очевидно, что этот перечень археоминералогических проблем будет расширяться, уточнятся, конкретизироваться, причем, в первую очередь, на основе вновь приобретаемого практического опыта, анализа получаемых результатов, обмена информацией. Поэтому важнейшей руководящей проблемой по прежнему остается минералого-археологическое комплексирование и совершенствование общей теоретико-методологической концепции археоминералогии» [5].

Публикация подготовлена по Программе междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-м-5в-2037«Влияние природной среды и климата на расселение первобытного человека в голоцене в бассейнах Ижмы и Вычегды», раздел «Археоминералогия Европейского Северо-Востока России – как источник по освоению населением сырьевых ресурсов региона».

Литература

1. Минералы в материальной культуре древних уральских народов. Информационные материалы. Свердловск: УрО РАН, 1988. 54 с.

2. *Юшкин Н. П.* Проблемы археологической минералогии Урала// Минералы в материальной культуре древних уральских народов. Информационные материалы. Свердловск: УрО РАН, 1988. С. 3–7.

3. Геолого-археологические исследования в Тимано-Североуральском регионе. //Информационные материалы 1-ой научной конференции ФЦП «Интеграция», 29 октября 1998г.- Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 3–4.

4. *Юшкин Н. П.* Археоминералогия: становление и перспективы // Археоминералогия и ранняя история минералогии: Мат. Междунар. семинара. Сыктывкар, 30 мая. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. 4 июня 2005 г. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 5–6.

5. *Юшкин Н. П.* Перспективы археоминералогии //Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2005 № 6. С. 20–21

2. Минералогия месторождений полезных ископаемых. Топоминералогия

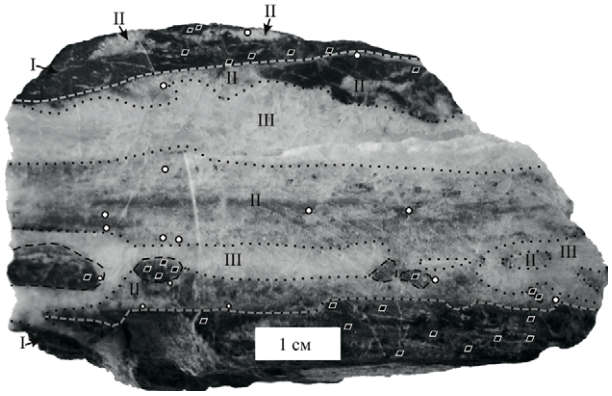
Отложение золота в гидротермальном процессе

Н. С. Остапенко, О. Н. Нерода
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *ostapenko_ns@mail.ru*

Воссоздание процесса рудогенеза для месторождений с дисперсным золотом по ряду объективных причин всегда затруднительно. Для решения этой проблемы может быть привлечена информация по рудообразованию на малосульфидных золото-кварцевых месторождениях с золотом визуальной (0.1–2.0 мм и крупнее) размерности. Покажем это на примере двух изученных нами разноглубинных месторождений Приамурья.

Малоглубинное убогосульфидное золото-серебряное (Au/Ag = 1:2) **Покровское месторождение** сформировалось в гранитоидах фундамента Тыгда-Улунгинской вулканоструктуры под экраном вулканитов. Его золотоносность связана с крутозалегающими кварцевыми жилами, жильно-прожилковыми зонами и участками прожилково-вкрапленной минерализации [1]. По результатам опробования керна скважин в качестве рудных тел выделены и отрабатываются наиболее рудоносные блоки гранитоидов со сближенными кварцевыми телами. Средние содержания золота в рудах 2–4.5 г/т, а доминирующая размерность его выделений 0.5–3.0 мкм. Они размещаются обособленно в интерстициях тонкозернистого кварца. По данным ряда исследователей минерализация формировалась в 4–5 и более стадий с образованием от 8 до 12 генераций кварца. Продуктивные минеральные ассоциации не имеют четких признаков и критериев выделения. Месторождение формировалось из бедных рудными компонентами гидротермальных растворов.

Среднеглубинное малосульфидное **месторождение Токур** сформировалось в палеозойской терригенной толще в крыле антиклинали под мощным сланцевым экраном. Жилы пологие субсогласные или кососекущие, размещаются в висячем крыле флюидоконтролирующего разлома. Их контакты с породами и метасоматитами четкие, мощности 0.05–1.2 м, содержания золота от 5–40 г/т до 100–500 г/т в пробах из рудных столбов. Минерализация формировалась в четыре стадии, а отложение золота связано с двумя первыми [2]. На дожильной стадии окварцевания и сульфидизации пород и тектонитов совместно с пиритом и арсенопиритом выделялось дисперсное золото, обеспечивая его содержания в метасоматитах на уровне 0.3–0.9 г/т. Жильные полости выполнены двумя последовательными минеральными ассоциациями (рис. 1) – продуктивной (II) золото-кварцевой (± адуляр, галенит, пирит) и безрудной (III) кварц±анкерит, отлагавшимися в переменных количествах телескопированно. Даже визуальное изучение большого количества штуфов, отобранных из разных жил в интервале глубин 0–350 м от поверхности, позволило подметить следующее. Золотины имеют размерность 0.1–1.5 мм и крупнее. Значительная часть его выделений размещается в начальной (1–5 мм) зоне отложения продуктивной (II) минеральной ассоциации (рис. 1). Это свидетельствует о богатстве «исходных» растворов комплексами золота. По мере удаления от зальбанда жил встречаются золотины более крупных размеров. И главное, индивиды золота и сопутствующие сульфиды располагаются исключительно в интерстициях кристаллов кварца.



Распределение золотин видимых размеров (кружочки) в поперечном срезе брекчиево-полосчатой жилы 184 месторождения Токур.
I, II, III – зоны, сложенные последовательно сформировавшимися ассоциациями первых трех стадий (состав указан в тексте). Ромбики – арсенопирит.

Не смотря на разноглубинность и различия в составах руд Покровского и Токурского месторождений, процесс формирования их имел много общего.

1. Золото на обоих месторождениях на продуктивной стадии процесса выделялось длительно и дискретно.

2. Значительная его часть отложилась в призальбандовых зонах жил на начальном этапе формирования продуктивной минеральной ассоциации.

3. Выделения золота размещаются в интерстициях мелкозернистого агрегата кварца, что является свидетельством одновременного осаждения кварца и золота.

4. Первопричинами отложения золота являлись неоднократные падения флюидного давления при гидравлических раскрытиях и дораскрытиях полостей и их дегазация на продуктивной стадии.

Это приводило к пересыщениям жидкой фазы флюидов золотосодержащими комплексами, а также к снижению их температуры и кислотности, что дополнительно благоприятствовало быстрому минералоотложению.

5. Крупность выделений самородного золота и богатство руд имеют прямую зависимость от золотоносности «исходных» гидротерм и обратную от скорости изоляции зарождений золота в интерстициях агрегатов кварца.

Литература.

1. *Остапенко Н. С. Нерода О. Н., Сафронов П. П.* Геологические условия, факторы формирования и особенности минералогии руд Покровского золото-серебряного месторождения (Приамурье) // Тихоокеанская геология, 2013. Т. 32. № 5. С. 19–34.

2. *Остапенко Н. С. Нерода О. Н.* Позиция индивидов и парагенезисы самородного золота в жилах месторождения Токур (Приамурье, Россия) // Геол. рудн. месторождений (в печати).

Топоминералогия массива Халдзан-Бурэгтэг (Западная Монголия)

К. С. Зенина[1], С. И. Коноваленко[2]

[1]НИ ТГУ, Томск; *kseniazenina@ngs.ru*

[2]НИ ТГУ, Томск; *konov@ggf.tsu.ru*

К наиболее известным проявлениям гранитоидного магматизма Монголии, с которым связано формирование месторождений редких металлов относится массивы щелочных гранитов Халдзан-Бурэгтэгской группы. Топоминералогии данных объектов и посвящена эта работа.

Халдзан-Бурэгтэгская группа массивов щелочных гранитоидов с возрастом 391–395 млн лет и одноименное редкометальное месторождение расположены в Озерной зоне Западной Монголии. Собственно Халдзан-Бурэгтэгский массив ориентирован в северо-западном направлении и имеет форму овала размером 30 км в длину и до 8 км в ширину. Вмещающими для него являются породы офиолитового комплекса и разнообразные по составу и возрасту нормальные (нещелочные) гранитоиды, рассеченные мощным субширотным дайковым поясом [1]. Все массивы щелочных гранитоидов имеют многофазное строение. Наиболее сложным является собственно Халдзан-Бурегтэгский массив, формирование которого происходило в следующей последовательности (от ранних фаз к поздним): 1 – нордмаркиты и синхронные с ними долериты; 2 – щелочные граниты и синхронные с ними долериты; 3 – экериты, мелкозернистые щелочные граниты и пегматиты; 4 – пантеллериты; 5 – редкометальные щелочные граниты; 6 – дайковые калиевые щелочные базиты и, условно, лейкократовые сиениты; 7 – миароловые редкометальные щелочные граниты [4].

Согласно нашим исследованиям и анализу материалов предшествующих работ [1–3, 5, 10] состав щелочных гранитоидов рассматриваемого объекта сегодня определяют более 130 минеральных видов и разновидностей (таблица). Здесь обнаружено 6 самородных элементов, 7 сульфидов, 2 арсенида, 2 фторида, 34 окисида (24 из них редкометальные), 11 карбонатов (7 из которых редкоземельные), 4 фосфата (2 редкоземельных), 2 сульфата, 4 арсената (2 редкоземельных) и 58 силикатов (34 из которых редкометальные). Анализ набора силикатов говорит о высокой щелочности процессов минералообразования. Совместное нахождение большого количества минералов содержащих одни и те же элементы (Nb, Y, TR, Ti, Zn, As, Be, Pb) отражает сложность и многостадийность процессов минералообразования. Необычным в составе является обилие в породах массива минералов Pb (11) и Zn (9), а так же As (8). При этом большинство фаз указанных элементов представлено кислородными соединениями, что для них не характерно и прямо свидетельствует с одной стороны о резком дефиците сульфидной серы, а с другой – о высоком окислительном потенциале среды минералообразования. Последовательность распределения по сингониям минералов массива Халдзан-Бурэгтэг (в порядке убывания): моноклинная → ромбическая → кубическая → тригональная → тетрагональная → гексагональная → триклинная, что в целом соответствует ряду, установленному И. И. Шафрановским, для щелочных комплексов [7]. 131 минерал Халдзан-Бурэгтэга сложен 33 видообразующими элементами (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Fe, Mn, O, F, S, P, As, C, Ti, Nb, Zr, Th, U, Ce, Y, Nd, Au, Co, Cu, Pb, Zn, Sn, Mo). Таким образом, коэффициент K (число минеральных видов/число видообразующих элементов) массива сейчас равен 3.94. На основании этого, по классификации Б. В. Чеснокова [6] Халдзан-Бурэгтэг необходимо отнести к минералогически сложным геологическим объектам. Анализ минерального состава интрузивных пород, слагающих рассматриваемый массив, а также пегматитов и метасома-

Минеральный состав массива Халдзан-Бурэгтэг

№	Минерал/класс/формула	Выход	I	II	V	VII	пег	мет
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Самородные							
1	Медь Cu	СЮ			+			+
2	Золото Au	С						+
3	Олово Sn	Ю			+			
4	Цинк Zn	Ю			+			
5	Мышьяк As	Ю					+	
6	Сера S	Ю					+	
	Сульфиды							
7	Пирит FeS_2	С						+
8	Пирротин $Fe_{x-1}S$	С						+
9	Халькопирит $CuFeS_2$	СЮ						+
10	Теннантит $Cu_6[Cu_4(Fe, Zn)_2]As_4S_{13}$	С					+	+
11	Галенит PbS	СЮ					+	+
12	Сфалерит ZnS	Ю					+	
13	Молибденит MoS_2	СЮ			+			+
	Арсениды							
14	Лёллингит $FeAs_2$	Ю			+	+		
15	Арсенопирит FeAsS	С						+
	Фториды							
16	Флюорит CaF_2	СЮ	+	+	+	+	+	+
17	Стронциофлюорит $(Ca,Sr)F_2$	Ю					+	
	Фосфаты							
18	Фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$	СЮ						
19	Гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	С						+
20	Монацит-(Ce) (Ce, La, Nd, Th)(PO_4)	СЮ			+	+	+	
21	Ксенотим-(Y) $Y(PO_4)$	СЮ					+	
	Арсенаты							
22	Черновит-(Y) $Y(AsO_4)$	Ю					+	
23	Агардит-(Y) $(Y, Ca)Cu_6[AsO_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$	Ю					+	
24	Корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Ю					+	
25	Карминит $PbFe^{3+}{}_2(AsO_4)_2(OH)_2$	Ю			+	+		
	Сульфаты							
26	Барит $BaSO_4$	СЮ			+		+	+
27	Англезит $Pb[SO_4]$	Ю					+	
	Окислы							
28	Кварц SiO_2	СЮ	+	+	+	+	+	+
29	Гематит Fe_2O_3	СЮ	+		+	+	+	
30	Рутил TiO_2	СЮ			+	+	+	+
31	Анатаз TiO_2	С			+			+
32	Магнетит $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$	СЮ			+		+	+
33	Ильменит $Fe^{2+}TiO_3$	СЮ	+		+		+	+
34	Церианит-(Ce) $(Ce^{4+}, Th)O_2$	Ю			+			
35	Армолколит $(Mg,Fe^{2+})Ti_2O_5$	Ю						+
36	Ферроармолколит $FeTi_2O_5$	Ю						+
37	Ильменорутил $Fe_x(Nb,Ta)_{2x}\times 4Ti_{1-x}O_2$	Ю			+		+	
38	Сенаит- Zn $(Pb,Zn)(Ti,Fe,Mn)_{21}O_{38}$	Ю			+	+		
39	Ландауит-FeZn $NaFe^{2+}Zn_2(Ti,Fe^{3+},Nb)_6Ti_{12}O_{38}$	Ю				+		
40	Романит (Pb,Ca)U$Fe^{2+}_2(Ti,Fe^{3+})_6Ti_{12}O_{38}$	Ю			+			
41	Алмедит $PbZn_2(Mn,Y)(Ti,Fe^{3+})_{18}O_{37}(OH,O)$	Ю				+		
42	Фергусонит-(Y) $YNbO_4$	С					+	+
43	Бета-фергусонит-(Y) YNbO4	С					+	
44	Фергусонит-(Nd) $(Nd,Ce)(Nb,Ti)O_4$	С					+	
45	Браннерит $(U^{4+},REE,Th,Ca)(Ti,Fe^{3+},Nb)_2(O,OH)_6$	С						+
46	Эшинит-(Ce) $(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	Ю			+			
47	Эшинит-(Y) $(Y,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	Ю			+			
48	Ферсмит $(Ca,Y)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_6$	С					+	+
49	Колумбит-(Fe) $FeNb_2O_6$	СЮ					+	+
50	Пирохлор $Ca_2Nb_2O_7$	Ю			+			
51	Гидроксилплюмбопирохлор $(Pb,Ca)_{2-x}(Nb,Ti,Ta)_2O_6(OH)$	Ю			+	+		

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	Фторкальциопирохлор $(Ca,Na,\square)_2Nb_2(O,OH)6(F,OH)$	Ю				+	+	
53	Цериопирохлор-(Ce) $(Ce,Ca,Y)_2(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)$	Ю			+	+	+	
54	Иттропирохлор-(Y) $(Y,Ca,U)_{1-2}(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_7$	Ю			+			
55	Плюмбопирохлор $(Pb,Ca,Y,U)_{2-x}(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH,O)$	Ю				+	+	
56	Стронциопирохлор $(Sr,Ce,Ca)_{2-x}(Nb,Fe)_2(O,OH)_7$	Ю					+	
57	Фторнатропирохлор $(Na,REE,Ca)_2Nb_2(O,OH)_6F$	Ю					+	
58	Фторкенопирохлор $(Sr,Ce,Ca,Na)_2(Nb,Ti)_2O_6F$	Ю					+	
59	Уранпирохлор $(Ca,U,Ce)_{2-x}Nb_2(O,OH)_7$	С					+	
60	Коронадит $Pb(Mn^{4+}{}_6Mn^{3+}{}_2)O_{16}$	Ю				+		
61	Халькофанит $(Zn, Fe)\ Mn_3O_7{\cdot}3H_2O$	Ю				+		
	Карбонаты							
62	Рентгенит-(Ce) $Ca_2Ce_3(CO_3)_5F_3$	С						+
63	Кальцит $CaCO_3$	С						+
64	Брейнерит $(Mg,Fe)[CO_3]$	С						+
65	Церуссит $PbCO_3$	Ю					+	
66	Малахит $Cu_2(CO_3)(OH)_2$	С						+
67	Бастнезит-(Ce) $(Ce,La)(CO_3)F$	Ю			+	+	+	
68	Синхизит-(Ce) $Ca(Ce,La)(CO_3)_2F$	Ю			+	+		
69	Синхизит-(Y) $Ca(Y,Ce)(CO_3)_2F$	Ю			+			+
70	Гидроксилсинхизит-(Ce) $CaCe[CO_3]_2(OH)$	С						+
71	Стронциопаризит-(Ce) $SrCe_2[CO_3]_3F_2$	Ю						+
	Силикаты							
72	Фаялит $Fe_2^{2+}SiO_4$	С					+	
73	Циркон $ZrSiO_4$	СЮ	+	+	+	+	+	+
74	Ферриторит $(Th,Fe^{3+})[Si(O,OH)_4]$	СЮ					+	+
75	Виллемит Zn_2SiO_4	Ю					+	
76	Титанит $CaTi(SiO_4)O$	СЮ	+			+	+	+
77	Гиттинсит $CaZrSi_2O_7$	Ю			+	+	+	
78	Кальциокатаплеит $Ca_2Zr(Si_3O_9){\cdot}2H_2O$	Ю				+		
79	Бацирит $BaZr(Si_3O_9)$	Ю					+	
80	Эпидот $\{Ca_2\}\{Al_2Fe^{3+}\}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	С					+	+
81	Ферриалланит-(Ce) $CaCeFe^{2+}Fe^{3+}Al(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	С					+	+
82	Церит-(Ce) $(Ce,La,Ca)_9(Mg,Fe^{3+})(SiO_4)_6(SiO_3OH)(OH)_3$	С						+
83	Алюмоцерите-(Ce) $(Ce,La,Ca)_9(Al,Fe^{3+})(SiO_4)_3(HSiO_4)_4(OH)_3$	С						+
84	Чевкинит-(Ce) $Ce_4(Ti,Fe^{2+},Fe^{3+})_5O_8(Si_2O_7)_2$	С					+	+
85	Алланит-(Ce) $CaCeFe^{2+}Al_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	С					+	+
86	Алланит-(Nd) $CaNdAl_2Fe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$	С					+	
87	Тернебомит-(Ce) $(Ce, La)_2Al(SiO_4)_2(OH)$	С					+	
88	Бритолит-(Ce) $Ca_2(Ce,Ca)_3(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$	Ю						+
89	Бритолит-(Y) $Ca_2(Y,Ca)_3(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$	Ю						+
90	Итриалит -(Y) $(Y,Th)_2Si_2O_7$	Ю			+			
91	Кайнозит-(Y) $Ca_2(Y,Ce)_2(Si_4O_{12})(CO_3){\cdot}H_2O$	С					+	
92	Кальциогадолинит-(Y) $(YCa)_2Fe^{3+}Be_2[SiO_4]_2O_2$	С					+	
93	Хинганит-(Y) $YBeSiO_4(OH)$	С					+	+
94	Хинганит-(Ce) $CeBeSiO_4(OH)$	С					+	+
95	Хинганит-(Nd) $NdBeSiO_4(OH)$	С					+	+
96	Уилкинсонит $Na_2Fe^{2+}{}_4Fe^{3+}{}_2(Si_6O_{18})O_2$	С						+
97	Ильваит $CaFe^{2+}{}_2Fe^{3+}(Si_2O_7)O(OH)$	С					+	
98	Ферро-ферри-фтор-ликеит $Na(Na_2)(Fe^{2+}{}_2Fe^{3+}{}_2Li)(Si_8O_{22})(F)_2$	Ю			+			
99	Перклевеит-(Ce) $Ce_2Si_2O_7$	С					+	
100	Эвдиалит $Na_{15}Ca_6(Fe^{2+},Mn^{2+})_3Zr_3[Si_{25}O_{73}](O,OH,H_2O)_3(OH,Cl)_2$	С					+	
101	Тухуалит $(Na,K)_2Fe_2Fe_2Si_{12}O_{30}{\cdot}H_2O$	СЮ	+				+	
102	Эгирин $NaFe^{3+}Si_2O_6$	СЮ		+	+	+	+	+
	Продолжение таблицы							
103	Геденбергит $CaFe^{2+}Si_2O_6$	С					+	
104	Диопсид $CaMgSi_2O_6$	С						+
105	Энигматит $Na_2Fe^{2+}{}_5Ti(Si_6O_{18})O_2$	СЮ	+				+	
106	Бавенит $Ca_4Be_2Al_2Si_9O_{26}(OH)_2$	С					+	
107	Миларит $K_2Ca_4Al_2Be_4Si_{24}O_{60}{\cdot}H_2O$	С					+	
108	Арфведсонит $[Na][Na_2][Fe^{2+}{}_4Fe^{3+}]Si_8O_{22}(OH)_2$	СЮ	+	+	+	+	+	

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
109	Рибекит $[Na_2][Fe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2]Si_8O_{22}]$	С					+	
110	Катафорит $Na_2CaFe_4^{2+}(Fe^{3+}, Al) [(OH, F)_2\|AlSi_7O_{22}]$	СЮ	+				+	
111	Керсутит $NaCa_2(Mg_4Ti)Si_6Al_2O_{23}(OH)$.	Ю			+			
112	Актинолит $\{Ca_2\}\{(Mg,Fe^{2+})_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2$	С						+
113	Эльпидит $Na_2ZrSi_6O_{15} \times 3H_2O$	Ю			+	+	+	
114	Са-эльпидит $(Na,Ca)_2ZrSi_6O_{15}\cdot 3H_2O$	Ю					+	
115	Нарсарсукит $Na_4(Ti,Fe)_2[Si_8O_{20}](O,OH,F)_2$	Ю				+	+	
116	Нептунит $Na_2KLi(Fe^{2+},Mn^{2+})_2Ti_2(Si_8O_{24})$	Ю				+	+	
117	Полилитионит $KLi_2AlSi_4O_{10}F_2$	Ю			+	+	+	+
118	Биотит K (Mg, Fe^{2+}, Mn)$_3$ [(OH, F_2) (Al, Fe^{3+}) × Si_3O_{10}]	СЮ				+		
119	Гадолинит-(Y) $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	С					+	
120	Нонтронит $Na_{0.3}Fe_2((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2\cdot nH_2O$	Ю			+			
121	Клинохлор $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$	С						+
122	Стильпномелан $(K,Ca,Na)(Fe^{2+},Mg,Al,Fe^{3+})_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{36}\cdot nH_2O$	С					+	+
123	Армстронгит $CaZr[Si_6O_{15}]\times 5H_2O$	Ю				+		
124	Геренит-(Y) $(Ca,Na)_2(Y,REE)_3Si_6O_{18}\cdot 2H_2O$	Ю			+			
125	Альбит $NaAlSi_3O_8$	СЮ		+	+	+	+	+
126	Гентгельвин $Be_3Zn_4(SiO_4)_3S$	С						+
127	Ортоклаз $KAlSi_3O_8$	СЮ	+	+	+	+	+	
128	Микроклин $KAlSi_3O_8$	СЮ	+	+	+	+	+	+
129	Пренит $Ca_2Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	С	+	+				
130	Коффенит $(U^{4+},Th)(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	С					+	
	Молибдаты							
131	Вульфенит $Pb(MoO_4)$	С						+

титов, сопровождающих их, показывает, что видовое разнообразие изученного объекта резко возрастает от начала к концу процессов минералообразования. Если в ранних интрузивных фазах состав его пород определяют около десятка минералов, то в поздних собственно редкометальных гранитах за счёт накопления некогерентных элементов количество минералов возрастает до четырёх десятков, а в пегматитах, являющихся продуктами кристаллизации ещё более богатых несовместимыми элементами остаточных расплавов, число минеральных видов удваивается. Немаловажную роль в возрастании сложности минерального состава, как показывает анализ, играют и процессы метасоматоза, развивающиеся в экзоконтактовых зонах щелочно-гранитного массива, где появляется несколько десятков новых минералов, многие из которых в самом массиве неизвестны.

Б. М. Шмакин [8, 9] отнёс пегматиты массива к бериллий-редкоземельному минералогическому (геохимическому) ряду. Не оспаривая в целом это заключение, необходимо все же сказать, что Zr минерализация также весьма характерна для пегматитов Халдзан-Бурегтэга, в которых широко развиты циркон, эвдиалит, эльпидит, гиттинсит, кальциокатаплеит, бацирит и другие цирконийсодержащие минеральные фазы.

Среди редкоземельных минералов Халдзан-Бурэгтэга встречаются как селективно цериевые, так и селективно иттриевые минеральные виды. При этом в гранитах количество тех и других примерно равное, в пегматитах несколько преобладают селективно цериевые, а в метасоматитах их в два раза больше, чем селективно иттриевых.

Полученные материалы показывают, что наибольшее минеральное разнообразие на месторождении демонстрируют гранитные пегматиты. По числу видов доминируют силикаты, оксиды и сульфиды. В целом для пород рассматриваемой группы массивов характерны высокие концентрации Zr, Hf, TR, Y, U и Th, определившие их рудную специализацию и низкие содержания Ba, Sr, Eu, указывающие на глубокую дифференциацию исходных магматических расплавов.

Литература

1. *Андреев Г. В., Рипп Г. С., Шаракшинов А. О.* Редкометальная минерализация щелочных гранитоидов Западной Монголии. Улан-Удэ, 1994. 137 с.

2. *Владыкин Н. В., Коваленко В. И., Кашаев А. А.* Новый силикат кальция и циркония – армстронгит. ДАН СССР. 1973. Т. 205. № 5. С. 1185–1188.

3. *Владыкин Н. В.* Минералого-геохимические особенности редкометальных гранитоидов Монголии. Новосибирск: Наука, 1983. 200 с.

4. Геология и петрография щелочных редкометальных гранитоидов Халдзан-Бурэгтэгского массива (Монгольский Алтай) / В. И. Коваленко [и др.] // Известия АН СССР. Сер. геол. 1989. № 9. С. 25 – 35.

5. *Карташов П. М., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Коваленко В. И.* О плюмбопирохлоре из Запад-

ной Монголии. Докл. АН. 1992. Т. 322. № 6. С. 1137–1140.

6. *Чесноков Б. В.* Коэффициент К - новая характеристика минеральных объектов // Уральский минералогический сборник № 7. Миасс: ИМин УрО РАН. 1997. С. 264–268.

7. *Шафрановский И. И.* Очерки по минералогической кристаллографии. Л.: Недра, 1974. 298 с.

8. *Шмакин Б. М.* О разнообразии акцессорных минералов гранитных пегматитов редкометально-редкоземельной формации. Зап. РМО, 2007. № 4. С. 16–23

9. *Шмакин Б. М., Загорский В. Е., Макагон В. М.* Редкоземельные пегматиты // Пегматиты необычного состава. Новосибирск: Наука, 2007. 432 с.

10. *Kartashov, P. M., Ferraris, G., Ivaldi, G., Sokolova, E., McCammon, C. A.* (2002): Ferriallanite-(Ce), $CaCeFe^{3+}AlFe^{2+}[SiO_4][Si_2O_7]$ O(OH), a new member of the epidote group: Description, X-ray and Mцssbauer study. Can. Mineral , 40, 1641–1648.

Au-Pd геотермометр для импактных риолитов «малдынитов» хр. Малдынырд

Б. А. Мальков[1], В. Н. Филиппов[2], В. В. Куратов[3]

[1]СыктГУ, Сыктывкар
[2]Институт геологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар
[3]Отдел математики КНЦ УрО РАН, Сыктывкар

В риолитах кембрийского возраста хр. Малдынырд на Приполярном Урале в матриксе их белой неокисленной разновидности присутствуют микрочастицы палладистого золота [4, 5, 6]. Вариации содержаний палладия в золотинах позволяют оценивать примерную температуру риолитового расплава в момент образования в нём капель «магматического» золота. Известно, что температура плавления чистого золота ~ 1046 °С, а чистого палладия ~ 1552–1554 °С. Добавление к золоту даже небольших количеств палладия заметно повышает температуру плавления гомогенной смеси. И, напротив, добавление к палладию какого-то количества золота заметно снижает температуру его (палладия) плавления. В нашем случае, количество палладия, определённое с помощью микрозондового анализа в разных золотинках одного аншлифа, варьирует от 0 до 3.1 мас. %. Температура плавления стандартной, на основе золота, гомогенной смеси, содержащей 15% Pd, равна 1250–1300 °С. Интерполируя известные табличные значения плавкости различных смесей, заключаем, что золото в малдинских риолитах, содержащее 3 мас. % Pd, кристаллизовалось из какого-то расплава при температуре около 1100 °С. В золоте кроме палладия присутствует и серебро, что усложняет оценку температуры плавления смеси этих трёх металлов. Но серебро практически не снижает температуру плавления золота даже при содержании его в количестве 25 мас. %. А в золоте малдинских риолитов серебра всегда бывает меньше 20 мас. % [3, 4].

Добавка к палладию 13 мас. % серебра снижет температуру плавления гомогенной смеси на 130 °С. Все возможные комбинации состава сплавов на основе золота и палладия с добавкой серебра и меди изучены специалистами. И их свойства сведены в таблицы государственных стандартов, включающих состав, температуру плавления, плотность, твёрдость и т. д. Это позволяет применять технические эталоны к природным объектам, в нашем случае к микрочастицам палладистого золота в риолитах золоторудного месторождения Чудного, для примерной оценки температурных условий их кристаллизации из расплавов.

Происхождение риолитов хр. Малдынырд, как и риолитов вообще, трактуется неоднозначно. Они встречаются и в зонах субдукции Тихоокеанского огненного кольца, и в кальдерах центральных вулканов Исландии, где обнаруживают генетическую связь с базальтами, что отражается в особенностях их химического состава [7]. Температура риолитовых лав в обоих случаях 850–950 °С. Обычно геологи **a priori** относят все, без исключения, риолиты к эндогенным вулканитам, забывая, что существуют уже доказанные риолиты или псевдориолиты импактного происхождения, локализованные в ряде астроблем Швеции, Финляндии и Карелии [8]. Мы, вопреки мнению большинства уральских геологов [5], рассматриваем риолиты хр. Малдынырд как триггерные магматиты или как кислые тагамиты риолитового состава, связанные с кембрийским импактным событием 520 млн лет назад, приведшим к образованию крупной, диаметром 160 км, Кожимской астроблемы [2]. Термометрия золотин вносит определённую ясность в эту дилемму. Риолиты хр. Малдынырд, содержащие микрочастицы палладистого золота, кристаллизовались, судя по всему, из аномально горячих расплавов, с температурой выше 1552 °С, недостижимой для кислых расплавов в эндогенных условиях. Об этих же экстремально «горячих» условиях свидетельствуют и находки такого же палладистого (до 3.5 % Pd) золота и шокированных, при высоких, порядка 1700–1750 °С темпера-

турах, цирконов в алькесвожских аллювиальных отложениях верхнего кембрия и в воротинской толще вишнёвых прибрежно-морских песчаников нижнего ордовика, перекрывающих с размывом малдинские риолиты [3]. Об этом же косвенно говорит и условно кембрийский Pb–Pb изотопный возраст акцессорных цирконов (~516–519 млн лет) из самих риолитов и риолит-порфиров [5], которые, по всем геологическим данным, должны быть заметно древнее, но, по какой-то причине, «утратили» свой собственный возраст [1, 3, 5].

В конгломератах обеизской свиты на хр. Малдынырд, залегающих в районе месторождения Чудного на малдинских золотоносных риолитах, в керне скв. 223, обнаружено зерно электрума, содержащее изометричные иногда сферические микрозёрна самородного палладия размером до 1.8 мкм [3], свидетельствующие, по нашему мнению, об их кристаллизации из аномально горячего, выше 1552 °С, импактного расплава. Палладистое золото и электрум кристаллизовались позднее по мере снижения температуры исходного расплава, захватывая микрозёрна и кристаллики уже твёрдого палладия. Ещё позднее кристаллизовались идиоморфные незональные цирконы, начальная температура кристаллизации которых, по их морфологическим особенностям (методика Пюпэна), оценивается примерно в 900 °С [5]. Методика Ватсона, основанная на экспериментальных данных по изоморфизму Ti и Zr в цирконах [9], дала бы более точные и корректные результаты.

Необычный минеральный и химический состав малдинских риолитов, их золотоносность и хромитоносность [4], очень высокая температура расплава не имеют аналогов среди известных эффузивных пород кислого ряда. Поэтому они (риолиты) заслуживают своего особого наименования – «малдиниты», подчёркивающего их геологическую и геохимическую уникальность, обусловленную их импактным происхождением. Таким же, как у «делленитов» риодацитового состава из астроблемы Деллен мезозойского возраста в центральной Швеции, обогащённых иридием, то есть, ещё более редким и тугоплавким (~2447 °С) элементом из группы платиноидов, являющимся важным индикатором участия космического вещества в импактных процессах [8]. Иридий в зеленоватых, фукситизированных в разной степени, риолитах золоторудного месторождения Чудного также присутствует, по отчётным данным [Моралёв и др,. 1999ф], в количестве от 0.01 до 9.7 ppb, но его роль как индикатора импактных процессов, к сожалению, так и осталась неосознанной и невостребованной.

Литература

1. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Апоцирконовые минералы и стёкла в астроблемах и кольцевых структурах неясного происхождения // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014.

2. *Мальков Б. А., Швецова И. В., Филиппов В. Н., Витязев А. В.* Кожимская золотоносная астроблема на Приполярном Урале // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014): Материалы минералогического совещания с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014.

3. *Никулова Н. Ю.* Базальные горизонты уралид севера Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 240 с.

4. *Онищенко С. А., Онищенко Л. В., Ефанова Л. И., Артеева Т. А.* Золоторудное месторождение Чудное на Приполярном Урале // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XVI Геологического съезда Республики Коми. Т. III. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 172–175.

5. *Соболева А. А.* Риолиты Приполярного и южной части Полярного Урала // Доклад на III науч. конференции ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 20 с.

6. *Шумилов И. Х., Остащенко Б. А.* Минерало-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 104 с.

7. *Jonasson K.* Rhyolite volcanism in the Krafla central volcano, north-east Iceland // Bul. Volcanol., 1994. Vol.56. P. 516–528.

8. *Svensson N. B.* The Dellen lakes, a probable meteorite impact in central Sweden // Nature. Phys. Sci., 1971. V.222. P. 90–92.

9. *Watson E. B., Wark D. A., Thomas J. B.* Cristallization thermometers for zircon and rutile // Contrib. Mineral. Petrol., 2006. V. 151. P. 413–433.

РЗЭ в жильном кварце кварцево-жильных образованиях Урала

Ю. А. Поленов, В. Н. Огородников, В. Н. Савичев
ФГБОУ ВПО «УГГУ», Екатеринбург; *FGG.GL@m.ursmu.ru*

Для изучения химической специализации жильного кварца кварцевых тел различных онтогенических типов были отобраны образцы кварца, визуально не содержащие включения других минералов. Эти кварцы были исследованы на содержание 50 химических элементов ICP-MS (ИГиГ УрО РАН). Исследован кварц Светлинского, Теренсайского, Уфалейского, Вязовского, Ларинского, Березовского, Гумбейского, Великопетровского, Айдырлинского и некоторых других кварцево-жильных рудоносных полей.

На основе полученной базы данных был проведен анализ поведения редких, рассеянных, редкоземельных, благородных и радиоактивных элементов в кварцево-жильных телах различных формаций и субформаций. Наиболее информативными являются редкоземельные элементы (РЗЭ).

На сводной спайдер-диаграмме распределения РЗЭ в кварцево-жильных образованиях месторождений кварцево-жильной и хрусталеносной минерализаций и в рудных кварцевых жилах золотой и вольфрамовой специализаций выделяются четыре поля.

Поле молочно-белого кварца соответствует типичному для жил выполнения кварцу крупно-, гигантозернистой структуры, генетически связанных с массивами раннеколлизионных гранитоидов тоналит-гранодиоритовой формации.

Поле стекловидного кварца отвечает стекловидному кварцу бесцветной, иногда дымчатой окраски, крупно-, гигантозернистой структуры, характерному для жил выполнения, генетически связанных с массивами позднеколлизионных гранитоидов гранитной формации.

Следующее поле характеризует кристаллы кварца из наложенных хрустальных гнезд и пегматитов Светлинского хрусталеносного месторождения.

Поле гранулированного кварца, который является продуктом преобразования жил первичнозернистого кварца под действием высокотемпературного и высокобарического метаморфизма, практически не затрагивает площадь кристаллов кварца и чистейшего стекловидного кварца, а совпадает с полем типичного молочно-белого кварца жил выполнения.

Прослеживается четко выраженная закономерность в поведении РЗЭ в разных типах кварца. В целом содержание РЗЭ в жильном кварце и кристаллах очень низкое. Количество РЗЭ понижается с увеличением прозрачности кварца или точнее с уменьшением содержания в кварце газово-жидких включений. В гранулированном кварце концентрация РЗЭ находится на уровне их содержания в молочно-белом и стекловидном кварцах.

Был изучен жильный кварц золоторудных и шеелитоносных месторождений Урала: Березовское, Кочкарское, Светлинское, Великопетровское, Айдырлинское, Кожубаевское, Астафьевское. На спайдер-диаграмме распределения РЗЭ в кварце названных месторождений наглядно выделяется поле содержания РЗЭ близкое к содержанию РЗЭ в жильном молочно-белом и стекловидном, «безрудном» кварце. Поле с повышенным содержанием РЗЭ и аналогичным характером распределения элементов, как в «безрудном» кварце, отвечает кварцу с наложенной сульфидной минерализацией. Кварц с ранним шеелитом золоторудных месторождений характеризуется совершенно иным распределением РЗЭ, повторяющим характер поведения элементов в собственно шеелитах этих месторождений.

Приведенные данные по химическому составу и физическим свойствам жильного кварца, формам вхождения в него элементов-примесей, их концентрациям дают основания сделать следующие выводы.

1. Схожий характер кривых распределения РЗЭ в кварце жил выполнения месторождений «рудных» и «нерудных» полезных ископаемых позволяет сделать вывод о наложенности рудной минерализации на жильный кварц тел выполнения, которые служат рудовмещающей средой. Повышенное содержание РЗЭ в рудном кварце связано с многостадийным наложением рудной минерализации, сопровождающейся развитием мелкозернистого метасоматического кварца, на кварц жил выполнения и замещения. Четко прослеживается телескопирование наложенных магматогенно-гидротермальных флюидов, фиксирующиеся в сохранившихся газово-жидких включениях в кварцах, образующихся в каждые последующие этапы и стадии развития рудной минерализации.

2. Поле содержания РЗЭ гранулированного кварца совпадает с полем содержания РЗЭ молочно-белого и стекловидного кварцев. Такое явление свидетельствует о явной наследственности гранулированным кварцем содержания РЗЭ своего эдукта, что подтверждает заключение о вторичности гранулированного кварца по отношению к первичному кварцу.

3. Содержание структурных примесей в кварце объек-тивно отражает особенности его генезиса и может быть использова-но в качестве поисковых признаков прогнозирования и оценки объектов, в осо-бенности на ранних стадиях геологоразведочных работ.

Гидротермально-метасоматический циркон (Кулемшорское проявление, Приполярный Урал)

О. В. Удоратина[1], Д. А. Варламов[2], В. И. Ракин[1]
[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoratina@geo.komisc.ru, rakin@geo.komisc.ru*
[2]ИЭМ РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

На Приполярном Урале в южной части крупного Торговско-Кефталыкского гранитного массива в катаклазированных и альбитизированных гранитах Кулемшорского участка циркон наблюдается совместно с уран-ториевыми и редкометалльно-редкоземельными минералами. Породы массива распространены в поле рифейских метаморфитов Центрально-Уральского поднятия (южная часть Ляпинского антиклинория). Аномальные по содержанию радиоактивных (Th-U), редких (Nb-Ta, Zr) и редкоземельных элементов (REE, Y) породы обнаружены в 60-х годах прошлого века [1], но минералы носители оруденения так и не были установлены.

Нами проведено опробование пород в верховьях р. Морт-Кулэм-Шор и их комплексное изучение. Проводилось изучение шлифов, изготовленных на эпоксидной основе, и аншлифов, т.к. исследования протолочных проб не показали наличия минералов, которые могли бы формировать геохимическую аномалию.

В гранитоидах (описание пород приведено в работе [2]), слагающих этот участок, наблюдаются явные проявления динамометаморфизма. Происходит изменение микроструктур пород от графических гранитных до структур начального катаклаза, вплоть до появления признаков начальной милонитизации. Эти процессы, ярко проявленные в породах, стали определяющими для локализации комплексного оруденения.

В состав редкометалльно-редкоземельной минерализации входят следующие минералы: основные – фергусонит, иттриалит, эшинит, бастнезит; более редкие: торит, фергусонит (в том числе обогащенный Yb или Dy), ксенотим, монацит, синхизит, кальциоанкилит, браннерит, поликраз, колумбит, Nb-рутил, бадделеит, выявлены герен-ит-(Y), торианит, разные фосфатосиликаты тория [3].

Первичными, вероятно, являются минералы ниобия, наблюдающиеся в виде включений в ильмените, например, фергусонит, колумбит, Nb-рутил; частично – торит (включения в первичном цирконе), а также для REE – монацит и ксенотим. Основная же часть минералов носит наложенный характер, при этом они выделяется в виде каемок и оторочек минералов, а также заполняют трещины и межзерновые пространства. Образовалась наложенная (вторичная) минерализация в результате трансформации первичных акцессориев – алланита, титанита, апатита, циркона под воздействием натрово-углекислотного метасоматоза.

При микрозондовых исследованиях обнаружено, что редкометалльные рудные минералы имеют специфические формы выделения и связаны с генерацией циркона, не обладающего характерной кристаллической формой. Расположение в породе рудных минералов и циркона подчеркивает катакластическую микроструктуру породы (рис. 1, а). Именно в таких зонах (рис. 1, б), насыщенных рудными акцессориями, содержание Th+U, Nb+Ta, Zr, HREE резко, в десятки раз, увеличивается.

Выделяются два типа цирконов: первичные кристаллы Zrn_1 (рис. 1, в), расположенные в межкатаклазовом пространстве, и агрегаты мелких кристаллов Zrn_2, имеющие сложную «перисто-линзовую» форму выделения (рис. 1, г).

Процессы динамометаморфизма с наложением последующего метасоматоза закономерным образом трансформируют зерна первичного циркона, разрушая их, отчасти перемещая продукты дробления по формирующимся новообразованным трещинам во вмещающих минералах и восстанавливая (регенерируя) кристаллографический удлиненно-призматический облик обломков. В пользу описанного механизма говорят формы разрушения первичного циркона (рис. 2, а), структуры «течения» (рис. 2, б), сформированные субпараллельной ориентацией удлиненных по направлению переноса регенерированных ультрадисперсных кристаллов циркона, формы растворения (выщелачивания) зерен вмещающих минералов (рис. 2, в) и внедренных в образованные поры регенерированных кристаллов циркона (рис. 2, г). Аналогичный гидротермальный процесс описан в работе [4].

Таким образом, наблюдаемые формы выделения циркона образованы в процессе метаморфического преобразования первичного циркона в результате его катаклаза (1), незначительного перемеще-

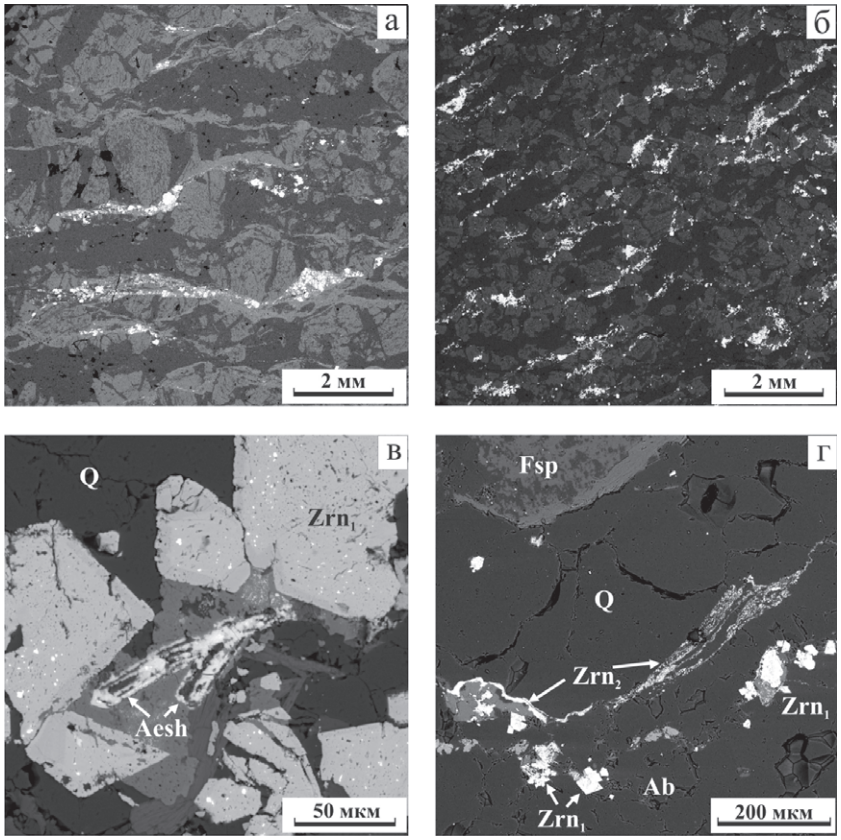


Рис. 1. Примеры микроструктур и расположения цирконов разных генераций в рудосодержащих гранитоидах. Zrn_1 – первичный циркон, Zrn_2 – новообразованный циркон, Q – кварц, Fsp – калиевый полевой шпат, Ab – альбит, Aesh – эшинит

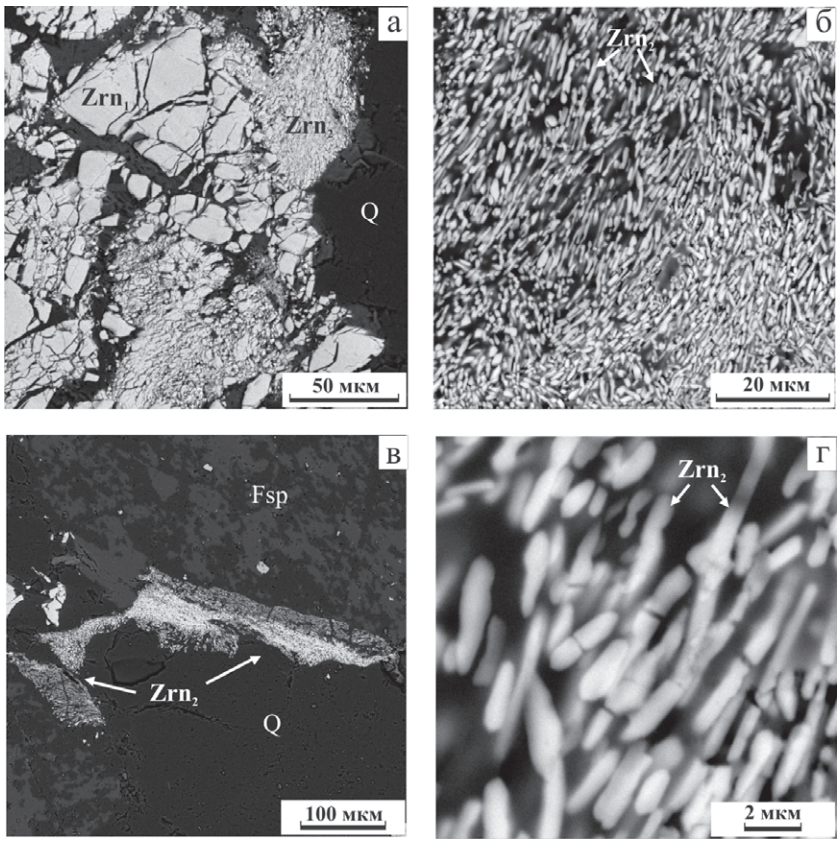


Рис. 2. Примеры морфологии кристаллов и агрегатов циркона: а – катаклазированный циркон Zrn_1 и новообразованный циркон Zrn_2, б – структура «течения», сформированная регенерированными кристаллами циркона, поперечный срез, внедрение их в минералы (в), г – вид регенерированных кристаллов циркона. Названия минералов – аналогичны рис. 1

ния (2) и регенерации тонкоразмолотых обломков до кристаллитов (3).

Несомненно важна метасоматическая составляющая этого, в целом метаморфического процесса, так как именно под влиянием флюида происходит выщелачивание по границам зерен минералов, образование пустот впоследствии заполняемых регенерированным цирконом. Одним из главных признаков частичного гидротермального преобразования циркона и незначительного перемещения вещества является (не обсуждаемое здесь) смещение изотопного соотношения U-Pb в регенерированных кристаллах в сторону более «молодого» возраста.

Литература

1. *Калинин Е. П.* Гранитоиды Приполярного Урала, их минералогия и геохимия (на примере гранитов бассейна р. Торговой): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1971. 21 с.

2. *Удоратина О. В., Капитанова В. А., Варламов Д. А.* Редкометалльные гранитоиды (Кулемшор, Приполярный Урал) / Известия Коми Научного Центра УрО РАН. Выпуск 1(17). Сыктывкар, 2014. С. 57–70.

3. *Удоратина О. В., Варламов Д. А., Капитанова В. А.* Иттриево-редкометалльно-ториевая минерализация гранитоидов Кулемшорского массива (Приполярный Урал), Россия / Минералогические перспективы: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 284–286.

4. *Rubin J. N., Henri C. D., Price J. G.* Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas. Am Mineral 1989, 74:865–869

Минералогические особенности и геохимические методы поисков минералов-самоцветов на Памбак-Даранакском месторождении Армении

М. Р. Геворкян, Р. Г. Геворкян

Ереванский государственный университет; *rgev@ysu.am*

Памбак-Даранакское (Даринское) месторождение расположено в 2–2.5 км к северо-востоку от с. Даранак (Дара) Варденисского района Армении. Участок Даранак входит в состав Джил-Сатанахачского гипербазитового массива, который обнажается вдоль СВ побережья оз. Севан. Площадь массива составляет около 100 кв. км. Наиболее мощный и контрастный характер по составу пород выражен в зоне метасоматоза в пределах водораздельной части верховьев рек Памбак и Даранак.

На всем отрезке Присеванского офиолитового пояса неизменно развиты породы дунит-гарцбургитовой формации. Интенсивность развития метасоматитов в габброидах значитель-но меньше, чем в дунит-гарцбургитах. Видимый размах зоны метасоматитов по вертикали не превышает 150 м. Блок метасоматитов на Памбак-Даранакском месторождении обладает четко выраженной зональностью. Всего на Памбак-Даранаке выявлено 12 кустов метасома-тической минерализации площадью до 0.25 кв. км каждый. Помимо кустов с жильной минерализацией, в зоне разлома встречаются будинизированные ксенолиты хлорит-серицитовых сланцев [1].

В ходе общих поисковых работ ранее выявлен **жадеитоподобный** минерал (нефритоид) в форме прожилков и жил (до 30 см), секущих серпентитизированные породы. Из других отметим находку **уваровита** в форме тонких прожилков и корочек. На Даранакском участке были выявлены также зерна **демантоида,** травяно-зернистого цвета. Размеры зерен небольшие 0.1–3 мм в поперечнике.

Минералогические особенности

Нефритоид. На месторождении серпентин имеет скрытно кристаллическое волокнистое строение, блеск стеклянный, излом неровный раковистый. Иногда просвечивается в тонких сколах. Вскрытый в некоторых выработках серпентинит представляет собой светлоокрашенную плотную породу с однородной структурой и восковым блеском, просвечивающую по краям. По составу это метасоматическая порода **типа родингита**. В ней кроме основных минералов – везувиана и амфибола содержатся также хлорит, серпентин и рудный (магнетит). Вдоль отдельных трещин и зон наблюдается амфиболизация серпентинитов (актинолит,тремолит). Проявление процессов амфиболизации серпентинитов с формированием существенно амфиболовых и амфибол-серпентинитовых пород указывает на принципиальную возможность формирования нефрита. Предварительное изу-чения показало, что камень принимает зеркальную полировку и обладает высокими декоративными качествами.

Демантоид обнаружен среди магнезитизированных и серпентинизированных дунитов, содержащих прожилки голубого асбеста протяженностью 5 м. Демантоид желто-зеленый в конусовидных зер-

нах размером до 5–8 мм, невысокой прозрачности (замутнен), содержится только в голубом асбесте со спорадической концентрацией, местами доходящей до 10 %. Гнезда размером 8–12 см. Демантоид находится в жилах метаксита, образованного по дунитам. Мощность жил 2–3 до 8 см, а также на стен-ках трещин и в пустотах с магнезитом непосредственно в дунитах. Демантоид образует прекрасные ромбододекаэдры по (110) размером от 0.1 до 5 мм, реже в комбинации ромбододекаэдра с тетрагон-триоктаэдром по (211), иногда с оплавленными гранями. Часты сростки кристаллов в виде двойников и тройников. Спайность отсутствует. Твердость около 7; хрупок, излом неровный. Удельный вес – 3.4. Цвет зеленый, прозрачный, блеск стеклянный, оптически изотропный. В качестве примесей присутствуют K_2O, Na_2O, P_2O_5, V_2O_5, BeO и др. Предварительно процесс образования граната на месторождении можно представить как результат воздействия кислых гидротерм на ультраосновные породы.

Уваровит. Уваровит встречается в виде прожилков до 4 мм, корок, включений плотных, реже зернистых масс. Цвет изумрудно-зеленый. Блеск стеклянный, жирный. Оптически изо-тропен, N=1,872. Спайность отсутствует, редко несовершенная по (110). Твердость около 7, хрупок. Удельный вес – 3,50. Из примесей присутствуют: Na_2O, K_2O, V_2O_5, P_2O_5. В составе уваровита, по-видимому, Fe^{3+} и Al^{3+} изоморфно замещают Cr^{3+}, вслед-ствие чего содержание Cr^{3+} низкое. Уваровит детально диагностирован по данным рентгенограммы.

Ксонотлит-пектолит. Первое упоминание о ксонолит-пектолитах имеется по двум пунктам в Кашатаге (Кельбаджар), откуда был отобран для исследований параллельно-волокнистый и радиально-лучистый ксонотлит. Твердость 5. Пектолит известен на северо-восточном склоне Севанского хребта, на юго-восточном склоне г. Танал в амфиболизированных габбро. Здесь встречена жила мощностью 8–10 см и протяженностью до 2,5 м. В зальбандах жилы пектолит яркоголубой, просвечивает на глубину до 3 см и внешне напоминает хризопраз, но более вязок.

Геохимические методы поисков

Геохимическое опробование проводилось по маршрутам направленным вкрест простирания основных рудовмещающих и рудоконтролирующих структур месторождения. По данным опробования на двух участках Даранакского месторождения показано формирование вторичных литохимических ореолов пар металлов элементов-индикаторов: **Ti–Zn, Ti–V, V–Zn, Sr–Ti, Pb–Ti, Ni–Co,** которые, как правило, выступают в качестве *изоморфных примесей* для минералов группы гранатов (демантоид–уваровит), пектолита и ксонотлита.

В частности, на картах статистического распределения вторичных ореолов для пары Sr–Ti наблюдается удовлетворительное совмещение обоих элементов-индикаторов с превалированием масшта-бов Ti. Особенно наглядно полное совпадение ореолов распределения пары: Ti–Zn и Ti–V, где наблюдается максимальное накопление Ti в поле ореолов Zn и V. Для пары V–Zn наблюдается характерное усиление ореолов V при локальном накоплении Zn на отдельных участках месторождения. В целом можно констатировать *удовлетворительное пространственное совпадение ореолов элементов-индикаторов*, участвующих в качестве примесей в минералах группы гранатов (демантоид–уваровит), пектолита и ксонотлита. Установленный факт может служить геохимическим поисковым признаком для оценки перспективности аномалий и затем обнаружения минерализации указанных минералов.

На Памбак-Даранакском месторождении рассмотрены остаточные вторичные ореолы рассеяния элементов-индикаторов, формирующиеся в современных автохтонных (элювиально-делювиальных) отложениях. Опробование проводилось на двух участках в среднем течении р. Даранак. Участки исследований выбирались с таким расчетом, чтобы изучить особенности развития вторичных ореолов рассеяния элементов-индикаторов. Исследования проводились по двум профилям на различных уровнях эрозионного среза. Фракция рыхлых образований крупно-стью – 0.1 мм была проанализирована приближенно-количественным спектральным методом на ряд элементов, включая элементы-индикаторы типоморфные для данного района и примеси в минералах группы демантоид-уваровита, нефритоидов, а также ксонотлита и пеколита: Ti, V, Mn, Zn, Ni, Co, Cr, Zr, Be, K, Na.

Поскольку большая часть участка Памбак-Даранакского месторождения закрыта элювиально-делювиальными отложениями и задернована (до 80 %), в этой связи наиболее приемлемым методом проведения геохимических работ являлись поиски по вторичным ореолам рассеяния по методике С. В. Григоряна [2].

По сравнению с первичными, вторичные ореолы рассеяния большинства элементов-индикаторов имеют несколько большие размеры и отличаются более равномерным распределением элементов в поле ореола. Приведенные данные, а также результаты аналогичных исследований позволяют обнаружить вторичные геохимические ореолы по их гипергенным аналогам. Большое практическое значение выдержанных рядов подвижности элементов при формировании вторичных литохимических ореолов заключается прежде всего в возможности выбора с помощью этих рядов элементов-индикаторов, вторичные ореолы, которых в большей степени соответствуют первичным и поэтому являются более

надежными их индикаторами. Такими будут элементы, находящиеся в правой части известного ряда и отличающиеся слабой подвижностью в гипергенных условиях. Все это свидетельствует о целесообразности изучения вторичных ореолов рассеяния элементов-индикаторов с целью разработки рациональной методики поисков рудных месторождений по их ореолам.

Учитывая успехи последних лет разработки методов поисков различных типов месторождений и, прежде всего, гидротермальных, были построены *полиэлементные (мультипликативные) ореолы рассеяния* для различных групп элементов-индикаторов.

Учитывая метасоматическую природу рассматриваемого в работе типа месторождений, были построены мультипликативные аномалии макроэлементов –индикаторов околорудных метасоматических изменений рудовмещающих пород. Месторождение, локализованное в юго-восточном углу рассматриваемой площади, фиксируются *мультипликативными аномалиями*, значительными как по размерам, так и интенсивности. В отличие от этого северо-западные профили опробования отчетливых аномалий не выявили. Слабые и незначительные по размерам аномалии зафиксированы двумя пробами. Аналогичная картина фиксируется также мультипликативными аномалиями двух групп микроэлементов, выбранных по результатам детального анализа особенностей *моноэлементных аномалий* широкого круга элементов. В первую группу микроэлементов включены элементы, отчетливые аномалии которых были зафиксированы только в пределах месторождения. Во вторую группу были включены элементы, образующие аномалии на обоих опробованных участках.

Как показала обработка данных опробования пород, тектонические нарушения, зоны измененных пород и примыкающие к ним участки четко фиксируются *аномальными содержаниями* элементов, образующих вокруг рудных тел отчетливые вторичные геохи-мические ореолы. В связи с этим интерпретация всех выявленных аномалий проведена с учетом особенностей состава и строения вторичных ореолов характерных для Памбак-Даранакского месторождения.

Подобная интерпретация позволила подтвердить перспективы Даранакского месторождения с учетом значительных размеров интенсивных аномалий как макро-, так и микроэлементов. Экспериментальный характер выполненных исследований не позволяет произвести геохимическую оценку значительных площадей, требующую геохимическую съемку подобных площадей. Однако, и по ограниченным объемам (всего 4 профиля) геохимического опробования удалось наметить основные черты методики геохимических поисков ранее в этом плане не исследованного типа эндогенных месторождений минералов-самоцветов: это установление групп макро- и микроэлементов – прямых индикаторов исследованного в качестве геохимической модели Даранакского месторождения.

Все эти исследования в комплексе показывают, что в Армении имеются теоретические и практические предпосылки для постановки детальных поисковых и оценочных работ на демантоид и пектолит — ксонотлитовые жады, а это придает определенную уверенность в том, что такие работы значительно расширят базу поисков минералов-самоцветов.

Литература

1. *Геворкян Р. Г., Геворкян М. Р.* Офиолитовая палеоокеаническая кора Армении (Южный Кавказ). Ер.: ГЕОИД, 2003, 259 с.

2. *Григорян С. В.* Рудничная геохимия. Недра, Москва, 1982, 206с.

Фрамбоидальный пирит из туфогравелитов лаптопайской (?) свиты в северной части хр. Сабля

Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов, И. В. Швецова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Фрамбоидальный пирит известен в осадочных породах различных по возрасту (от древних архей-протерозойских до современных), литологической и фациальной принадлежности. Большинство находок фромбоидального пирита отмечается в тонкозернистых, часто углефицированных породах озерного и морского (глубоководного) происхождения. Обнаружен фрамбоидальный пирит в нелитифицированных осадках в действующих точках гидротермальной активности, в частности на Камчатке и Курильских островах. Для крупнообломоных пород фрамбоидальный пирит не характерен. Достаточно полный обзор современных представлений о возможном происхождении и распространении фрамбоидальных пиритов приведен в работе О. Л. Савельевой и соавторов, изучавших фрамбоидальные пириты из углердистых прослоев в карбонатно-кремнистых породах смагинской породной ассоци-

ации альб-сеноманского возраста на Восточной Камчатке [8]. Формирование фрамбоидального пирита часто связывают с накоплением в углеродистых породах платиноидов [5, 6, 8]. Фрамбоидальный пирит известен в золото- кварцевых и золото-сульфидных, эпитермальных золото-серебряных, колчеданно-полиметалли-ческих месторождениях [1, 3]. Нами фрамбоидальный пирит был обнаружен в аргиллитах енганэпейской свиты (V_2–$Є_1$en) на Полярном Урале, где его присутствие является показателем восстановительных условий осадконакопления [7]. Фрамбоидальный пирит обнаружен нами в составе тяжелой фракции пробы лаптопайских туфогравелитов, отобранной В. А. Жарковым, в северной части хр. Сабля.

Туфогравелиты содержат четыре морфологических разновидности пирита:

1. обломки кубических кристаллов, ограниченные плоскостями спайности (рис., а), имеющие состав (мас. %): Fe 45.24–47.58, S 51.89–54.03. В зернах этого морфотипа присутствуют микровключения висмутина, ковеллина и миллеррита.

2. зерна, сложенные микрокристаллами с различными комбинациями граней куба и пентагондодекаэдра (рис., б), состав которых (мас. %): Fe 44.84–48.97, S 52.89–54.41. Содержат микровключения барита и примазки мусковита.

3. зерно, представляющее собой округленный кристалл кубического облика со следами спайности и мелкокавернозной, выщелоченной поверхностью (рис. 1, в), имеющее состав (мас. %): Fe 46.40, S 53.60. Без включений.

4. зерна, сложенные шаровидными микроконкрециями и кристаллами пентагондодекаэдрического и кубического облика примазками хлорита (рис., г–з). Состав (мас. %): Fe 44.07–44,33, S 50.22–53.31. На поверхности единичные микровключения монацита, галенита и миллерита. Микроконкреции размером от 20 до 40 мкм имеют округлую форму и сложены микрокристаллами, торцовые грани которых, образующие сферическую поверхность имеют форму квадратов или ромбов. Часть микроконкреций имеет округлую форму, часть деформирована на контакте с соседними микроконкрециями и микрокисталлами, с которыми иногда срастаются (рис., е, ж).. Ядрами микроконкреций являются сложенные микрокристаллами фромбоэдры (рис., ж, з).

Мы считаем, что внутренние части микроконкреци имеют биогенное происхождение и представляют собой пиритизированные клетки сульфатредуцирующих бактерий. Их образование происходило в во время накопления осадка в восстановительной обстановке при взаимодействии биогенного сероводорода с растворенным в воде железом. Биогенный сероводород возникает и фиксируется в виде сульфида железа на стадии обмена поровых и придонных вод в условиях свободного и «неограниченного» доступа растворенного сульфат иона [4]. Источником железа могли быть размываемые осадочные толщи или одновременно образовавшиеся вулканогенные породы и минералы. Дальнейший рост микроконкреций проходил во время уплотнения осадка в стадию диагенеза, о чем свидетельствуют «конформные» границы некоторых зерен и срастание концентрических лучей конкреций и кубических микрокристаллов пирита (рис., е). Количество растворенного сульфата и железа во время формирования пирита превышало возможности бактериальных «затравок», что привело к образованию пиритов других морфологических разновидностей. Состав микропримесей в пиритах отражает состав вмещающих пород. Преобразования в стадию катагенеза и начального метагенеза не изменили морфологии пиритов, образовавшихся при диагенезе, но привели к очищению их составов, образованию на поверхности микрозерен других сульфидов и взаимному прорастанию с хлоритом. Теоретически возможно, что фрамбоидальные пириты попали в протолочную пробу при дроблении и были высвобождены из галек пиритизированных углеродсодержащих пород хобеинской (RF_3hb) или мороинской (RF_3mr) свит. Однако, в породе, в том числе и при микроскопическом изучении, подобных обломков обнаружено не было.

Работа выполнена при финансовой поддержке Програмы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-1025 «Закономерности осадконакопления позднекембрийско-раннеордовикского рифтогенного этапа развития и фациальная зональность нижнепалеозойских отложений западного склона севера Урала»

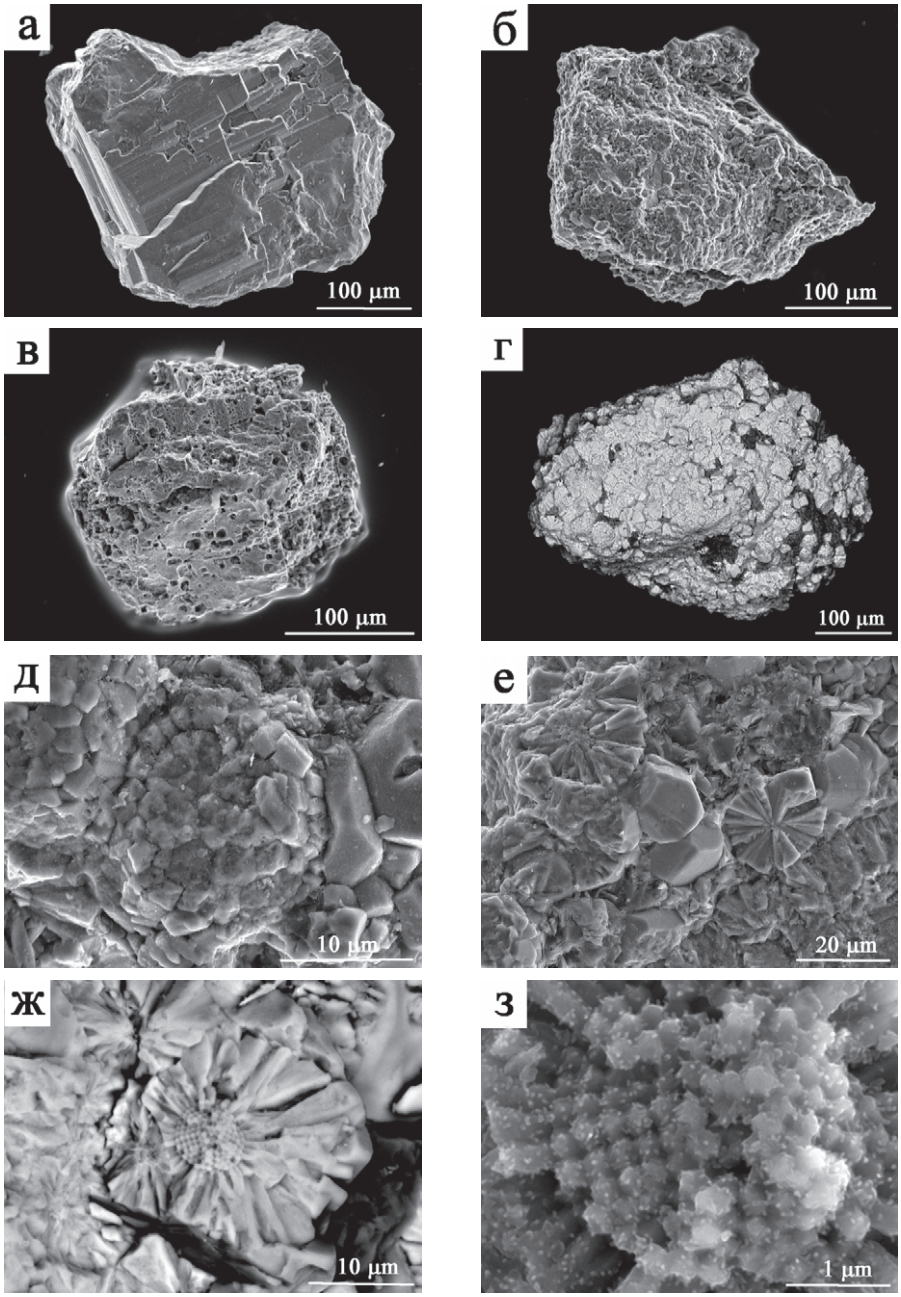
Литература:

1. *Акимова А. В., Акимов Г. Ю., Лоренц Д. А., Плотинская О. Ю.* Фрамбоидальный пирит эпи-термальных золоторудных месторождений: условия нахождения и морфологические особенности // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы Годичной сессии МО РМО, посвященной 110-летию со дня рождения академика А. Г. Бетехтина (1897–007). Москва: ИГЕМ РАН, 2007. С. 20–5.

2. *Астафьева М. М., Розанов А. Ю., Хувер Р.* Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. 2005. № 5. С. 1–7.

3. *Белогуб Е. В.* Онтогения гипергенных сульфидов из зон окисления RMS DPI 2009-1-3-0 http://www.minsoc.ru/2009-1-3-0

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



Пирит из туфогравелитов лаптопайской свиты: а – обломок кубического кристалла, обр. 102202-5; б – зерно, сложенное микрокристаллами, обр. 102202-3; в – кубический кристалл пирита с выщелоченной поверхностью, обр. 102202-4; г – зерно, сложенное микроконкрециями, обр. 102203-3 изображение в упруго-отраженных электронах; д – поверхность микроконкреции, обр. 102203-4; ж – взаимоотношение конкреций и кубооктаэдрических кристаллов, обр. 102202-3; ж – строение микроконкреции, обр. 102203-4, изображение в упруго-отраженных электронах; з – фромбоэдр в ядре конкреции, обр. 102203-4

5. *Волохин Ю. Г., Иванов В. В.* Геохимия и металло-носность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ис-копаемые. 2007. № 4. С. 406–425.

6. *Гаврилов Ю. О.* Диагенетическая миграция суль-фидов в отложениях различных обстановок седиментации // Литология и полезные ис-копаемые. 2010. № 2. С. 133–150.

7. *Никулова Н. Ю.* Базальные горизонты уралид севера Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 240 с.

8. *Савельева О. Л., Савельев Д. П., Чубаров В. М.* Фрамбоиды пирита в углеродистых породах Смагинской ассоциации п-ова камчатский мыс вестник КРАУНЦ. Науки о земле. 2013. № 2. Вып. № 22. С. 144–151.

Первая находка зигенита ($CoNi_2S_4$) в пикритах Южного Урала

С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, Е. О. Пиндюрина, В. А. Котляров
ИГ УНЦ РАН, Уфа; *kovalev@ufaras.ru*

Разновозрастные рифейско-вендские пикритовые комплексы западного склона Южного Урала являются южным продолжением зоны распространения пикритовой ассоциации, приуроченной к Западно-Уральскому поднятию и прилегающей части Восточно-Европейской платформы. Пикриты и пикродолериты представлены дайками и пластообразными телами переменной (от 15–20 м до 200 м) мощности. По степени дифференцированности среди них выделяются маломощные недифференцированные силлы пикритов, пикродолеритов, оливиновых габбро-долеритов и дифференцированные (от пикритов до лейкогаббро и жильных плагиогранитов) тела [2]. В последнее время были опубликованы новые материалы о геологическом строении, возрасте, геохимии и петрологии этих специфичных магматических образований [2, 4]. Но, несмотря на значительное количество публикаций, рудная минерализация этих пород полностью неисследована. Рудные минералы были изучены нами на рас-тровом электронном микроскопе РЭММ-202М в Институте минерало-гии УрО РАН (г. Миасс), в результате чего в породах были обнаружены: пирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит, пентландит, зигенит, миллерит, кобальтин, борнит, халькозин, титаномагнетит, ильменит и магнетит. Установлено, что сульфидная минерализация присутствует во всех пикритовых комплексах. Наибольшее количество минералов и разнообразие форм их выделения встречаются в глубоко дифференцированных телах. По времени образования среди сульфидов можно выделить как минимум две генерации, I из которых представлена ликвационными «каплями», сложеннми пентландит–пирротин–магнетитовой, пентландит–халькопиритовой, пентландит–халькопирит–борнитовой и пирротин–пиритовой парагенетическими ассоциациями. Как правило, эти сульфиды приурочены к нижним и средним горизонтам дифференцированных тел. В верхних частях интрузий меняется тип минерализации и форма выделения рудных минералов (II генерация). Наиболее часто здесь встречается окисная ильменит–титаномагнетит–магнетитовая ассоциация. Среди сульфидов преобладающими являются халькопирит, пирротин и пирит, встречающиеся либо в срастаниях друг с другом, либо по отдельности. Как правило, рудные минералы II генерации располагаются в интерстициях силикатов. Зигенит – промежуточный член ряда полидимит–линнеит — широко распространен во многих гидротермальных месторождениях Cu, Au, Ag, Hg, Pb-Zn, являясь одним из основных рудных минералов медно-кобальтовых месторождений Африки. В пикритовых и пикродолеритовых комплексах зигенит обнаружен впервые. Ранее на Урале он был описан на Шиловском медно-скарновом месторождении и Сарановском месторождении хромитов [1, 3]. Минерал встречается в срастаниях с пентландитом либо в виде самостоятельных хорошо ограненных кристаллов. В его составе присутствует постоянная примесь железа (от 6.87 до 9.48 %). Кроме того, в формуле наблюдается небольшой избыток серы и кобальта против теоретического. Сравнительный анализ химического состава зигенита, обнаруженного в пикритах и пикродолеритах Южного Урала, с аналогичными минералами из различных комплексов показывает, что зигенит из пикритов менее «никелистый», более «железистый» и «сернистый», чем аналоги из различных регионов мира. Но, в тоже время, содержание Fe в нем гораздо меньше, чем в зигените из медно-скарновых месторождений Урала. Опираясь на минералогическое изучение и анализ фазовых диаграмм состав-парагенезис системы Fe–Ni–S, генезис сульфидной минерализации пикритов Южного Урала в обобщенном виде можно описать схемой: обособление сульфидной жидкости в виде ликвационных капель и частично в виде моносульфидного твердого раствора (mss) при температуре свыше 1000 °C; совместное существование сульфидного расплава и твердого раствора при расширении поля mss от крайне железистых фаз до крайне никелистых; при дальнейшем снижении температуры происходит кристаллизация расплава, слагающего сульфидные «капли», и распад твердого раствора. Ввиду того, что mss содержит «достаточное» количество никеля, при распаде образуется почти полный изоморфный ряд Fe–Ni сульфидов: пирротин → пентландит → миллерит. При этом количество кобальта оказывается недостаточным для образования крайнего члена сульфидов кобальта – линнеита и вместо него кристаллизуется зигенит.

Литература

1. *Иванов О. К.* Зигенит – $(Co,Ni)_3S_4$, куб.. с. (Siegenite) // Минералы Урала: Элементы. Карбиды. Сульфиды. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 253–254.

2. *Ковалев С. Г.* Новые данные по геохимии диабаз-пикритового магматизма западного склона Южного Урала и условия его формирования // Литосфера. 2011. № 2. С. 68–83.

3. *Мурзин В. В., Сазонов В. Н.* Рудные минеральные ассоциации в Шиловском медно-скарновом месторождении (Средний Урал) // Мат-лы к минерал. Урала: инф. мат-лы. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 69–79.

4. *Носова А. А., Сазонова Л. В., Каргин А. В.* и др. Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Ураала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение // Петрология, 2012. Т. 20. № 4. С. 392–428.

Условия кристаллизации расплавов редкометальных глиноземистых гранитов Шумиловского интрузива (Забайкалье)

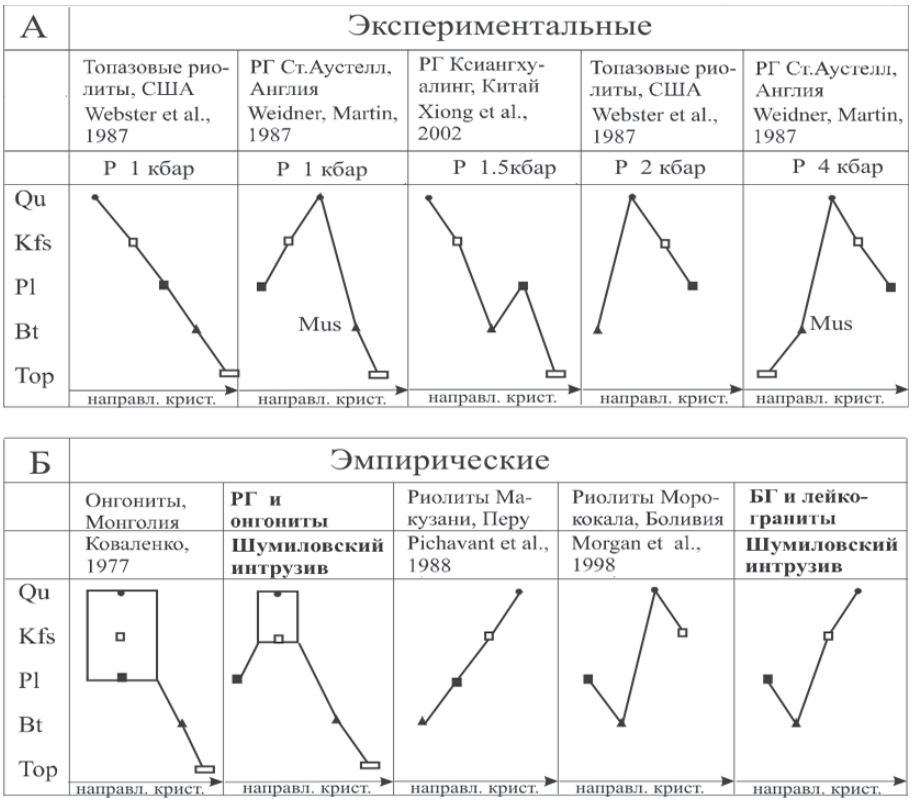
К. А. Кукса, Э. В. Табунс

СПбГУ, Санкт-Петербург, *kkuksa@gmail.com*

Научный и практический интерес к литий-фтористым редкометальным гранитам (РГ) обусловлен уникальностью их химического и минерального состава, а также экстремальными (вплоть до рудных) концентрациями редких и рассеянных элементов. Однако данных об условиях образования таких пород до сих пор крайне мало. В то же время, с развитием инструментальных методов исследования вещества незаслуженно забытыми оказываются традиционные петрографические наблюдения, при правильном подходе дающие исследователю значительный объем полезной информации.

В представленной работе мы предприняли попытку оценить условия формирования редкометальных гранитоидов Шумиловского интрузива в Забайкалье, основываясь на экспериментальных данных и эмпирических наблюдениях за условиями и последовательностью кристаллизации минералов из кислых глиноземистых расплавов.

В пределах интрузива выделяется две группы гранитоидов: биотитовые граниты (БГ) и лейкограниты, а также топазсодержащие РГ и их дайковые разновидности — онгониты. Эти группы характеризуются различным набором и составом породообразующих и второстепенных минералов, а также различной последовательностью их кристаллизации, (оцененной на основе взаимного включения минералов):



Различная последовательность кристаллизации минералов в природных и экспериментальных расплавах редкометальных гранитоидов в зависимости от P_{H2O}. Полыми квадратами показана одновременная кристаллизация минералов

БГ и лейкограниты Pl→Bt→Kfs→Qu,

РГ и онгониты Pl→Qu+Kfs→Bt+Top.

Как показывают нам результаты экспериментальных исследований (рис., а), при низких давлениях воды из расплава первым кристаллизуется кварц-полевошпатовый парагенезис. В то же время, с увеличением давления воды первыми минералами, появляющимися на ликвидусе, становятся слюда и, в некоторых случаях, топаз. Аналогичные результаты были получены при экспериментальном плавлении и кристаллизации РГ штока Кими [1]. Последовательность выделения минералов в БГ и лейкогранитах (рис., б) наиболее близка к наблюдавшейся в экспериментальных расплавах при P_{H2O}>4 кбар, а также в природных андалузитовых и кордиеритовых риолитах Ю. Америки (макузанитах). Во всех этих случаях кристаллизация начинается с основного по составу плагиоклаза и биотита. Это позволяет предполагать, что начальные этапы формирования БГ и лейкогранитов проходили в высокобарических условиях.

В то же время в РГ и онгонитах интрузива наблюдается иная последовательность выделения минералов с первоначальной кристаллизацией щелочных полевых шпатов и кварца, что, как было отмечено в работе [2], типично и для других РГ и онгонитов Монголии и Забайкалья. Такая последовательность выделения минералов была получена и экспериментально при кристаллизации богатых фтором расплавов топазовых риолитов США [3], РГ Китая [4] и Англии [5] при низких давлениях воды (1–1.5 кбар).

Таким образом, петрографические наблюдения могут быть использованы в качестве важного источника информации о физико-химических условиях формирования пород.

Литература

1. *Lukkari, S., Holtz, F.* Phase relations of a F-enriched peraluminous granite: an experimental study of the Kymi topaz granite stock, southern Finland // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, v.153, p. 273–288.

2. *Коваленко В. И.* Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977, 206 с.

3. *Webster, J. D., Holloway, J. R., and Hervig, R. L.* Phase equilibria of a Be, U and F-riched vitrophyre from Spor Mountain, Utah // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, № 3, v. 51, p. 389–403.

4. *Xiong, X.-L., Rao, B., Chen, F.-R., Zhu, J.-C., and Zhao, Z.-H.* Crystallization and melting experiments of a fluorine-rich leucogranite from the Xianghualing Pluton, South China, at 150 MPa and H2O-saturated conditions // Journal of Asian Earth Sciences, 2002, v. 21, p. 175–188.

5. *Weidner, J.R., Martin, R.F.* Phase equilibria of a fluorine-rich leucogranite from the St. Austell pluton, Cornwall // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, v. 51, p. 1591–1597.

Степень метамиктности цирконов редкометалльных месторождений Тайкеу и Усть-Мраморное (Полярный Урал) по данным ИК-спектроскопии

Е. А. Ильченко[1], О. В. Удоратина[2]

[1]Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАНУ, Киев, Украина; *K_Ilchtnko@hotmail.com*

[2]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Исследованы цирконы редкометалльных метасоматитов из двух месторождений Тайкеуского рудного узла (ПолярныйУрал). Редкометалльные породы представляют собой метасоматически преобразованные гранитоиды, возраст которых на основании различных геохронологических данных вендкембрийский, возраст метасоматитов варьирует в широком диапазоне от силура до юры.

Цирконы неизмененных гранитоидов (LH/90, 29/90,) и цирконы из рудных зон (135/01, 124/99) различны и представлены кристаллами с разной степенью метамиктности. Все цирконы продатированы и получены конкордантные возраста [6].

Как правило, цирконы из неизмененных гранитов — прозрачные или полупрозрачные субидиоморфные кристаллы, призматического, короткопризматического и дипирамидального облика (K=2.0–3.5) с практически всегда хорошо развитой призмой. Реже отмечаются частично метамиктизированные непрозрачные кристаллы рыжевато-коричневого цвета. Циркон характеризуется зональным внутренним строением и присутствием пылевидных минеральных включений и усвоенных трещиноватых ядер неправильной формы со следами растворения, обнаруженных во многих кристаллах. Размер зерен циркона в пробах изменяется от 40 до 300 мкм. В катодолюминесцентном излучении наблюдается осцилляционная магматическая зональность [6].

Цирконы из рудных редкометалльных пород представлены темными, бурыми зернами или бес-

форменными обломками, с сахаровидной поверхностью. Габитус кристаллов чаще всего короткопризматический (практически без развитой призмы), дипирамидальный. Подобный габитус является показателем формирования циркона в условиях высокой щелочности [3–4]. По составу цирконы нередко соответствуют циртолитам и малаконам. Размер кристаллов составляет 90–1000 мкм, K=(1.14–2.13). В катодолюминесцентном изображении зерна разные, чаще всего черные, переработанные, со следами перекристаллизации и тонкой зональности в краевой части.

Содержание U и Th во всех исследованных цирконах высокое (г/т): для гранитоидов субстрата U (63-2605) и Th (224-5449), для рудных пород U (574-3947) и Th (1242-4554), но в целом в цирконах метасоматитов содержания U и Th выше.

Инфракрасные (ИК-) спектры мелких природных кристаллов цирконов и таблеток с KBr (0.7 мг образца, 150 мг KBr). получены на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Nicolet 6700 FTIR (предварительный разделитель из KBr, детектор DLaTGS, спектральный диапазон 600–4000 $см^{-1}$), оборудованном ИК-микроскопом Nicolet Continuum (детектор MCT-A, охлаждаемый жидким азотом, 100 сканов, спектральный диапазон 600–7000 $см^{-1}$). Спектры монокристаллов получены. для трех проб, в которых имелись зерна призматического габитуса, не смотря на их низкую прозрачность и трещиноватость. Для некоторых из них для сглаживания лишнего шума на кривой поглощения, вызванного неудовлетворительным качеством кристаллов, использована опция smoothing программы Origin 7.0

В спектрах кристаллов высококристаллических цирконов в области первых обертонов и составных колебаний (двухфононные колебания) обычно присутствуют две группы полос поглощения в области 1450–2150 $см^{-1}$. Более низкочастотная из них состоит из двух полос, а высокочастотная - из ряда хорошо разрешенных, хотя и перекрывающихся между собою, узких полос поглощения [8]. По мере метамиктизации структуры циркона происходит постепенное уширение полос поглощения и уменьшение интенсивности как основных колебаний, фиксируемых в спектрах таблеток, так и соответствующих значительно более слабых двухфононных колебаний, наблюдающихся в спектрах монокристаллов. ИК-спектры циркона в области основных колебаний связей Si–O тетраэдров (SiO_4) в решетке циркона (600–1300 $см^{-1}$) состоят из сильной полосы валентных колебаний n_3 с частотой 905 и плечом около 1000 $см^{-1}$ и более слабой узкой полосы деформационных колебаний n_2 с частотой 615 $см^{-1}$. В спектре полностью метамиктного циркона в этой области сохраняется практически только одна очень широкая бесструктурная полоса колебаний n_3 [1], а в двухфононной области спектра кристаллов наблюдается одна очень широкая слабая бесструктурная полоса, максимум которой смещен к частоте 1800 $см^{-1}$ [8].

ИК-спектры поглощения всех изученных образцов в области основных колебаний связей Si–O (600–1300 $см^{-1}$) представлены сильной несколько уширенной полосой валентных колебаний n_3 с двумя максимумами с частотой 905 и 1000 $см^{-1}$ и более слабой и зачительнее уширенной полосой деформационных колебаний n_2 с частотой 615 $см^{-1}$ (рисунок, *а*), характерными для структуры незначительно метамиктизированного циркона. [1, 2, 5].

В спектрах кристаллов циркона из редкометалльных метасоматитов двухфононные полосы хотя и уширены, и разрешение их в области 1730–2150 $см^{-1}$ ухудшается настолько, что они сливаются в одну широкую полосу с сохраняющимися на ней отдельными максимумами, но более низкочастотная группа, как и в кристаллическом цирконе, все же состоит из двух полос (рисунок, *б)*. Характер полученных спектров как в области основных, так и в области двухфононных колебаний связей Si - O, позволяет сделать вывод о начальной степени метамиктизации исследованных цирконов. Можно сказать, что образцы циркона 135/01 и 29/90 (рисунок, *б*: 1 и 3) несколько более разупорядочены, чем циркон 124/90 из Усть-Мраморного (рисунок, *б*: 4). Слабые дополнительные максимумы с частотами 1095, 800 и 780 $см^{-1}$ в спектрах (рисунок, *а*) принадлежат полосам поглощения примеси кварца.

Следует отметить, что в основном спектре природного кристаллического циркона компоненты валентного колебания n_3 обычно представлены более сильной полосой 905 $см^{-1}$ и плечом с частотой около 1000 $см^{-1}$, как в образце ЛХ/90 (рисунок, а, 2). Дифференциация этих компонент на два хорошо разрешенных максимума, как в спектрах образцов 135/01 и особенно 29/90 из Тайкеу, и обр. 124/ 99 из Усть-Мраморного (рисунок, а, 1, 3, 4) в природных цирконах практически не наблюдается. Значительная дифференциация компонентов n_3 характерна для некоторых синтетических гидротермальных цирконов [2]. Подобная конфигурация полосы колебания n_3 возникала в результате рекристаллизации и в спектрах некоторых отожженных при 900–1000 °C сильно метамиктных цирконов из урановых альбититов [5]. Поэтому, учитывая присутствие примеси кварца, можно предположить, что исследуемые цирконы были рекристаллизованы в результате высокотемпературного процесса.

В спектрах кристаллов циркона всех исследованных образцов в области валентных колебаний связей O–H отмечается интенсивная широкая полоса поглощения с частотой около 3400 $см^{-1}$ (рисунок, б: 1–3), которая связана с наличием водородсодержащих дефектов, присутствующих в структуре циркона в виде структурно связанной воды или гидроксилов. В спектрах обр. 135/01, 124/99 отме-

чается еще по одной более узкой полосе с частотой 3565 и 3600 см$^{-1}$, соответственно (рисунок, б: 1 и 4; обр. 135/01, 124/99), которые могут принадлежать как структурным гидроксильным дефектам циркона, так и гидроксилам примеси или включения в кристалле. Судя по соотношению интенсивности полос поглощения водородсодержащих дефектов в спектрах цирконов из Тайкеу, в обр. 29/90 их содержание больше, чем в обр. 135/01.

Несмотря на кажущуюся метамиктность цирконов они имеют достаточно высокую степень кристалличности структуры, что подтверждает и исследование изотопии кислорода в них [7]. Осталось невыясненым входит ли вода в циркон при кристаллизации или в процессе метамиктизации (в результате радиационного повреждения структуры). Тем более, возможно, что цирконы претерпели и высокотемпературные воздействия. Цирконы характеризуются достаточно высоким содержанием урана. Известно, что уран накапливается в более поздних генерациях циркона и структура под влиянием альфа- распада может разрыхляться и захватывать воду. Но, если предположить изначально магматический генезис цирконов (Тайкеу), то кристаллы 29/90 - это продукты более поздней стадии и следовательно вода могла быть захвачена из флюидов и в процессе кристаллизации.

Литература

1. *Ильченко Е. А., Геворкьян С. В., Мицкевич Н. Ю.* Конституционные свойства цирконов из пород УЩ по данным ИК-спектроскопии. Мин. Журнал, 1988, **1**0, № 4, С. 78–83.

2. *Ильченко Е. А., Коржинская В. С.* О гидроксилах в синтетических и природных цирконах. Мин. журнал, 1993, 15, № 2, С. 26–39.

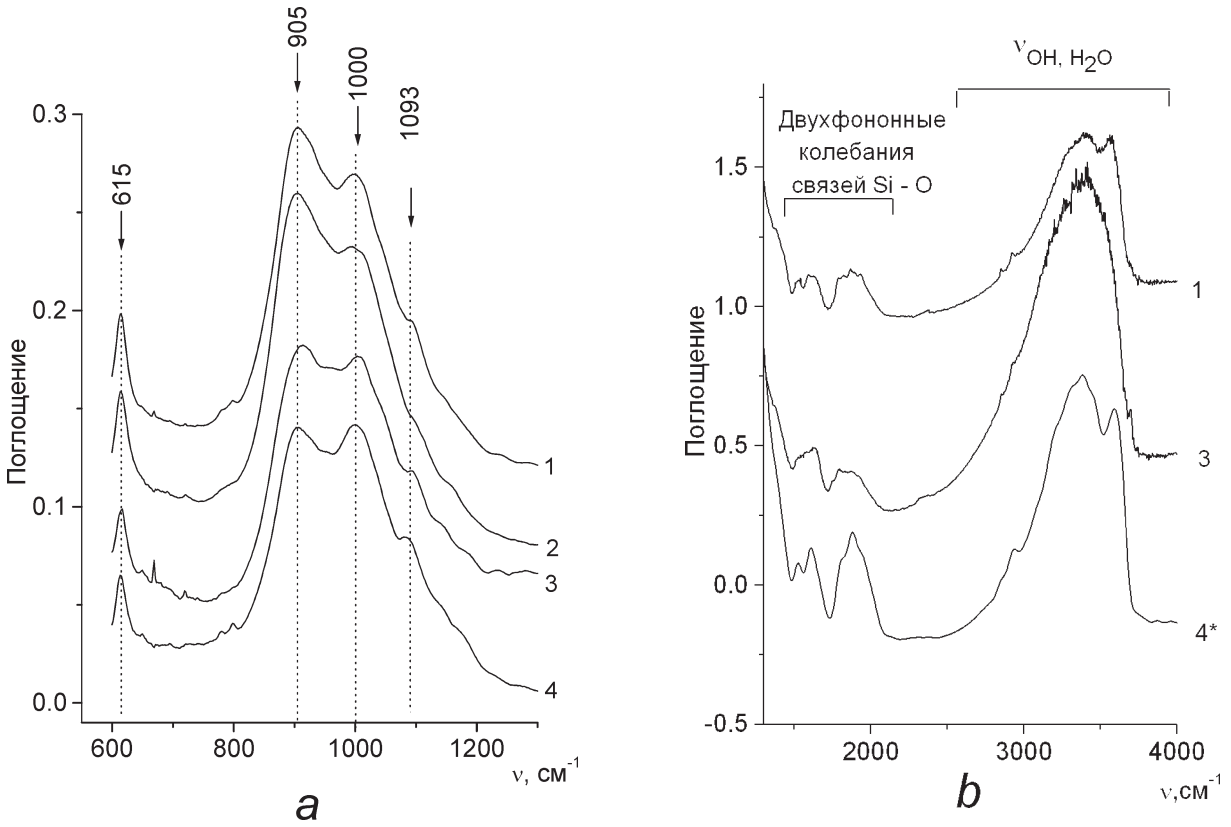
3. Минералы щелочных редкометальных метасоматитов и практические результаты их изучения. Сборник научных трудов ВИМС им. Н. М. Федоровского, М. 1989. 197 с.

4. *Нечаев С. В., Кривдик С. Г., Крочук В. М.* и др. Цирконы из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) – индикатор условий их кристаллизации. Минерал. журн. 1986. т. 8, № 2. С. 45–56.

5. *Ракович Д. И., Геворкьян С. В., Ильченко Е. А.* Цирконы, ассоциирующие с минералами урана. Мин. сб. Львовского ун–та., 1988, № 42, вып. 2, С. 65–68.

6. *Удоратина О. В.* Редкометалльные комплексы Полярного Урала (геохронология и исследование включений в цирконах, Тайкеуское месторождение). Геопринт, Сыктывкар, 2007. 28 с.

7. *Удоратина О. В., Посохов В. Ф.* Изотопия кислорода цирконов редкометалльных пород лонготъ-



ИК-спектры поглощения циркона из редкометалльных метасоматитов Центрально-Уральской зоны Полярного Урала: а — область 600–1300 см$^{-1}$ поглощения собственных колебаний кремнекислородных тетраэдров (спектры таблеток с KBr) и б — область 1800–4000 см$^{-1}$ поглощения двухфононных колебаний связей Si–O и водородсодержащих дефектов структуры (спектры кристаллов). Тайкеу — обр. 135/01 (1), ЛХ/90 (2) и 29/90 (3); Усть-Мраморное — обр. 124/ 99 (4). * — сглаженный спектр

юганского комплекса (Полярный Урал) / XX симпозиум по геохимии изотопов им. академика А. П. Виноградова. Тезисы докладов. ГЕОХИ РАН, М.: Акварель. 2013. С. 338–341.

8. *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 14 (2002) 3333–3352.

Анальцим-сапонитовый горизонт в составе бентонитовой провинции на западном склоне Украинского щита

В. Т. Погребной

ГП Днепрогеофизика, Днепропетровск, Украина; *vit.pogrebnoy@yandex.ru*

На северо-западных склонах Украинского щита обосновано [1] выделение провинции бентонитовых глин, в границах которой в Хмельницкой области на Славута-Изяславской площади открыто несколько месторождений магниевого смектита – сапонита. На материалах изучения разреза карьера и скважин Ташковского месторождения установлено, что горизонт сапонитовых глин является корой выветривания туфогенной толщи берестовецкой свиты волынской серии венда. Аргиллитоподобная вулканогенно-осадочная порода в районе сапонитовых месторождений характеризуется типичной для мелководных бассейнов тонкой горизонтальной или косой слоистостью, которая обусловлена различным минералогическим и гранулометрическим составом. Толща сложена, в основном, пелитизированными и ожелезнёнными обломками размером 0.10-0.15мм вулканических пород и тефры с примесью слабо изменённой пирокластики(обломки полнокристаллической основной массы вулканитов и кристаллокластики) на глинистом(смектитовом) и анальцим-смектитовом цементе, которому присущи гнездообразная форма выделений и неравномерное распределение. Анальцим образует агрегаты изотропных или со слабым двупреломлением зёрен размером 0.02-0.03мм с неотчётливой спайностью. По керновым материалам опорных скважин Варваровского, Голикского и Ташковского, включая карьер, месторождений Славута-Изяславской площади нами детально изучены зональное строение и вещественный состав пестроцветной, в основном красно-бурой различных оттенков окраски, части разреза берестовецкой свиты, представленной сапонитовой корой выветривания и её субстратом – толщей смектитовых аргиллитоподобных туфов. Мощности фрагментов литологических колонок достигают 70м. Установлено[2], что продуктивные горизонты характеризуются как однослойным – сапонитовым, так и двуслойным –анальцим-сапонитовым минералогическим составом. Мощности сапонитового горизонта варьируют от 8-13 м (Голики, Варваровка) до 24м (Ташки). Сапонитовый горизонт представлен гидрооксид-железистой глинистой породой, которая пропитана дисперсно-гелевидной массой. По данным 17-ти определений среднее содержание MgO составляет 9.63% (при вариациях 6.40–11.60 %) и 0.27 % Na_2O при колебаниях 0.05–0.95 %. Анальцим-сапониовая кора выветривания – изменённая вулкано-терригенная порода – содержит 15–25 % анальцима, 50 % глинистого материала, до 30 % гидроокислов железа. Зёрна анальцима, выделенного из класса –0.5+0.25мм рассева, имеют облик бесформенных кавернозных образований с причудливыми очертаниями, что является следствием заполнения межзернового пространства минеральных ассоциаций субстрата. На дифрактограммах монофракций анальцима зафиксированы интенсивные отражения (E,I)

5.63(100); 3.44(55); 2.930(100); 2.509(16); 1.74(38), соответствующие стандартным значениям. Методическими разработками[3] рентгеновская дифрактометрия обоснована в качестве основного способа диагностики анальцима при содержании в породе не менее 7–10 % минерала. Мощности горизонта анальцим-сапонитовых глин 15–40 м. В породе содержится 2.40–5.25 % Na_2O; 8.0–11.0 % MgO; 9.96–12.38 % Fe_2O_3. В Хмельницкой сапонитовой провинции анальцим в коре выветривания является остаточным минералом субстрата –туфогенной толщи, в которой он сформировался, вероятно, по одной из четырёх экзогенных систем, приводимых в обзоре [4], а именно в результате гипергенной трансформации вследствие гидролиза пирокластического материала и вымывания натрия. Накопившийся в областях седиментации вулканогенный материал подвергался либо акватолизу(в пресных водоёмах), либо гальмиролизу(в нормальных морских, а также солоноватоводных бассейнах), как это рассматривает [5]. Опыт исследования анальцимсодержащих пород Тимана [6,7], включая предложенные подходы и методы направленного модифицирования физико-химических свойств пород, разработки технологических схем обогащения с целью практического их использования, целесообразно было бы применить и для освоения Хмельницкой провинции.

Литература

1. *Грицык В. Е.* Новая бентонитовая(сапонитовая) провинция Украины и перспективы её освоения. // Месторождения природных сорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР. Киев: Наукова думка, 1987. С. 38–41.

2. *Погребной В. Т.* Провинция сапонитовых и анальцим-сапонитовых глин на западном склоне Украинского щита. // Тезисы докладов Первого Российского совещания «Глины, глинистые минералы и слоистые материалы». Москва: ИГЕМ, 2011. С. 130–131.

3. *Михайлов А. С., Буров А. И., Власов В. В.* и др. Поиски, разведка и оценка месторождений цеолитсодержащих пород. Москва: ВИЭМС, 1989. 54с.

4. *Чайковский И. И., Чайковская Е. В.* Анальцим Верхнекамского месторождения солей // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. С. 154–157.

5. *Зинчук Н. Н.* Особенности образования и изменения глинистых минералов в отложениях вулканогенной формации при седиментогенезе. // Там же. С. 204–206.

6. *Котова О. Б., Ожогина Е. Г., Шушков Д. А.* Минералого-технологические особенности анальцимсодержащих пород Тимана как основа использования их в промышленности. // Материалы IV Конгресса обогатителей стран СНГ. Москва: 2003. С. 224-236.

7. *Шушков. Д. А.* Минералого-технологические свойства анальимсодержащих пород Тимана // Автореф. канд. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 2007. 19 с.

Минералогия элювиальных отложений кимберлитовой дайки «Алданская»

Н. П. Афанасьев, Е. И. Николенко, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, П. А. Солотчин

ИГМ СО РАН, Новосибирск; *nadezhda@igm.nsc.ru*

Проанализирована серия образцов из элювиальных отложений кимберлитовой дайки «Алданская». Отбор образцов производился из элювия центральной части тела трубки, глубина отбора проб до 3 м. (образцы – Ал 2, Ал3, 14802.), а также из дайки, в северной части трубки «Огонек», глубина отбора проб до 2.5 м. (образцы – 1–ОГ–Д, 2–ОГ–Д, 3–ОГ–Д.). Из трубки «Энтрузия 104» взят только один образец с глубины 1.5 м. (1-104-Ш1). Также исследованы твердые обломки мелкообломочной кимберлитовой брекчии элювия от серо-зеленого до рыже-коричневого цвета, представленные шламом кимберлитоподобной породы, пересыщенные биотитом и темноцветыми минералами. Дайки и трубки локализованы в пределах Ямалахского горста в виде овальных трубок (60–110 м) и даек 360-800х40 м и пространственно совмещены с нижнемеловыми сиенитовыми телами. Для всех трубок взрыва характерны вертикальные или субвертикальные контакты с вмещающими породами.

Наибольший интерес представляют образцы, содержащие, помимо кварца, карбонатов и калиевого полевого шпата, глинистую составляющую – это 1-ОГ-Д, 14824, 1-ОГ-ТР, 14802, 1-104-Ш1, АЛ-3, АЛ-2, в которых наблюдается как бы поэтапное преобразование (в указанном порядке) полевых шпатов и слюды биотита сначала в смешанослойный минерал слюда-внрмикулит к вермикулиту (1-ОГ-Д), затем появляется небольшое количество смектита (14824), далее содержания вермикулита и смектита увеличивается (1-ОГ-ТР), и все это происходит через смешанослойные минералы, чаще вермикулит-слюда, реже смектит-слюда. А в последнем – АЛ-2 практически остается смектит с малым количеством вермикулита и слюды [1].

Образец элювия пород, слагающих тело трубки «Интрузия 104» серо-темно-зеленого цвета, представленный шламом кимберлитоподобной породы, пересыщенный биотитом и темноцветными минералами, содержит наибольшее количество глинистой составляющей (область углов 2θ от 3-х до 13°). На рентгенограмме проявлены минералы смек-

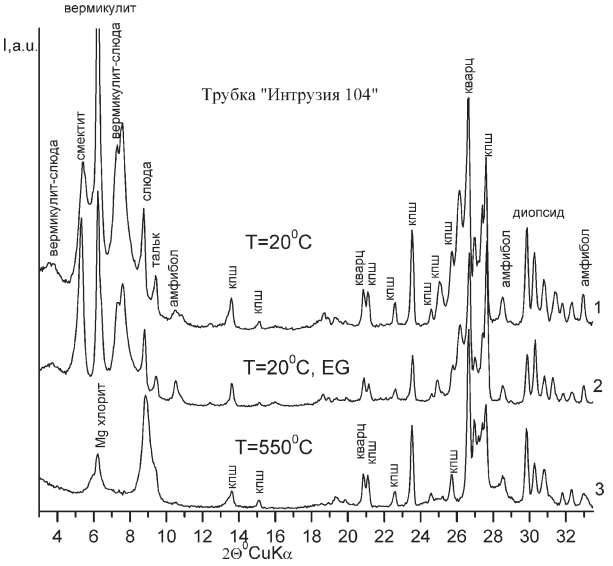


Рис. 1. Рентгенограммы образца из трубки «Интрузия 104», кривая 1 – исходный, 2 – после напитки этиленгликолем, 3 – после температурной обработки при 550 °С в течение часа

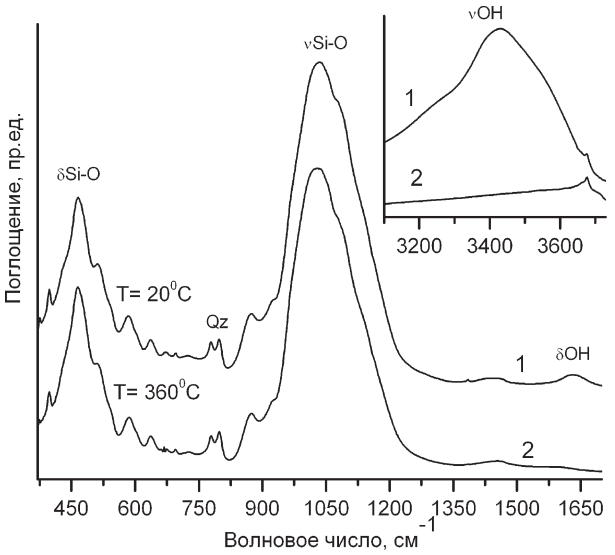


Рис. 2. ИК спектры образца 1-104-Ш1, при комнатной температуре (1) и нагретого в таблетке с KBr при T = 360 °C в течение 3х часов (2). На вставке — область валентных колебаний OH-связей

тит, вермикулит (13.6 Å, 2θ=6.5°;14.4Å, 2θ=6°), несколько смешанослойных минералов смектит-слюда и вермикулит-слюда с разным соотношением слоев (25.24 Å, 2θ=3.5°; 12.6 Å, 2θ=7° и 11.33 Å, 2θ=7.8°), примесью слюды (рис. 1, кривая 1). После напитки этеленгликолем рефлекс смектита смещается до 17.7 Å, вермикулита – 14.4 Å остается на месте, смешанослойный слюда-смектит – 11.33 Å смещается до 11.95 Å, смешанослойный вермикулит-слюда остается на месте – его первый порядок (001) – 25.24 Å и второй (002) – 12.6 Å (рис. 1, кривая 2). Результаты температурной обработки образца (550 °C, 1 час) представлены на рисунке1, кривая 3. Все выше перечисленные рефлексы сдвинулись в область больших углов (2θ=9°), т. е. смектит, вермикулит и смешанослойные минералы, отдавая межслоевую воду, переходят в структуру слюды. Также проявляется рефлекс магниевого хлорита 001, 2θ=6.24°, который после отжига усиливается.

По данным ИК спектроскопии в образце 1-104-Ш1 присутствуют диопсид, кварц, пш, глинистые фазы, незначительное количество карбоната (рис.2, кривая 1). Нагревание образца при 360 °C в течение 3-х часов привело к удалению кристаллизационной и межслоевой воды в глинистых фазах. Более четко проявилась полоса валентных OH-колебаний (рис.2, вставка, кривая 2) с максимумом в области 3677см$^{-1}$. Разложение полосы на функции Войгта в области от 3200 до 3800см$^{-1}$ позволило более точно идентифицировать смектит, слюду, примеси пироффилита, талька, амфибола – актинолита.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, проект № 13-05-00074а.

Литература

1. *Жорж Мило. Кн.* Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). «Недра», Ленинград. 1964. 359 с.

Элювиальные преобразования кимберлитов Чомполинского поля (Алданский район)

Е. И. Николенко, В. П. Афанасьев, К. В. Лобов, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, П. А. Солотчин

ИГМ СО РАН, Новосибирск, *nadezhda@igm.nsc.ru*

Проанализирована серия образцов из элювия кимберлитовых тел Чомполинского поля (верховья реки Амга, Алданский район). В Алданском районе это пока единственное поле, представленное кимберлитами доюрского (предположительно триасового возраста), содержащими верхнемантийную минерализацию; остальные известные диатремы (Тобукское, Хатыстырское поля, ряд отдельных тел) малоглубинные и содержат преимущественно коровую минерализацию, отнесены к лампроитам и имеют нижнемеловой возраст. Дайки и трубки локализованы в пределах Ямалахского горста в виде овальных трубок (60–110 м) и даек (360–800)×40м и пространственно совмещены с нижнемеловыми сиенитовыми телами. Для всех трубок взрыва характерны вертикальные или субвертикальные контакты с вмещающими породами.

Отбор образцов производился из элювия центральной части тела дайки Алданская, глубина отбора проб до 3 м. (образцы – Ал 2, Ал3, 14802), а также из дайки в северной части трубки Огонек, глубина отбора проб до 2.5 м. (образцы – 1–ОГ–Д, 2–ОГ–Д, 3–ОГ–Д.). Из трубки Интрузия-104 изучен один образец с глубины 1.5 м. (1-104-Ш1). Также исследованы слабо выветрелые обломки кимберлитовой брекчии из элювия от серо-зеленого до рыже-коричневого цвета, пересыщенные биотитом и темноцветыми минералами (образцы 2-ОГ-Д, 3-ОГ-Д, 3-ОГ-ТР, 14806). В рамках данного исследования интерес представляют образцы, содержащие глинистую составляющую (1-ОГ-Д, 14824, 1-ОГ-ТР, 14802, 1-104-Ш1, АЛ-3, АЛ-2), в которых наблюдается как бы поэтапное преобразование (в указанном порядке) полевых шпатов и слюды биотита сначала в смешанослой-

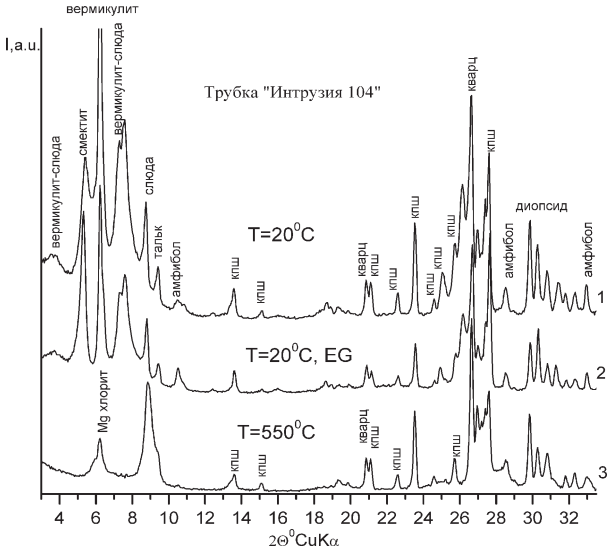


Рис. 1. Рентгенограммы образца из трубки Интрузия 104: кривая 1 –исходный образец, 2 – после напитки этиленгликолем, 3 – после температурной обработки при 550 °С в течение часа

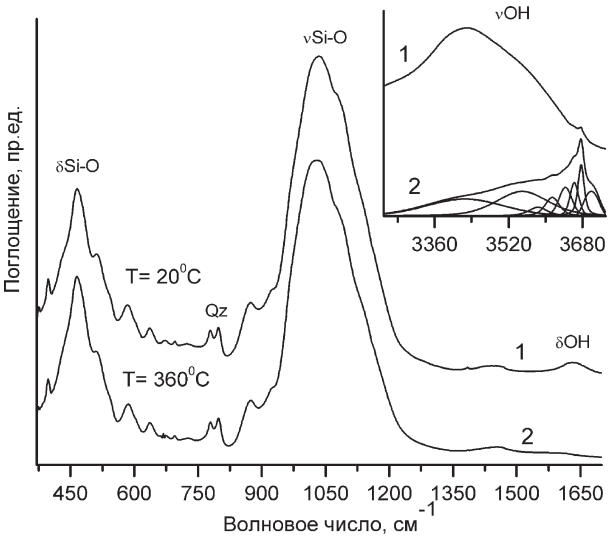


Рис. 2. ИК спектры образца 1-104-Ш1: 1 — при комнатной температуре и 2 — нагретого в таблетке с KBr при Т = 360 °С в течение 3-х часов. На вставке — область валентных колебаний ОН-связей

ный минерал слюда-вермикулит к вермикулиту (1-ОГ-Д), затем появляется небольшое количество смектита (14824), далее содержания вермикулита и смектита увеличиваются (1-ОГ-ТР), и все это происходит через смешанослойные минералы, чаще вермикулит-слюда, реже смектит-слюда. А в последнем – АЛ-2 практически остается смектит с малым количеством вермикулита и слюды [1].

Образец элювия пород, слагающих тело трубки Интрузия-104 серо-темно-зеленого цвета, пересыщенный биотитом и темноцветными минералами, содержит наибольшее количество глинистой составляющей (область углов 2θ от 3-х до 13°). По рентгенограмме диагностированы смектит, вермикулит (13.6Å, 2θ=6.5°; 14.4Å, 2θ=6°), несколько смешанослойных минералов смектит-слюда и вермикулит-слюда с разным соотношением слоев (25.24 Å, 2θ=3.5°; 12.6 Å, 2θ=7° и 11.33 Å, 2θ=7.8°), примесью слюды (рис. 1, кривая 1). После напитки этеленгликолем рефлекс смектита смещается до 17.7 Å, вермикулита – 14.4 Å остается на месте, смешанослойный слюда-смектит – 11.33 Å смещается до 11.95 Å, смешанослойный вермикулит-слюда остается на месте – его первый порядок (001) – 25.24 Å и второй (002) – 12.6 Å (рис. 1, кривая 2). Результаты температурной обработки образца (550 °С, 1 час) представлены на рисунке 1, кривая 3. Все выше перечисленные рефлексы сдвинулись в область больших углов (2θ=9°, т. е. смектит, вермикулит и смешанослойные минералы, отдавая межслоевую воду, переходят в структуру слюды. Также проявляется рефлекс магниевого хлорита 001, 2θ=6.24°, который после отжига усиливается.

По данным ИК спектроскопии в образце 1-104-Ш1 также присутствуют диопсид, кварц, пш, глинистые фазы, незначительное количество карбоната (рис.2, кривая 1). Нагревание образца при 360 °С в течение 3-х часов привело к удалению кристаллизационной и межслоевой воды в глинистых фазах. Более четко проявилась полоса валентных ОН-колебаний (рис. 2, вставка, кривая 2) с максимумом в области 3677см$^{-1}$. Разложение полосы на функции Войгта в области от 3200 до 3800см$^{-1}$ позволило более точно идентифицировать смектит, слюду, примеси пирофиллита, талька, амфибола – актинолита.

Исследования показали, что в ходе элювиального процесса по мере выветривания кимберлита от плотного до превращения в глинистую массу минеральное вещество проходит несколько стадий преобразования, и практически во всех случаях через кристаллизацию ряда смешанослойных минералов с разным соотношением слоев слюда-вермикулит, слюда-смектит и до структуры смектита.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, проект № 13-05-00074а.

Литература

1. *Жорж Мило. Кн.* Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). «Недра», Ленинград. 1964. 359 с.

Кварц ртутного месторождения Боркут и его ЭПР-характеристики

Л. С. Дерский[1], А. Л. Лариков[1], А. А. Вышневский[1], А. А. Андреев[1], Ю. И. Сиротенко[2]
[1]ИГМР НАНУ, Киев, Украина; *cuba@igmof.gov.ua*
[2]ИГОС НАНУ, Киев, Украина

Изучение рудных и безрудных кварцевых жил методом ЭПР (электронно-парамагнитный резонанс) и другими радиоспектроскопическими методами все больше привлекают геологов поисковиков. Опубликовано много работ, которые связаны с поиском и оценкой месторождений полезных ископаемых по данным ЭПР спектроскопии [1–2].

Изучался кварц металлогенической провинции Закарпатья. Месторождение Боркут входит в Вышковское рудное поле. В середине этого рудного поля находится основная часть ртутных месторождений. К ним относятся также Грендеш, Большой Шаян, Моронгош и др. Ртутные месторождения делят на два структурных типа – контактный и трещинова-

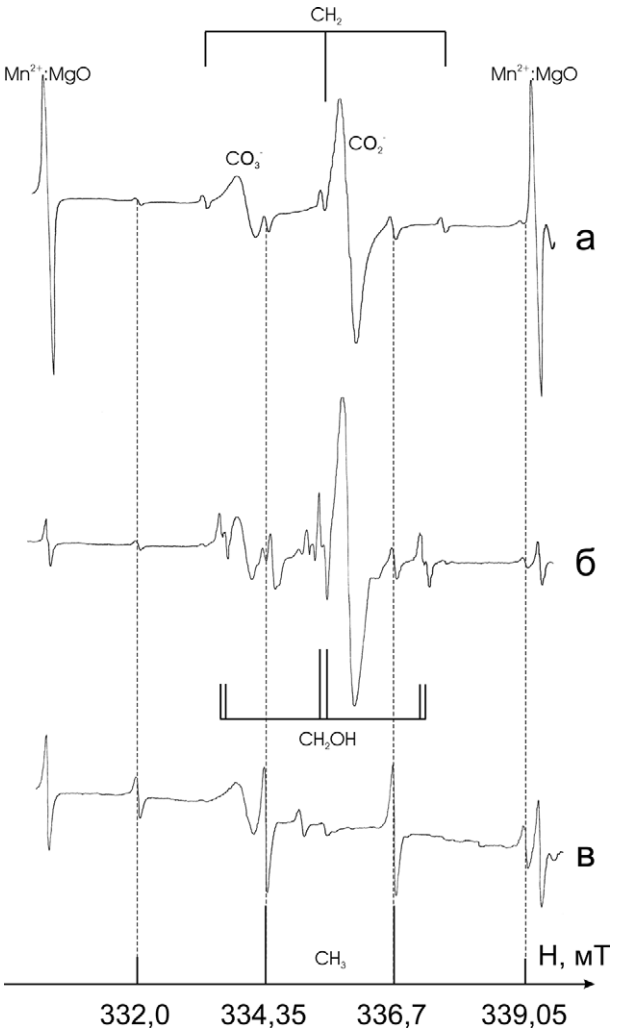


Рис. 1. Вид спектра ЭПР исходного (а) образца и того же образца после изохронного отжига до 200 °С (б) и 350 °С (в)

тый. Месторождение Боркут относится к контактному типу. Такие месторождения располагаются в контактовых зонах интрузивных массивов и контролируются локальными структурами [3].

Методом ЭПР исследовался кварц из месторождения ртути Боркут (23 образца), на серийном спектрометре ЭПР «РЭ-1306» при комнатной температуре. В образцах кварца был получен сложный ЭПР спектр, который представлен на рисунке. Как видно из рисунка (а), на нем присутствуют центры от углеродсодержащих радикалов. На спектре наблюдаются линии от центров CO_3^- и свободно вращающегося радикала CO_2^-. Кроме того показан триплет с соотношением линий 1:2:1 и сверхтонким расщеплением 2,2 мТ. Все эти ЭПР характеристики указывают на то, что это спектр от радикала CH_2. Кроме, того на спектре ЭПР хорошо просматривается дублет-триплет линий от радикала CH_2OH с сверхтонким расщеплением в триплете 1,8 мТ (рисунок (б)). Этот радикал был зафиксирован после отогрева исходного образца кварца до температуры 200°С. При такой температуре сохраняются радикалы — CH_2, CO_2^-, CO_3^-, CH_2OH и CH_3. Прогрев образца до 350°С, как видно на рисунке (в) приводит к увеличению сигнала от радикала CH_3 и при этом сохраняется сигнал от CO_3^-.А вот сигнал от CO_2^- и CH_2OH радикалов исчезает. По-видимому, сигнал от радикала CH_2OH при температуре 350 °С переходит в CH_3.

Подобный набор центров характерен для низкотемпературного гидротермального кварца [4]. Рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и РФА других фаз и включений в изучаемом кварце не обнаружили. Органические радикалы, которые присутствуют в кварце месторождения Боркут, генетически связаны с оруденением, что может отражать механизм переноса ртути в форме метил-ртутных комплексов, и могут быть использованы для оконтуривания месторождений типа Боркут.

Литература

1. *Матяш И. В., Брик А. Б., Лариков А. Л., Дерский Л. С., Кравченко Г. Л., Гамарник М. Я., Швец Д. И.* Особенности ЭПР-характеристик кварца золоторудной минерализации железисто-кремнистых пород юга Украины // Докл. АН УСР, 1989. Сер. Б, № 11, С. 21–24.

2. *Матяш И. В., Брик А. Б., Галий С. А., Зациха Б. В., Дерский Л. С., Лариков А. Л.* ЭПР радикала CH_3 в кварце ртутных месторождений Закарпатья // Геохимия, 1983. № 6, С. 916–919.

3. *Зайцева В. Н.* Металлогения Закарпатья // Мин. сборник, 2009. № 59. Вып. 1. С. 20–30.

4. *Ikeya M.* New applications of electron spin resonance: Dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Scientific, 1993. 429 p.

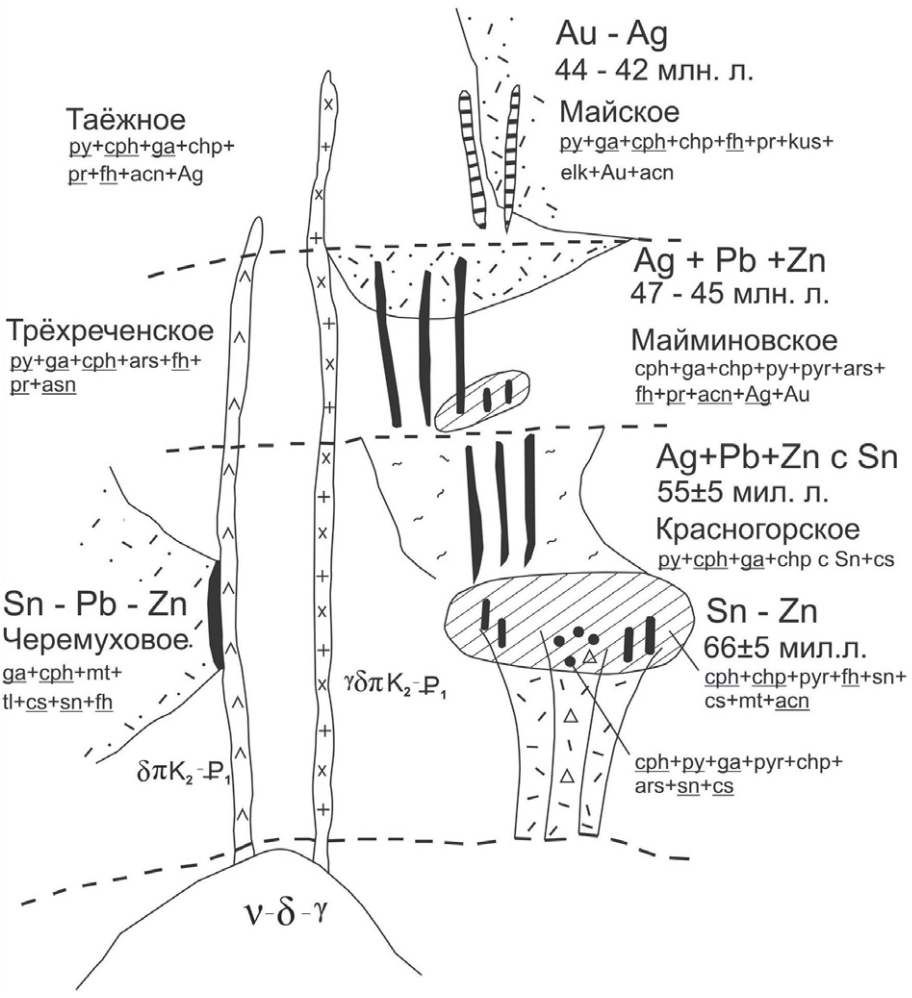
Модель ярусного строения Арцевской рудоносной структуры (Приморье)

Л. И. Рогулина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, *rogulina@mail.ru*

Одной из основных задач, стоящих перед исследователями металлогении Востока России, является выявление закономерностей размещения уникальных рудных районов и создание геолого-генетических моделей их формирования. Дальнегорский рудный район, расположенный в постаккреционном вулканогенном поясе Приморья, является одним из таковых. Минерагения его характеризуется: скарновыми Ag-Pb-Zn и боросиликатным; жильными – Sn-Pb-Zn, Ag-Pb-Zn, Au-Ag с полиметаллами типами оруденения.

Целью проведённых исследований является установление элементов конвергентности жильных Ag-Pb-Zn объектов Арцевской рудоносной структуры, расположенной в восточной части Дальнегорской вулкано-тектонической депрессии. Рудоносная площадь приурочена к Лидовскому горсту и расположена в зоне сочленения двух крупных тектонических структур: субмеридионального Мономаховского сдвига и СЗ Смысловской ослабленной зоны. На площади широко развиты разломы, отражающие структурный рисунок зоны пересечения тектони-



Модель ярусного строения Арцевской рудно-магматической структуры

ческих структур. В её пределах разведано 3 месторождения и 20 рудопроявлений. Детально исследовались минералого-геохимические особенности рудных объектов: эксплуатируемого Ag-Pb-Zn месторождения Майминовского и рудопроявления Трёхреченского, наиболее перспективного на Ag.

Впервые детально изучены Pb-Zn руды с Au-Ag минерализацией Майминовского месторождения и Трёхреченского рудопроявления – новых объектов Дальнегорского рудного района [1, 2]. Они характеризуются наличием нескольких рекуренцией главных рудообразующих минералов Pb, Zn, Fe и локальным развитием Ag-Sb-S, Ag-As-S, Ag-S, Au-Ag самородной минерализаций. Рудные тела на исследуемых объектах представлены тремя морфологическими разновидностями: кварцевыми жилами, метасоматическими зонами дробления и штокверками с сульфидной минерализацией. Установленная последовательность рудоотложения минеральных ассоциаций и минералов в них сопоставима. Примесь серебра в сульфидных минералах на исследуемых Pb-Zn жильных объектах связана преимущественно с микровключениями собственных серебряных минералов: фрейбергита, аргентотетраэдрита, пираргирита, прустита, акантита. На Трёхреченском, как и на Майминовском Pb-Zn месторождении, рудный процесс завершился отложением сульфоантимонитов серебра (пираргирит, прустит), развивающихся непосредственно за фрейбергитом, затем выделяются акантит и самородные Au-Ag сплавы. Серебряная минерализация отчётливо концентрируется в кварце и микротрещинах ранних сульфидных минералов, которые находятся в тесной пространственной близости с углеродистым веществом. Золото-серебряная минерализация Арцевской рудоносной структуры выявлена в наклонно залегающем вулканическом покрове (Трёхреченское) и в подстилающих терригенных породах (Майминовское). Смена минеральных ассоциаций на Майминовском и Трёхреченском рудных объектах подобна эпитермальным золото-серебряным месторождениям вулканогенного пояса Пацифики.

Конвергентность жильного оруденения Майминовского и Трёхреченского проявлена: в единстве структурной позиции; морфологическом типе рудных тел; временной последовательности минеральных парагенезисов и развитии поздней Ag-сульфосольной минеральной ассоциации с золотом.

Топоминералогический анализ Арцевской рудоносной площади: месторождений Черёмуховое, Майминовское, Красногорское, Трёхреченское, Майское и Таёжное; сопоставление возраста оруденения различных рудно-геохимический типов; геологических условий локализации позволило предположить следующую модель многоярусного строения рудно-магматической системы (см. рисунок).

Литература

1. *Рогулина Л. И., Свешникова О. Л., Воропаева Е. Н.* Благороднометальная минерализация полиметаллических руд Майминовского месторождения (Приморье) // Записки РМО. 2010. Часть 138. Выпуск 5. С. 29–40.

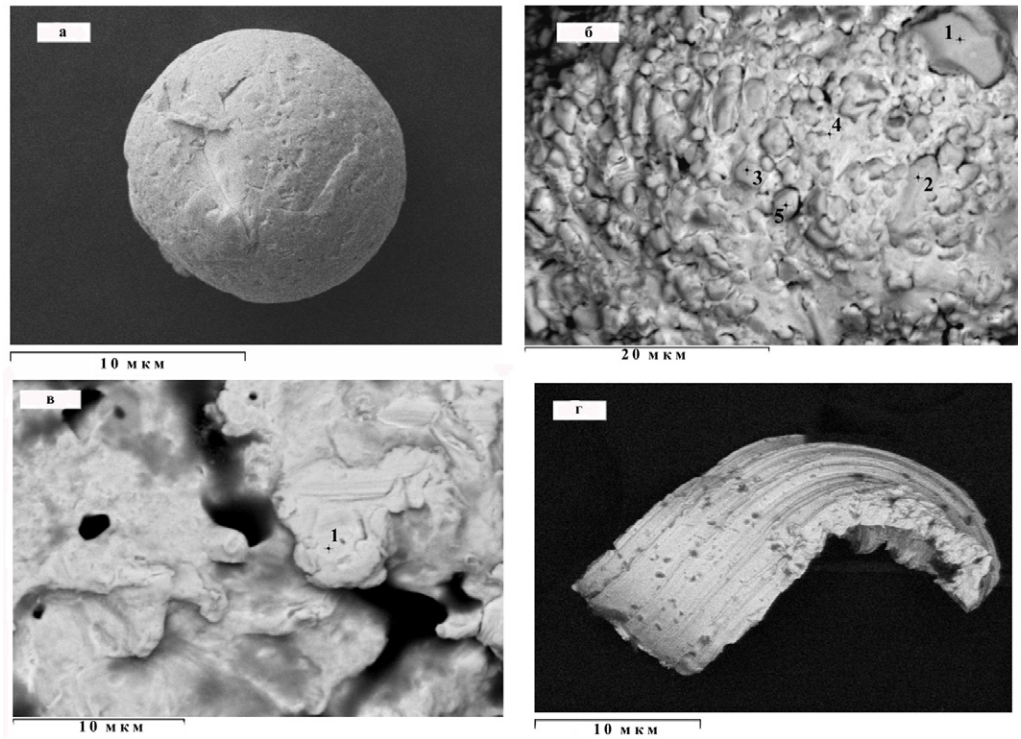
2. *Рогулина Л. И., Сафронов П. П., Воропаева Е. Н., Теребило В. И.* Минералогические особенности рудопроявления Трёхреченского – нового объекта Арцевской рудоносной структуры в Приморье // Разведка и охрана недр. 2013. № 6. С. 8–15.

Твердые растворы благородных металлов в аллювии Мокрушинской площади (Сихотэ-Алинь)

Е. В. Перевозникова, В. Т. Казаченко, С. Н. Лаврик, О. Е. Федорец

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток; *elenavalper@yandex.ru*

В шлиховых пробах ключей Мокрушинской площади Ольгинского рудного района (Таухинский террейн) обнаружены многочисленные частицы ¬ d” 0.07 мм желтого, красного или белого цвета металлического облика, состоящие из твердых растворов Au, Ag, Hg, Sb, Pb, Sn, Cu, Ni, Zn и Co (в разных комбинациях). Поверхность частиц местами покрыта пленками органики, гидроксидов Fe и силикатов. Частицы имеют облик чешуек, шаров или натечных образований. Нередко они представляют собой суспензии зерен в жидком металле (рис. 1) или продукты «высыхания» суспензий – бесформенные полиминеральные агрегаты из «слипшихся» зерен. Частицы сложены самородным Au, Cu_2Au_5, купроауридом и его богатой Ni (до 7.58 мас. %) и Zn (до 4.34 мас. %) разновидностью, юаньцзянитом, соединениями (Au,Ag)(Hg,Pb,Sb,Sn), $(Au,Ag)(Sb,Hg,Pb,Sn)_2$ и $(Au,Ag)_4Hg$, амальгамой $(Au,Ag)_2(Hg,Pb,Sb,Sn)_3$, юйянгитом $(Au,Ag)_3Hg$, твердыми растворами Pb и Hg, самородной Hg и другими минералами. Самородное Au представлено Au-Ag твердым раствором, Au без примесей и с примесями Cu, Pb, Hg или Co. В изученных частицах не встречаются вместе минералы Hg, Sn и Sb, с одной стороны, и Cu, Ni и Zn, с другой. Это обстоятельство, связанное с разными источниками металлов, позволяет разделить частицы на две группы. К первой группе относятся частицы простого минерального состава. Они сложе-



Морфологические особенности некоторых частиц. **а** – золотой ($Au_{0,75}Ag_{0,25}$) шарик; **б** – суспензия зерен юаньцзянита (см., например, 1–3) и $Au(Sb,Sn,Hg,Pb)_2$ (5) в самородной Hg (4); **в**: Au-Ag твердый раствор (частица натечного облика); **г** – чешуйка богатого Ni и Zn купроаурида (?)

ны самородным Au, «медистым Au», иногда очень богатым Ni и Zn, имеют форму чешуек, кристаллов или шариков эндогенной природы или натечных образований экзогенного происхождения. Частицы второй группы состоят из самородных Au, Hg и Sn и соединений Au, Ag, Hg, Sn, Pb, Co и Sb и представлены экзогенными натечными образованиями, «высохшими суспензиями», суспензиями мельчайших зерен в самородной Hg или эндогенными чешуйками ртутистого Au. Экзогенные частицы являются подпочвенными образованиями бортов долин ключей. В восстановлении металлов активное участие принимали растворенные в грунтовых водах органические соединения почвенно-растительного слоя. Образованию экзогенных частиц первой группы предшествовало экстрагирование Au и Ag из залегающих под почвой продуктов экзогенного разрушения золотоносных пород. Переотложение происходило вследствие последующего окисления и распада металлсодержащих комплексов. Образование экзогенных частиц второй группы связано с амальгамированием восстановленных металлов непосредственно в подпочвенных продуктах разрушения золотоносных пород. Источниками благородных металлов в аллювии, судя по морфологии и химическому составу частиц, являлись магматические и гидротермальные образования палеоценовой эксплозивной структуры (флогопит-оливиновые породы, лампрофиры, флюидолиты, продукты эксплозивных выбросов и Au-Sb-Hg проявления) и триасовые контактово-метаморфизованные металлоносные осадки (марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды) Мокрушинской площади, обогащенные Au, Ag, Pt и Pd и содержащие минералы этих металлов [1,2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-05-31484) и Президиума ДВО РАН (проект № 14-III-B-08-184).

Литература

1. *Казаченко В. Т., Мирошниченко Н. В., Перевозникова Е. В., Карабцов А. А.* Приморье – новый перспективный регион России с золото-палладий-платиновым оруденением нетрадиционного типа // ДАН. 2009. Т. 425. № 5. С. 651–655.

2. *Казаченко В. Т., Лаврик С. Н., Перевозникова Е. В., Кононов В. В., Сафронов П. П.* Первая находка флогопит-оливиновых пород (лампроитов) в Таухинском террейне Сихотэ-Алиня // ДАН. 2012. Т. 445. №. 3. С. 303–307.

Карбонатиты и магматические скарны района Дальнегорска на Сихотэ-Алине

В. А. Попов
ИМин УрО РАН, Миасс; *popov@mineralogy.ru*

Магматизм и гидротермальное минералообразование Дальнегорского района широко освещены в геологических литературных источниках [1–3] Знаменитые тетюхинские (дальнегорские) скарны традиционно рассматриваются как высокотемпературные метасоматиты. Некоторые тетюхинские скарны рассмотрены как тела, образовавшиеся в полостях [2]. За прошедшие 35 лет петрологические представления о скарнах и постоянно им сопутствующих карбонатитах существенно не изменились. Между тем, жидкости, имеющиеся, возникающие и постоянно изменяющиеся в земной коре или мантии при разных температурах и давлениях (магмы, флюиды, гидротермы, рассолы, нефти), весьма разнообразны по составу. Смесимость их (образование растворов) практически неограниченная, учитывая возможные физико-химические параметры.

Если признать, что скарновая минеральная формация может быть представлена фациями метасоматическими и фациями заполнения полостей, то среди последних обнаружатся магматогенные и флюидогенные (в том числе гидротермальные) образования. Соответственно геологической логике, все магматические породы могут иметь крупно-гигантозернистую пегматитовую фацию. И тогда камерный крупно-гигантозернистый магматический скарн можно называть «скарн-пегматитом».

Скарновые парагенезисы могут слагать не только скарн-пегматиты, но и дайковые тела. Так, в юго-западном борту карьера на правом берегу речки Рудной видна дайка тёмной мелко-среднезернистой породы, секущей гигантское полосчатое скарновое тело (рис. 1). Дайка сложена преимущественно аксинитом (рис. 2) с небольшим количеством граната, эпидота, кварца, кальцита, калишпата и графита. Акцессорными минералами являются циркон и титанит. Между всеми минералами установлены индукционные поверхности одновременного роста, что позволяет говорить об эвтектической кристаллизации минерального агрегата. Микрозондовым анализом выявлены некоторые химические особенности минералов, которые видны в эмпирических формулах, рассчитанных по катионному методу.

Аксинит представлен почти изометричными слабо уплощёнными зёрнами розовато-коричневого цвета величиной 0.5–5.0 мм. В шлифах видна зональность и секториальность оптических свойств, но микрозондовые определения большой разницы в составе не обнаружили и минерал можно отнести к манганаксиниту: $Ca_3(Mn_{1.25}Fe_{0.75})_2Al_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$. Зёрна аксинита содержат включения граната, эпидота и графита.

Гранат всегда резко зонален и по составу относится к гроссуляру с разной железистостью: от $Ca_3Al_{1.7}Fe_{0.2}Mn_{0.08}Ti_{0.02}Si_3O_{12}$ до $Ca_3Al_{1.1}Fe_{0.8}Mn_{0.05}Ti_{0.05}Si_3O_{12}$. Кристаллики имеют жёлтый цвет, мелкие (до 1 мм), объёмно по форме близки к ромбододекаэдру, индукционные поверхности походят на плоские блюдца, поэтому диагностируются с трудом. Гранат в дайке распределён неоднородно, образует «струи» или скопления, слабо заметные на фоне преобладающего аксинита.

Эпидот представлен весьма мелкими выделениями, включёнными в аксинит. По химическому составу он соответствует изоморфному ряду клиноцоизит-эпидот. Местами эпидот находится в мел-

Рис. 1. Секущая «аксинитовая дайка» (показана стрелкой) среди сложных полосчатых скарнов в карьере рудника «Бор»

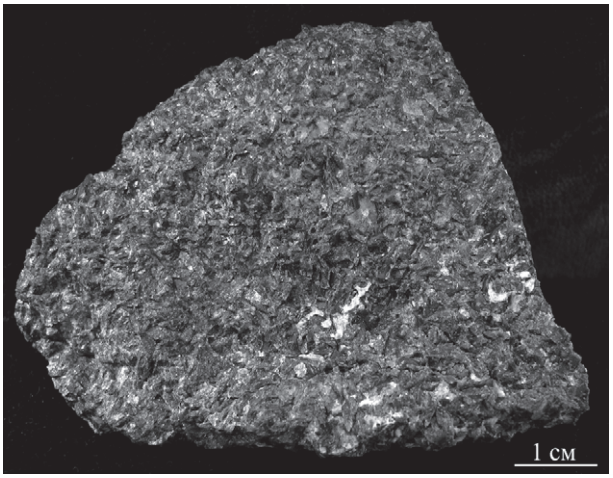


Рис. 2. Аксинитовая порода (скарн) среднезернистой структуры

ких миаролках и в них он содержит редкие земли: $(Ca_{1.35}Ce_{0.32}La_{0.14}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Mg_{0.05})_2(Al_{2.45}Fe_{0.55})_3Si_3O_{12}(OH)$.

Включения титанита весьма мелкие и редкие, по составу он имеет повышенные количества алюминия: $CaTi_{0.77}Al_{0.23}SiO_5$. В цирконе обнаружен в виде примеси только гафний (HfO 0.46 мас. %). Кальцит содержит 1.81 мас. % MnO. В калишпате не обнаружен натрий, но есть 0.27 мас. % FeO. В аншлифе найдено одно зерно пирита, и в нём оказалось 3.41 мас. % As. В двух точках кристаллов граната установлено около 0.3 мас. % V_2O_5.

Графитовые частички и скопления развиты во всех минералах горной породы однородно, нет их приуроченности к трещинам. Графиту обязан тёмный, почти чёрный, цвет минерального агрегата.

Формально по минеральному составу охарактеризованная горная порода соответствует аксинитовому скарну. Она имеет магматический генезис. Номенклатуры магматических скарнов пока нет.

Часть рудных тел Дальнегорских месторождений сложены сульфидно-карбонатными агрегатами, образующими диссипативные текстуры. Такие текстуры известны только в системах с магматической кристаллизацией. Следовательно, можно полагать, что в сложении рудных тел частично участвовали карбонатиты (сульфидно-карбонатитовые системы).

Для Дальнегорских месторождений представления о карбонатитах и магматических скарнах звучат непривычно. Ещё более непривычно звучат карбонатит-пегматиты и скарн-пегматиты. Однако морфологические признаки минеральных тел (контакты, геометрический отбор, гравитационные явления, диссипативные текстуры, парагенезисы и другие) заставляют реинтерпретировать известные модели минералообразования для части тел.

Автор благодарен В. А. Пахомовой за образцы из «аксинитовой дайки» в карьере рудника «Бор» и И. А. Блинову за помощь в аналитических исследованиях.

Литература

1. *Карась О. А., Пахомова В. А.* Флюидный режим формирования Дальнегорского известково-скарнового месторождения бора (Приморский край) // Записки РМО, № 6, 2012. С. 18–28.

2. *Радкевич Е. А., Лобанова Г. М., Томсон И. Н.* и др. Геология свинцово-цинковых месторождений Приморья / Труды ИГЕМ, в. 34, 1960. 328 с.

3. *Попова В. И., Попов В. А.* О скарнах выполнения полостей / Магматизм и метаморфизм ультраосновных и щелочных пород Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978. С. 125–138.

Стадийность и особенности минералогии Пакрутского золоторудного месторождения (Центральный Таджикистан)

А. Р. Файзиев[1], Н. Ф. Набиев[2]

[1]Институт ГСС и С АН РТ, Душанбе; *faiziev38@mail.ru*
[2]ТНУ, Душанбе; *nabiev-79@inbox.ru*

Месторождение Пакрут относится к кварц-золото-малосульфидной формации и представлено линейно-вытянутыми линзовидными телами и минерализованными зонами метасоматитов, локализованных в измененных хлорит-серицит-кварцевых сланцах ордовика.

Месторождение сформировалось в 4 стадии: I – стадия предрудных кварц-альбит-карбонатных метасоматитов; II – непродуктивная кварц-пирит-арсенопиритовая; III – ранняя продуктивная кварц-золото-карбонатно-сульфидная; IV – поздняя продуктивная кварц-карбонат-барит-блеклорудная с Au и Ag.

Предрудная стадия развита в зонах крутопадающих разрывных нарушений преимущественно субширотного направления. Проникающие по этим ослабленным зонам высокотемпературные гидротермальные растворы подвергли вмещающие хлорит-серицит-кварцевые сланцы интенсивным метасоматическим изменениям, выраженным в их окварцевании, альбитизации, карбонатизации, гематитизации и пиритизации. Кварц (I генерация) представлен жилами и прожилками. Альбит встречается в виде изометрических зёрен. Содержание его в метасоматитах колеблется от 15 до 80 % объема породы. Карбонат (I генерация) по составу соответствует сидериту и анкериту. Гематит встречается в виде тонких прожилков и мелких чешуек. Пирит (I генерация) находится в виде изометрических зерен и кубических кристаллов. Кроме того, в продуктах первой стадии обнаружены апатит, ильменит, рутил и лейкоксен.

Проявлению второй стадии предшествовали интенсивные тектонические подвижки, которые привели к образованию разрывов и трещин. Минерализация начинается с образования кварца II, с которым тесно связана пирит-арсенопиритовая минерализация (пирит II, арсенопирит I). Первый

минерал находится в виде рассеянной вкрапленности и кубических кристаллов, а второй – удлиненных агрегатов. Отличительной особенностью пирита II и арсенопирита I является обеднённость их элементами примесями, в том числе и Au. Следовательно, минерализация второй стадии не перспективна на золото.

Основное количество золота связано с проявлением третьей, ранней продуктивной стадии, проявлению которой предшествовали перерыв в минерализации и интенсивные тектонические подвижки. Кристаллизация минералов этой стадии также начинается с выпадением из растворов кварца (III генерация), содержащего гематит, карбонат, пирит, арсенопирит, халькопирит, галенит и сфалерит. Характерной особенностью этого кварца является повышенное содержание в нём Au (до 6 г/т). Карбонат ранней продуктивной стадии локализуется как в кварцевых жилах, так и образует практически мономинеральные прожилки, гнёзда и вкрапления. По составу он относится к железистому доломиту (I генерация), где содержание окиси железа в среднем равно 6.16 %. Гематит (II генерация) совместно с кварцем III и доломитом I образует сложные кварц-карбонатно-гематитовые и карбонатно-гематитовые жилы и прожилки с содержанием минерала до 60–70 % от общего их объёма. Пирит (III) и арсенопирит (II) этой стадии находятся в тесной парагенетической ассоциации, образуя тонкую сеть маломощных прожилков, вкрапленность и гнёзда. Такие прожилки заполняют даже трещинки в крупнокристаллических агрегатах пирита и арсенопирита более ранних генераций. В зонах развития продуктов третьей стадии иногда встречается графит, в котором обнаружены тончайшие выделения самородных Au, Fe, Al и Zn. Следует отметить, что пирит III, в отличие от более ранних генераций этого минерала, наряду с кубическими образует также кубооктаэдрические и пентагондодекаэдрические кристаллы. Пирит III и арсенопирит II являются концентраторами золота. В первом минерале содержание золота равно в среднем 44, а в арсенопирите 14 г/т. Из других примесей в арсенопирите в повышенных количествах содержатся Ni (200г/т) и Co (108 г/т), а в пирите – 142 и 70 г/т соответственно. На пирит-арсенопиритовую ассоциацию накладывается полиметаллическая минерализация, состоящая из халькопирита II, сфалерита I и галенита I. Эти минералы больших скоплений не образуют.

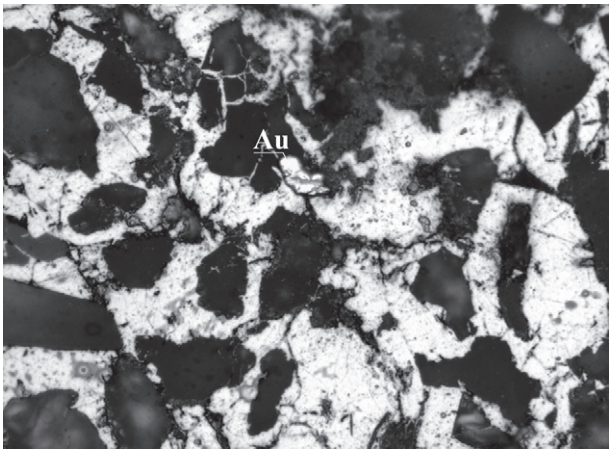
Отложение минералов заключительной позднепродуктивной стадии, которые локализуются в приповерхностных зонах месторождения, начинается выпадением шестоватого кварца IV, содержащего незначительное количество гематита III. Жилы и прожилки этого кварца секутся баритовыми жилами и прожилками, в тесной ассоциации с которым находится доломит II. Цвет доломита II бурый. По составу он более железистый, чем доломит I (содержание FeO в среднем равно 9.01 %). В продуктах этой стадии встречаются сульфиды (пирит IV, халькопирит III, галенит II, сфалерит II, антимонит), которые в основном находятся в кварцевых жилах, реже в барите. Если пирит, халькопирит, галенит и сфалерит образуют вкрапления, то антимонит встречается в виде маломощных мономинеральных прожилков и удлиненных кристаллов. Однако основными рудными минералами здесь являются сульфосоли. Это блёклая руда, буланжерит, бурнонит и фрейеслебенит. Эти минералы встречаются в виде игольчатых выделений, мелких табличек, тонких вкраплений, гнёзд и волосовидных просечек. В продуктах заключительной стадии, наряду с золотом, имеет место и серебряная минерализация в виде сульфосоли серебра-фрейслебенита.

Золото-серебряная минерализация в агрегатах серного колчедана среднеюрского возраста на территории Татарстана

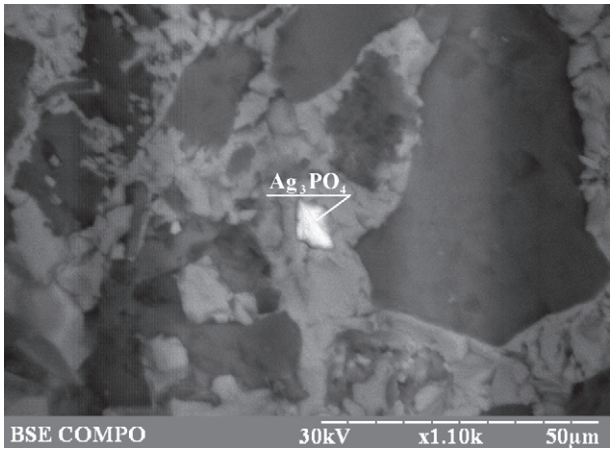
В. М. Николаева, Э. А. Королёв, А. И. Бахтин

Институт геологии и нефтегазовых технологий, КФУ, Казань; *Edik.Korolev@ksu.ru*

В отложениях среднеюрского возраста (предположительно J_2b) на территории Республики Татарстан встречаются небольшие по площади участки буквально насыщенные агрегатами серного колчедана. Локальный стратиформныйхарактер распространения подобных рудных полей, наличие внутри них минералогической зональности, а также подводящих каналов во вмещающих породах, позволяют рассматривать пиритовые скопления в качестве следов проявлений сипов, ранее разгружавшихся в придонной части Среднерусского палеоморя [1]. Учитывая участие в образованиисерноколчеданногооруденениясероводородных глубинных флюидов можно ожидать, что пиритовые агрегаты несут в себе различные акцессорные минералы, в том числе и благородные металлы.



а



б

Фото фрагмента аншлифа пиритовой конкреции с вкраплением золота (а) и электронномикроскопический снимок поверхности пиритового агрегата с вкраплением фосфата серебра Ag_3PO_4 (б)

Исследование аншлифов конкреций пирита с помощью оптической и электронной микроскопии позволило установить в них наличие золото-серебренной минерализации. Золото встречается в виде единичных обособлений размером до 15 мкм (рисунок, а). Его характерной формой выделения являются небольшие чешуйки и пластинки, развивающиеся по границам кварцевых зерен, заключенных в пиритовых агрегатах. Самородное золото встречается либо в конкрециях, которые полностью сложены крупными (0.5–2.0 мм) зернами пирита, либо в участках, претерпевших сильную перекристаллизацию. В агрегатах, сложенных микро-тонкозернистымииндивидами пирита, выделения золота не наблюдаются. Контакты золотинок с соседствующими пиритовыми зернами резкие,ровные, без следов взаимного проникновения минералов друг в друга.

Серебряная минерализация представлена фосфатными соединениями. Согласно данным микрозондовыхисследований минералы по своему составу соответствуютортофосфату серебра. Съемка в режиме композиционных контрастов показала, что минеральные выделения Ag_3PO_4 приурочены к перекристаллизованным участкам пиритовых конкреций (рисунок, б). Все серебросодержащие образования находятся внутри крупных кристаллов пиритов, совершенно не контактируя с включениями аллотигенныхзерен кварца и полевых шпатов.Характерными формами выделения ортофосфатов серебра являются обособленные кристаллы размером до 10 мкм, с развитыми гранями куба или октаэдра. Контакты между Ag_3PO_4 и пиритом преимущественно резкие, ровные.

Особенности взаимоотношения Au и Ag_3PO_4 с основными минералами пиритовых конкреций показывают, что образование золото-серебренной минерализации осуществлялось на стадияхперекристаллизациизерен пирита в агрегатах. По-видимому, в этот период все микроэлементы, не сформировавшие самостоятельные минеральные фазы, сбрасывались в поровые растворы самоочищающимися зернами пирита. При этом самородное золотосегрегировалосьна кварцевых зернах, образовывая пластинчатые и чешуйчатые микроагрегаты. Микрокристаллы ортофосфата серебра образовались в результате взаимодействия ионов серебра, привнесенных глубинными флюидами, с фосфатионами, продуцируемыми микроорганизмами, создававшимибиохемогенныеобособления серного колчедана. Не исключено, что кристаллы Ag_3PO_4 стали формироваться, когда ещё пиритовые агрегаты были сложены колломорфным пиритом. А процессы перекристаллизации в конкрециях лишь способствовали их укрупнению и появлению габитусных форм.

Литература

1. *Николаева В. М., Королев Э. А.* Аутигенная пиритовая минерализация в юрских отложениях Среднерусского моря как признак придонных просачиваний глубинных флюидов // Материалы XVI молодежной научной школы «Металлогения древних и современных океанов – 2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур». Миасс: ИМинУрО РАН, 2010. С. 279–282.

Элементы-примеси в пиритах центрального рудного поля (Кузнецкий Алатау)

И. А. Буряков
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

Центральное рудное поле расположено в западной части Кийской структурно-фациальной зоны Салаиро-Кузнецкой геосинклинальной системы вблизи северо-восточной ветви Кузнецко-Алтайского глубинного разлома [2]. Рудное поле относится к кварцево-жильному типу золоторудных месторождений. Цель работы: по средствам изучения химического состава пирита, распределения элементов-примесей, выделить геохимические критерии рудоносности кварцево-сульфидных жил Центрального рудного поля, а также, выяснить и уточнить процессы и последовательность рудообразования рудного поля.

В основу данной работы легло изучение зерен пирита из жилы Тысячная, как в сплошном рудном столбе, так и в околорудных березитах. Материалом

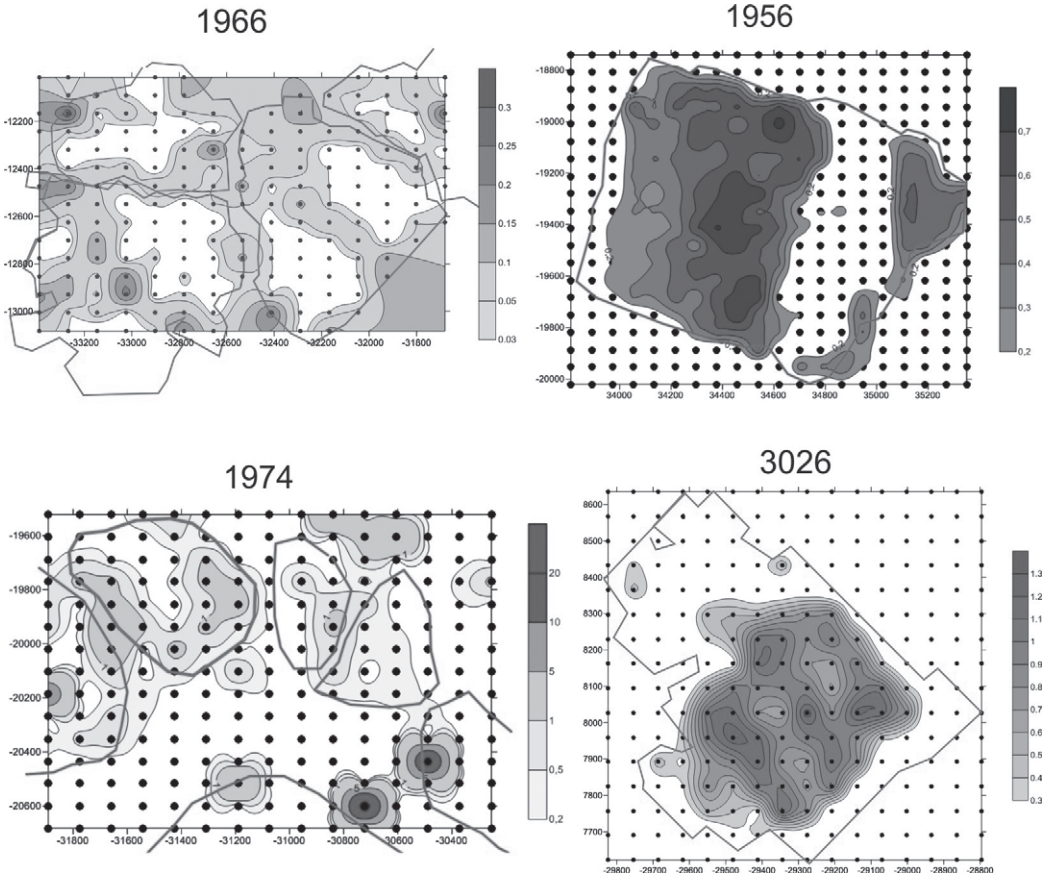


Рис. 2. Распределение As в пирите: а) в кварцевой жиле; б) концентрация в березитах

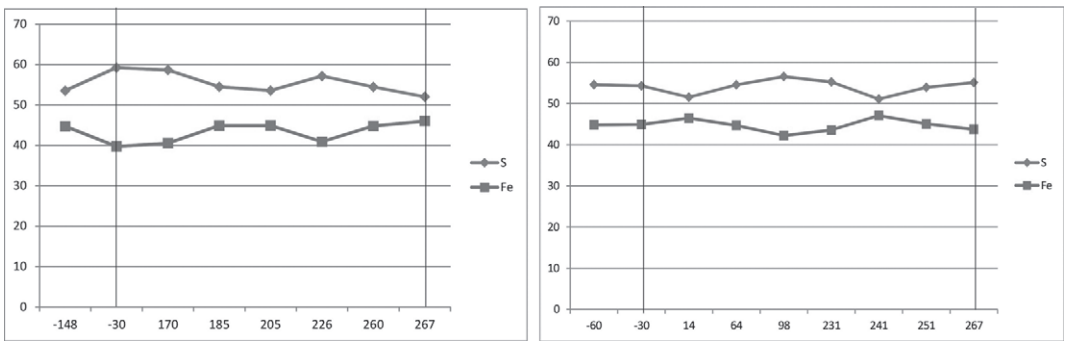


Рис. 1. Содержание Fe и S (%) в пирите по жиле Тысячная: а) распределение элементов в жиле; б) содержание в березитах

для исследований послужили 21 шлиф-аншлиф и 15 шлифов, отобранных с одного горизонта по простиранию всей жилы.

Изучение химического состава зерен пирита производилось при помощи Рентгено-флуоресцентного микроскопа XGT-7200. В результате исследования в каждом зерне получен количественный химический состав основных элементов и элементов-примесей. Среднее содержание Fe и S в пиритах составляет 40–47 % и 51–58 % соответственно. Кроме Fe и S в пиритах установлены следующие элементы-примеси: Co, Ni, Pb, As, Zn, Cu, реже встречаются Cs, Sm, Zr, Sn, Cl, Mn и другие. На рис. 1 видно, что при повышении содержания Fe в рудном столбе, содержание Fe в березитах снижается, и наоборот. На отметке 30 метров в жиле содержание Fe достигает своего минимума 39.7 %, а в березите содержание равняется 44.8 %.

Та же картина наблюдается и по элементам-примесям в пирите. Повышение содержания As, Co, Ni, Zn, Pb в рудном столбе, при понижении содержания этих же элементов в березитах. Также в ходе работы на микроскопе было установлено распределение элементов-примесей внутри зерен пирита (рис. 2). Отчетливо видно, что в кварцевой жиле элементы распределены по границам зерен, по трещинам и совсем отсутствует в центральной части зерна (рис. 2, а), в свою очередь в березитах обратная картина.

Вывод: 1) в зернах пирита жилы Тысячной в ходе изучения химического состава установлены следующие элементы-примеси: As, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Sm, Cs, Sn, Cl, Mn и другие; 2) формирование золотоносных кварцевых жил происходило с интенсивным привносом Cu, Zn, Pb, As, Co, Fe и в тоже время выносом их из околорудных березитов; 3) кварцево-сульфидные жилы образовались в результате всасывания флюидов из ослабленных зон в полости, в результате резкого раскрытия трещины растворы устремляются в нее из всего окружающего пространства, что доказывает приуроченность элементов-примесей к границам зерен пирита в жиле. Следовательно, наличие выше перечисленных элементов-примесей, их распределение в зернах пирита, возможно считать геохимическим критерием золотоносности кварцевых жил Центрального рудного поля.

Литература

1. *Баженов В. И.* О проявлении горизонтальной зональности оруденения в центральном рудном поле, Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ] / Томский политехнический институт (ТПИ). Изд-во Томского ун-та, 1971. Т. 177. Геология. С. 3–9.

2. *Ворошилов В. Г.* Механизм формирования аномальных структур геохимических полей гидротермальных месторождений золота, Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ] / Томский политехнический университет (ТПУ). 2005. Т. 308. № 2. С. 31–36.

3. *Ворошилов В. Г.* Эндогенная зональность гидротермальных образований Центрального рудного поля «Кузнецкий Алатау), диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, Томск, 1987 г.

Минералогия и механизм образования благородного опала месторождения Радужное (Дальний Восток России)

В. Б. Тишкина, В. А. Пахомова, С. Ю. Буравлева, Д. Г. Федосеев

ДВГИ ДВО РАН, Владивосток; *vtishkina@gmail.com*

Благородные опалы, которые прежде считались твердыми гидрогелями, а теперь часто интерпретируются как «надмолекулярные (фотонные) кристаллы», исследуются особенно интенсивно в последние годы в связи с применением, в числе других минералоидов, при разработке принципиальных основ создания композитных материалов для микроэлектроники и информационных технологий [1].

В работе обсуждаются проблемы происхождения и механизм образования благородного опала месторождения Радужное, которое входит в состав Алчанского агатоносного района, выделенного по результатам поисковых работ в 1983 г. Границы района определяются площадью развития вулканитов андезито-базальтовой формации маастрихтского возраста. Вмещающие опаловую минерализацию породы северянской свиты представляют собой брекчиевидные роговообманковые и плагиоклаз-роговообманковые андезиты серого, коричневато- и зеленовато-серого цвета порфировой структуры, (структура основной массы микрозернистая), массивной или брекчиевидной текстуры. Порфировые выделения составляют 15–30 % и представлены плагиоклазом (до 10 %), роговой обманкой (5–15 %), пироксеном (2–3 %). Основная масса сложена микролитами плагиоклаза, с примесью темноцветных

и рудных минералов, промежутки между которыми выполнены стеклом или продуктами его разложения. Обломочная текстура пород обусловила наличие в них многочисленных пустот, благоприятных для локализации опала, в том числе и благородного [2]. Благородный опал, по нашим представлениям, является продуктом постмагматической гидротермальной деятельности. Метасоматоз андезитов северянской свиты, вмещающих опал-агатовую минерализацию, обусловлен высокой интенсивностью поствулканических низкотемпературных преобразований и отражает регрессивный этап пропилитизации. Метасоматические растворы проявили максимум кислотности в температурном интервале 250–200 °С, что вызвало разложение алюмосиликатной матрицы вмещающих андезитов с одновременным выносом кремнезема.

Зоны метасоматитов, благоприятные для отложения опала, имеют устойчивую минеральную ассоциацию: монтмориллонит, каолинит, глауконит, гидрослюда, опал, халцедон, ± цеолиты, карбонаты, хлорит. Выявлены различия механизмов при формировании опаловых прожилков двумя способами заполнения пространства жил: 1) в виде существенно кремниевого флюида (жилы выполнения) и 2) метасоматическим способом (жилы и зоны замещения). На основании анализа минеральных включений, которые представляют собой минеральные фазы высококремнистого магнетита, содержащего Ni и Co, показано, что регрессивный этап пропилитизации сопровождался разложением алюмосиликатной матрицы минералов вмещающих андезитов с одновременным выносом кремнезема.

Исследованы формы выделения благородного опала, физические и оптические свойства, установлены геммологические характеристики опалов месторождения по международной шкале. Особое внимание уделено сопоставлению химического и элементного состава обсуждаемых опалов и образцов зарубежных месторождений, определены редко встречающиеся в опалах элементы: V (до $8.5 \cdot 10^{-3}$ масс. %), Rb (до $2.24 \cdot 10^{-3}$ масс. %), Sr (до $4.09 \cdot 10^{-2}$ масс. %), Zr (до $9.73 \cdot 10^{-2}$ масс. %), Mg (до 1.42 масс. % MgO).

Впервые исследована природа фоновой окраски опалов (обыкновенных и фона благородных) и определена группа «ответственных» элементов-примесей: Fe, Mn, Ti и Ni, для которых установлена общая прямая зависимость содержаний и интенсивности окраски.

По результатам согласования данных изучения ИК-спектров поглощения опалов месторождения, рентгено-фазоваго анализа и электронно-микроскопических исследований сделан вывод об отнесении опала месторождения Радужное к промежуточной группе между А- и КТ-опалами.

На основании детальных комплексных исследований благородных опалов месторождения и вмещающих опаловую минерализацию андезитов, с учетом анализа совокупности региональных и локальных геолого-генетических факторов (тектонических, вещественных, структурных, минералогических), обоснован принципиально возможный механизм образования благородного опала, предполагающий заполнение трещин в андезитах и их туфах коллоидным кремнеземом, зарождение которого из истинных растворов обусловлено метасоматическими процессами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 14-05-31032, ДВО РАН №№14-III-B-08-188, 14-III-B-08-189, 14-III-B-08-172.

Литература

1. *Голубев Е. А.* Микро- и наноструктуры твердого минерального рентгеноаморфного вещества. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. г.-м. н. Сыктывкар, 2010, 40 с.

2. *Тишкина В.* Генезис благородного опала (месторождение Радужное, Приморский край России). LAP LAMBERT Academic Publishing. ISBN: 978-3-8443-5573-4. Saarbrucken 2011. 134 с.

Гриналит в рудах Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал)

С. А. Онищенко

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

Парнокское железо-марганцевое месторождение гидротермально-осадочного генезиса приурочено к терригенно-карбонатным отложениям качамылькской серии средне-позднеордовикского возраста. Рудные залежи состоят из переслаивающихся между собой линзовидных пластов марганцевых и железных руд мощностью 0.1–6 м [4].

Марганцевые руды сложены родохрозитом, манганокальцитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом, родонитом, парсеттенситом, кариопилитом, бементитом, Mn хлоритом, спессартином и другими минералами; особую разновидность составляют оксидно-силикатно-карбонатные руды, в составе которых наряду с родохрозитом в значительном ко-

личестве присутствуют пирохроит и гаусманит, а основной силикат представлен гагеитом.

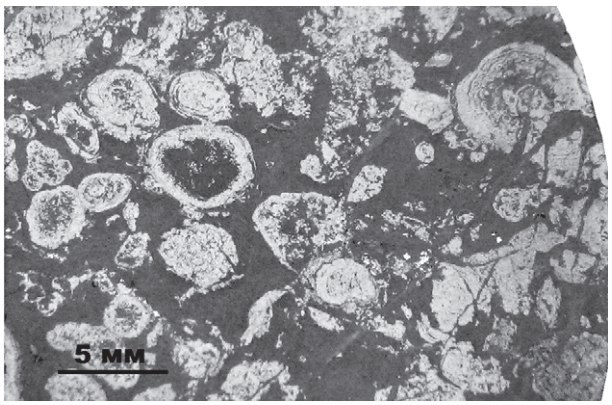
Железные руды (Fe 20–75 %) сложены преимущественно магнетитом, в подчиненном количестве присутствуют гриналит, стильпномелан, сидерит и кальцит, в отдельных участках развиты ильваит, ферробементит (железистый аналог бементита), миннесотаит (железистый аналог талька), а также шамозит. Постоянной примесью являются углеродистое вещество и сульфиды [1].

Магнетит в рудах образует сплошные микротонкокристаллические агрегаты с преобладающим размером зерен 0.02–0.05 мм. В рудной массе отмечаются мелкие участки карбонатно-силикатного состава, в которых магнетит присутствует в виде идиоморфных кристаллов изометричной либо пластинчатой, призматической, веретенообразной и копьевидной формы размером до 0.3–0.4 мм. Отмечается также концентрически-зональное или ритмично-полосчатое строение магнетитовых агрегатов, определяющих текстуру оолитовых и колломорфно-полосчатых руд (рисунок).

Гриналит, характерный минерал слабо метаморфизованных железорудных формаций, широко распространен в магнетитовых рудах Парнокского месторождения, его содержание обычно составляет 2–10 %, иногда 20–30 %, а в рудах Верхнепачвожского участка достигает 50 %.

Гриналит образует крипто- и микрочешуйчатых агрегаты, имеющие пятнистое или неяснополосчатое распределение в массе руды. Для гриналита очень характерна неоднородность его выделений, имеющих комковатое, сгустковое или глобулярное сложение. Отдельные сгустки имеют криптозернистую структуру, в более раскристаллизованных участках проявляется чешуйчатое строение минерала.

Гриналит имеет зеленый цвет, придающий черным магнетитовым рудам зеленоватый оттенок. В шлифе цвет гриналита изменяется от грязного буро-зеленого в криптозернистых агрегатах до желтовато-зеленого и зеленого в участках мелкочешуйчатого строения; чешуйки его отчетливо плеохроируют, погасание относительно спайности прямое.



Оолиты магнетита в стильпномелан-гриналитовом агрегате. Обр. ПВ-38-273.3

Показатель преломления минерала изменяется в небольших пределах: Ng = 1.676–1.680.

С магнетитом и стильпномеланом гриналит образует сфероидальные образования, почки и оолиты (рисунок). Оолитовые стяжения размером от 1 до 15 мм имеют округлую или овальную форму, концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием оболочек магнетитового и гриналитового состава толщиной 0.1–1 мм. Оолиты сцементированы стильпномелан-гриналитовым агрегатом. В бедных рудах, вскрытых скв. ПВ-101, слойки криптозернистых агрегатов гриналита ритмично переслаиваются с магнетитовыми, а водорослевые желваки, распространенные в данном разрезе, сложены гриналитом и шамозитом.

Колломорфно-метаколлоидные текстуры, характерные для скоплений гриналита, иногда напоминающие онколиты, являются, вероятно, результатом диагенетического преобразования рудного первично гелеобразного осадка.

По составу гриналит является гидросиликатом железа (таблица), содержит также MnO (до 3.3 мас. %), MgO (до 1.6 мас. %) и Al_2O_3 (от 0.4 до 1.5 мас. %). Наличие CaO, отмеченное в химическом анализе 2, обусловлено примесью кальцита; по данным микрозондового анализа этого же образца гриналит содержит только 0.06 мас. % CaO.

Следует отметить, что как в железных, так и в марганцевых рудах Парнокского месторождения присутствует по два гидросиликата близкого состава. В магнетитовых рудах помимо гриналита встречается ферробементит $Fe_7(Si_6O_{15})(OH)_8$, а в марганцевых рудах наряду с кариопилитом распространен бементит $Mn_7(Si_6O_{15})(OH)_8$. Минералы ряда бементит-ферробементит, в отличие от минералов ряда кариопилит-гриналит, образуют ясночешуйчатые агрегаты, бледнее окрашены, а на порошкограммах для них характерен дублет около 3.6 Å [3].

Состав гриналита, как и его Mn аналога – кариопилита, значительно отличается от стехиометрического. Относительно теоретической формулы $\mathbf{Fe_3(Si_2O_5)(OH)_4}$ в составе гриналита отмечается некоторый избыток тетраэдрических и дефицит октаэдрических катионов [5, 2] и гриналит Парнокского месторождения не является, в этом отношении, исключением. В приведенных анализах (таблица) атомное отношение (Fe+Mn+Mg): (Si+Al) в первом анализе составляет 1.41, что приближается к требуемой из стехиометрии величине 1.5, а в двух остальных составляет, соответственно, 1.26 и 1.25. Мы располагаем еще тремя микрозондовыми анализами гриналита: обр. ПВ-38-267.2, ПВ-93-231.45 и ПВ-93-235.8, состав которых, соответственно, (мас. %): SiO_2 — 32.51, 37.40 и 33.08, Al_2O_3 — 1.07, 0.88 и 0.39, FeO — 49.85, 55.55 и 49.11, MnO — 0.26, 0.76 и 0.38, MgO — 0.40, 0.27 и 0.44, а отношение (Fe+Mn+Mg): (Si+Al) составляет 1.26, 1.24 и 1.25.

Химический состав минералов железных руд Парнокского месторождения (мас. %)

Компонент	Гриналит			Стильпномелан			Ферробементит	Миннесотаит	Шамозит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	32.12	33.80	36.10	42.08	44.45	42.86	36.26	49.95	30.23
TiO_2	0.07	0.06	–	0.39	0.04	0.08	0.03	0.03	–
Al_2O_3	0.63	1.54	0.45	4.77	5.69	4.42	0.38	0.20	12.22
FeO	55.29	47.64	52.04	26.72	38.97	42.61	47.27	44.31	32.05
MnO	0.09	3.30	2.19	4.57	0.35	0.17	5.60	0.14	2.52
MgO	0.00	1,60	0.24	3.29	0.96	0.23	0.10	0.17	12.11
CaO	0.00	1.70	0.02	0.04	0.05	0.51	0.00	0.01	0.47
Na_2O	0.00	0.13	–	0.73	0.26	0.50	0.09	–	–
K_2O	0.08	0.09	–	3.83	2.29	1.50	0.05	0.15	–
H_2O^+	–	7.97	–	–	–	–	7.77	–	–
Сумма	88.28	98.85	91.04	86.42	94.41	92.88	97.56	94.96	89.60

Примечания. 1 – обр. ПВ-38-273.3, 2 – обр. ПВ-72-308.5, в сумму входит 1.02 CO_2, 3 – обр. 37/6, 4 – обр. ПВ-73-355, 5 – обр. ПВ-40-420.7, в сумму входит 1.35 BaO, 6 – обр. 38/18, 7 – обр. ПВ-10А-60.9, в сумму входит 0.01 F, 8 – обр. 39/51, 9 – обр. 101/32. Анализ 2 и 7 – химический, остальные микрозондовые. Прочерк – отсутствие данных. Анализы 1–3 и 5–8 – по [1].

Таким образом, в большей части образцов отношение октаэдрических катионов к тетраэдрическим (если считать весь Al как Al^{IV}) составляет 1.25, т. е. **5:4**. Расчет состава гриналита по анализу 2 (таблица), для которого есть прямое определение H_2O^+ (7.97 мас. %), на эмпирическую формулу $\mathbf{Fe_5Si_4O_{10}(OH)_6}$ (расчет по 16 атомам кислорода) дает вполне удовлетворительные результаты: $(Fe_{4.49}Mn_{0.32}Mg_{0.27})_{5.08}(Si_{3.81}Al_{0.21})_{4.02}O_{10.00}(OH)_{6.00}$.

На дифрактограмме для гриналита характерны интенсивные пики (обр. ПВ-72-308.5), Å: 7.18, 3.59, 2.79, 2.60, 2.20, 1.61, 1.59, соответствующие эталонным [5, 2].

Литература

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

2. Минералы. Справочник. Том IV, выпуск 1. М. Наука. 1992. 599 с.

3. *Онищенко С. А., Белова О. С.* Минералы ряда бементит-ферробементит в рудах Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: Материалы минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 297–301.

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

5. Guggenheim S., Bailey S. W., Eggleton R. A., Wilkes P. Structural aspects of greenalite and related minerals // Canad. Miner. 1982. Vol. 20, pt. 1. P. 1–18.

Карбонаты в околорудных метасоматитах юго-восточной части Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал)

М. Е. Притчин, Е. И. Сорока, Е. Ю. Кисин, О. Л. Галахова, С. П. Главатских

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *pritchin@igg.uran.ru; soroka@igg.uran.ru*

Массивные колчеданные и медно-цинковые руды Сафьяновского месторождения, расположенного в 100 км от г. Екатеринбурга, локализованы в измененных вулканитах кислого-среднего состава, и отрабатываются карьером. Метасоматический ореол месторождения имеет субмеридиональное простирание, крутое падание на запад и четко выраженную генерализованную зональность [1, 2]. Его длина более 1 км, мощность по латерали более 200 м, по вертикали 500 м. В центральной части ореола развиты пирит-халькопирит-хлорит-кварцевые метасоматиты. На контакте с массивными пирит-халькопиритовыми рудами находятся существенно кварцевыеметасоматиты с глинозёмистой алунит-каолинит-серицит-пирит-кварцевой минеральной ассоциацией [7]. Далее от центра к периферии выделе-

ны зоны: хлорит-серицит-кварцевых, каолинит-карбонат-кварцевых и карбонат-гидросерицит-хлорит-кварцевых метасоматитов (карбонаты представлены магнезитом, доломитом, сидеритом, кальцитом). В надколчеданной части месторождения встречаются каолинит-анкерит-кварцевые метасоматиты [2]. На северном фланге месторождения карбонатно-хлоритовые (доломитсодержащие) метасоматиты ассоциируют с медно-цинковыми вкрапленными рудами, а кварц-хлоритовые - с медными штокверковыми [8]. Установлено зональное распределение карбонатов в пределах этого ореола: по мере приближения к богатым медным рудам доломит сменяется магнезитом (брейнеритом), затем – пистомезитом и сидероплезитом [8].

Карбонатная минерализация околорудных пород юго-восточного части месторождения представлена доломитом и магнезитом (брейнеритом). В результате исследований выявлено три типа карбонатной (брейнеритовой) минерализации. Первый тип представлен карбонатными вкрапленниками размером не более 0.5 мм, равномерно распределенными в основной массе вымещающей породы, которая состоит из кварца, железистого хлорита, гидрослюд, карбоната (магнезит-доломит). Вкрапленники имеют округлую форму с зазубренными краями, внутри содержат многочисленные включения кварца, каолинита (рис. 1). По мере увеличения размеров они полностью очищаются от включений. Вкрапленники состоят из тонкозернистого карбонатного агрегата железистого магнезита (брейнерита), который образует изоморфный ряд с сидеритом $MgCO_3$ –$FeCO_3$. Содержание железа колеблется от 12.5 до 20 ат. % (анализ выполнен в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) с ЭДС-спектрометром IncaEnergy 450, оператор С. П. Главатских).

Второй тип карбонатной минерализации представлен тонкими прожилками брейнерита, выполняющим микротрещины (рис. 2). Протяженность их достигает нескольких сантиметров, толщина не превышает 0.6 мм. В прожилках содержание Fe возрастает — от 5–6 ат. % на контакте с вмещающими породами и до 17–19 ат. % — в центре прожилка. Нередко центральная часть прожилков выполнена кварцем.

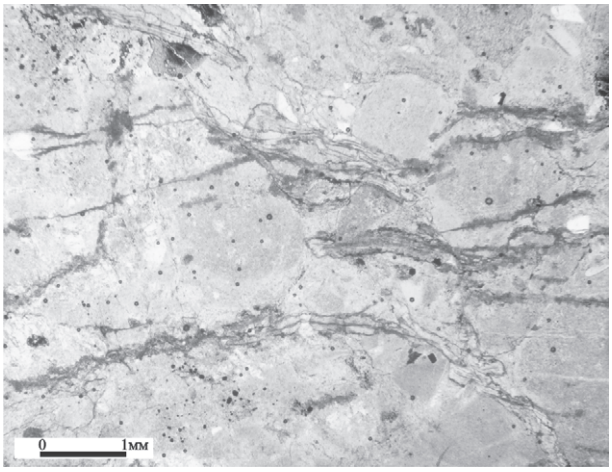


Рис. 2. Микрофотография тонких прожилков брейнерита

Третий тип карбонатной минерализации представлен доломит-магнезитовыми жилами, выполняющими трещины отрыва и скалывания. Мощность таких жил достигает первых сантиметров (рис. 3). Их основные пики хорошо проявлены на дифрактограмме: для магнезита — 2.754; 2.517; 2.111; 1.945; 1.708 Å; для доломита – 2.888; 2.194; 2.017; 1.805 (обр. 48/2а, Ю-В борт,горизонты 100-82 м, счёт от забоя). Определены параметры кристаллической решетки магнезита и доломита, которые несколько больше обычных: для магнезита – a=4.64 Å, c=15.08 Å, для доломита — a=4.81 Å, c=16.05 Å (анализ выполнен на дифрактометреXRD-7000 (Shimadzu) в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН, оператор О.Л. Галахова), что свидетельствует об изменчивости состава в результате изоморфных замещений Mg-Fe.

Доломит-магнезитовые жилы имеют отчетливое зональное строение. Вероятно, первоначально стенки трещин были инкрустированы кристаллами

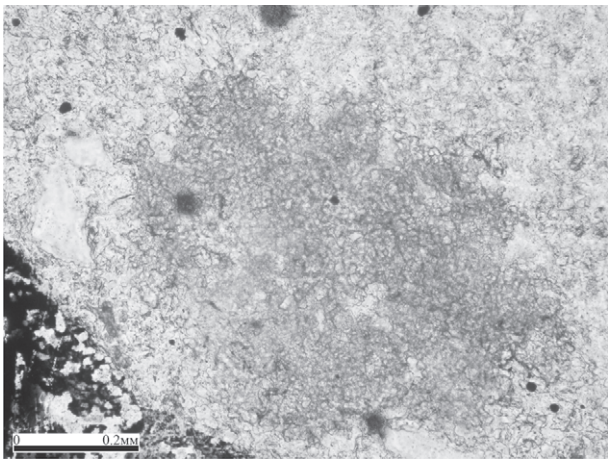


Рис. 1. Микрофотография вкрапленника брейнерита в основной массе породы

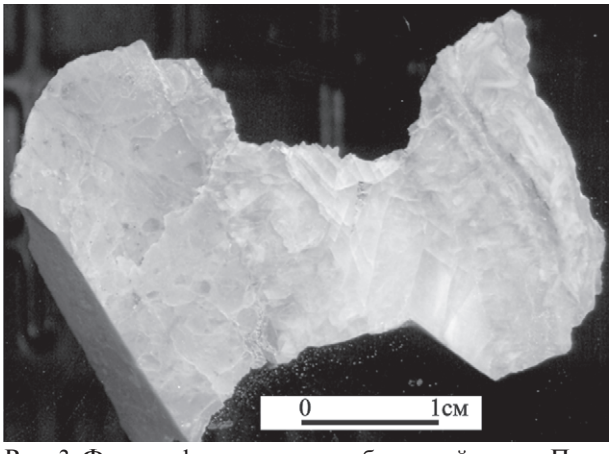


Рис. 3. Фотография сечения карбонатной жилы. Приконтактовая часть жилы сложена брейнеритом, центральная часть доломитом

магнезита с ярко выраженным геометрическим отбором роста. Размер зерен магнезита около 5 мм при соотношении длины к ширине 7:1. Внутренняя часть жил выполнена крупнозернистыми гипидиоморфными зернами доломита размером до 1 см. По данным электронной микроскопии (обр. 48/12, 49/12), содержание Fe в магнезите колеблется от 2 до 8 ат. %. Содержание Ca и Mgв доломите равномерно во всем объеме зерен и составляет 24 ат. %, содержание Fe в доломите от 0 до 0.8 ат. %. Жилы нередко подвержены дроблению с наложенной кварц-магнезитовой минерализацией. Магнезит представлен мелкозернистым агрегатом удлиненных зерен размером не более 1 мм, пустоты между которыми заполнены кварцем. Содержание железа в магнезите (брейнерите) колеблется в интервале 4.5–6 ат. %.

В результате проведённых исследований можно сделать вывод, что доломит-магнезитовая минерализация юго-восточной части месторождения явилась естественным продолжением пострудных преобразований вмещающих пород в процессе их тектонического разрушения и релаксации внутренних напряжений [4]. Результатом релаксации стала многочисленная микропрожилковая минерализация, на которую, в свою очередь, наложена многофазная жильная минерализация, контролируемая тектоническими зонами небольшой протяженности. Последовательность формирования карбонатной минерализации выглядит следующим образом: 1) ранняя – рассеянная вкрапленная минерализация; 2) тонкая прожилковая минерализация; 3) инкрустационнаябрейнеритовая минерализация крупных трещин; 4) доломитовая минерализация в пустотах крупных карбонатных жил; 5) поздняя — наложенная на крупные жилы кварц-магнезитовая минерализация. Нужно отметить, что в работе [6], рассматривающей условия образования барит-сульфидных жил Сафьяновского месторождения, также отмечается влияние деформаций на условия минералообразования, что подтверждает наши выводы о нестабильности режима минералообразования в пострудный период.В целом же карбонатизация околорудных пород Сафьяновского месторождения отвечает зональности колчеданных месторождений Южного Урала [3, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 12-И-5-2060

Литература

1. *Грабежев А. И., Молошаг В. П., Сотников В. И.* Метасоматический ореол Сафьяновского Zn-Cu-колчеданного месторождения, Средний Урал // Петрология. Москва: Наука, 2001. № 3. С. 294–312.

2. *Грабежев А. И.* Подрудныеметасоматиты цинк-медно-колчеданных месторождений Урала (на примере Гайского и Сафьяновского месторождений) // Литосфера. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. № 4. С. 76–88

3. *Исмагилов М. И.* Зональность ореола околорудной карбонатизации медноколчеданных месторождений Узельгинского рудного поля // Метасоматиты эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УрО РАН, 1989. С. 37–44.

4. *Кисин А. Ю., Притчин М. Е.* Современные низкотемпературные гидротермальные системы на колчеданных месторождениях Урала (по результатам дешифрирования космоснимков) // Вулканизм и геодинамика. Мат-лыVВсеросс. симп. По вулканологии и палеовулканологии. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. С. 528–530.

5. Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования / отв.ред. чл.-корр. РАН С. Н. Иванов, д. г.-м. н. В. А. Прокин. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 312 с.

6. *Мурзин В. В., Варламов Д. А., Ярославцева Н. С., Молошаг В. П.* Минералогия и строение барит-сульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) //Уральский минералогический сборник № 17. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 12–19.

7. *Сорока Е. И., Молошаг В. П., Леонова Л. В., Галеев А. А.* Новые данные по гидротермально-измененным породам Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) //Уч. Зап. Казанского гос.ун-та, 2009. Т. 151. Кн.1. С. 235–246.

8. *Язева Р. Г., Молошаг В. П., Бочкарев В. В.* Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского колчеданного месторождения в среднеуральском ретрошарьяже // Геология рудных месторождений. 1991. Т. 33. № 4. С. 47–58.

Агатовая минерализация нижнепротерозойского суйсарского вулканического комплекса (Карелия, Пиньгуба Онежского озера)

Е. Н. Светова
Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск; *ensvetova@igkrc.ru*

Нижнепротерозойские суйсарские вулканиты относятся к одним из известных вмещающих агатовую минерализацию комплексов на территории Карелии. Первое упоминание о находках халцедона с зональной структурой в базальтах острова Суйсари Онежского озера приведено в Трудах Императорского Санкт-Петербургского Общества естествоиспытателей в 1912 году В. М. Тимофеевым [3]. Агатовидные образования встречаются на некоторых островах и местами на побережье Онежского озера, что хорошо известно коллекционерам-любителям камня. Однако по своим художественно-декоративным свойствам Онежские агаты заметно уступают Забайкальским, Приморским и Тиманским, вследствие чего, вероятно, их редко можно встретить в российских геологических музеях и пока они малоизучены.

Объектомисследования послужила коллекция агатов, собранная в береговых обнажениях Пиньгубы Онежского озера. Агатовую минерализацию вмещают вулканиты, представленные массивными лавами с подушечной отдельностью и миндалекаменными разновидностями базальтов. Внешне это мелкозернистые серо-зеленые породы, сложенные плагиоклазом – пироксеном (авгитом) –амфиболом – хлоритом, на отдельных участках биотитизированны и эпидотизированны. По петрохимическим характеристикам породы отвечают пикробазальтам. Возраст пород суйсарского комплекса по Sm-Ndизотопным данным составляет 1975±24 млн лет [2]. Агатовые образования встречаются в коренных выходах пород, выполняя межшаровое пространство лав и тектонические трещины, заполняя газовые пустоты в базальтах, а также присутствуют в виде гальки и других обломков в береговой зоне. Окраска агатов на данном проявлении довольна своеобразная, в основной массе агатовых выделений доминируют буровато-красные тона, что позволяет отнести их к карнеол-агатам [3]. Характерной декоративной особенностью почти всех образцов являются контрастные зеленые выделения хлорита. По конфигурации слоев макроскопической зональности агаты отвечают концентрически-зональному бастионному типу, встречаются также очковые (глазковые), моховые разновидности, а также выделения с неясно-рисунчатой макротекстурой (рис. 1). Количество чередующихся разноокрашенных полос в агатах обычно невелико, до 4–5 на 1 см, из-за наложенных трещин и развитых по ним налетов оксидов железа и других включений, декоративность рисунка часто снижена.

Изучение шлифов тонкополосчатых агатов под микроскопом в проходящем свете показало, что выделяемые визуально слои обладают различной микротекстурой. Они сложены разнозернистыми агрегатами кварца, мелкочешуйчатого и волокнистого халцедона. Внешние, обычно более массивные слои секреций, близкие к контакту с вмещающими базальтами почти всегда активно пигментированы оксидами, гидроксидами железа и хлоритом. Нередко в центральных частях секреций обнаруживаются инкрустированные прозрачными кристалликами кварца или кальцита пустоты. В ряде случаев кварцевые агатовые секреции содержат достаточно круп-

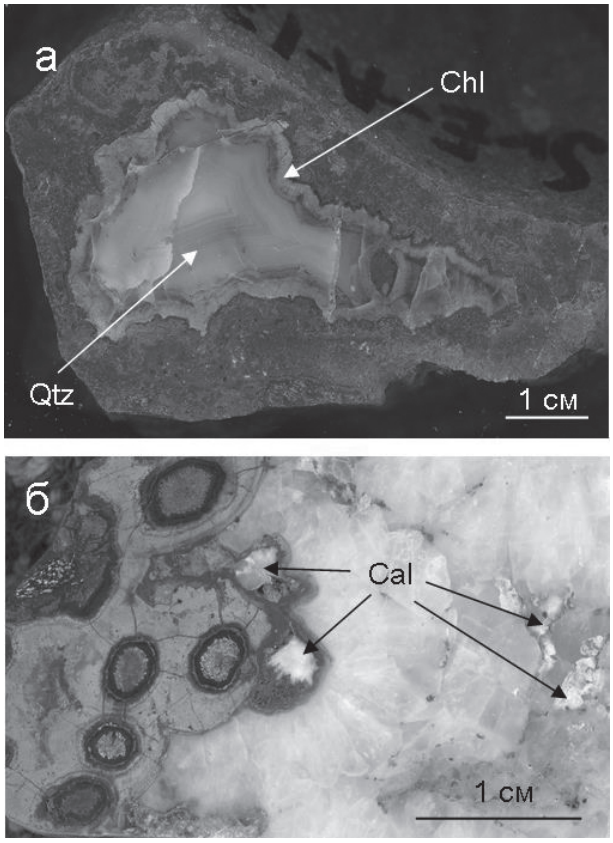


Рис. 1. Выделения агатов в суйсарских базальтах (Карелия, Пиньгуба Онежского озера): а — агатовая миндалина с облекающейтекстурой; б — глазчатая разновидность агата с микрозернистыми агрегатами кальцита

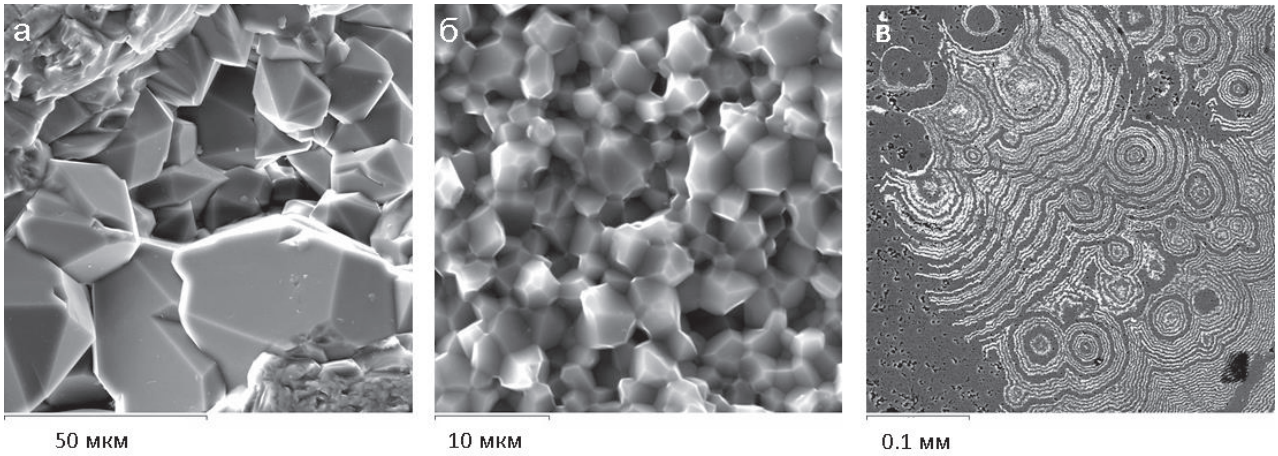


Рис. 2. СЭМ-изображения: а, б — скульптуры сколов кварц-халцедоновых агрегатов агатовых выделений, в — псевдоморфоза эпидота (светлое) по кремнезему в текстуре агата

ные (до 2–4 см) кристаллы кальцита. Минерализованные газовые пузыри размером от 0.1 до 1–2 см, заполняющие местами до 10 % объема породы в базальтовом покрове, выполнены халцедоном или кальцитом.

На дифрактограммах образцов из неокрашенной силикатной части агатовых секреций устанавливаются лишь отражения б-кварца, иных форм кремнезема методом рентгенографии не обнаружено. Электронно-микроскопическое изучение поверхности сколов кварц-халцедоновых агрегатов секреций при больших увеличениях показало, что отдельные слои в изломе обладают различными внутренними микротекстурами (рис. 2, а, б). Наиболее типичными для исследованных агатов являются структуры, обусловленные развитием индивидов кварца с четкими кристаллографическими очертаниями, размеры которых варьируют от 3 до 50 мкм. Отмечаются также структуры с нечетко выраженной бугорчатой поверхностью. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в агатах диагностированы многочисленные включения хлорита и гематита, определяющие красно-зеленую окраску отдельных слоев халцедона, микровключения кальцита и альбита. Помимо перечисленных минералов, микрозондовым анализом в агатах установлены микроминеральные фазы, отвечающие по составу эпидоту(рис. 2, в), сфену, пириту, оксидам и гидроксидам железа, ковеллину.

Рассматриваемое проявление агатов является интересным геолого-минералогическим объектомсо сравнительно легкой доступностью для изучения, который может представлять как специальный интерес для выяснения условий гидротермальной минерализации в пределах древних базальтовых толщ, так и дать возможность познакомиться с агатоносными породами в учебно-образовательном процессе. Автор выражает признательность С. Я. Соколову, любезно подсказавшего месторасположение данного агатового проявления, где были собраны интересные образцы агатовдля исследований.

Литература

1. *Годовиков А. А., Рипинен О. И., Моторин С. Г.* Агаты. М.: Недра,1987, 368 с.

2. *Пухтель И. С., Богатиков О. А., Куликов В. С.* и др. Роль коровых и мантийных источников в петрогенезисе континентального магматизма: изотопно-геохимические данные по раннепротерозойским пикробазальтам Онежского плато, Балтийский щит // Петрология, 1995. Т. 3. № 4. С. 397–419.

3. *Тимофеев В. М.* Халцедоны острова Суйсари // Труды Спб Об-ва Естествоиспытателей. 1912. Т. 35. Вып 5. С. 157–174.

Первая находка ортита-(Ce) в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями во вкрапленных норильских рудах

А. А. Машкина[1], Н. Н. Жуков[1]
[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; *alevtina.mashkina@gmail.com*

Своё название ортит получил от Якоба Берцелиуса в 1818 г. за прямолинейные очертания кристаллов. В основе структуры ортита структура клиноцоизита $CaCaAlAl_2[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$, в которой один из атомов Ca замещён лантанидами и один из атомов Al замещён двухвалентными железом и/или магнием, марганцем, — $Ca(REE,Y,Th,U)(Fe^{2+},Mg,Mn)Al_2[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$ [9]. Часть Ca может быть замещена Sr, часть Al (нередко значительная) может быть замещена Fe^{3+}, Mn, Cr,V. В настоящее время установлены разновидности: с преобладанием церия — наиболее распространённый ортит-(Ce), гораздо более редкие с преобладанием лантана ортит-(La) и с преобладанием неодима ортит-(Nd), а также ферриортит, в составе которого $Fe^{3+} > Al$ [7]. Цериевый ортит — распространённый минерал-концентратор лантанидов во многих высоко- и среднетемпературных минеральных образованиях от магматических до метаморфических и гидротермальных, возникших в средах, богатых кальцием и алюминием. Во всех этих образованиях редкоземельный состав ортита довольно устойчив — Ce > La > Nd >> Pr > Sm > Gd. Содержания иных лантанидов, иттрия и урана обычно ничтожные. Содержания тория от следов до первых процентов, редко более. Ортит – хороший индикатор процессов петро- и рудогенеза.

Нами впервые установлены мелкие кристаллы цериевого ортита в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями во вкрапленных норильских рудах, главном по объёму типе никелево-медных руд Норильского рудного поля. Вкрапленные руды — «капельники» расположены в придонных частях рудоносных интрузивов Норильский, Талнахский, Таймырский в горизонтах пикритовых габбро-долеритов, троктолитов и плагиолерцолитов. Сульфидные капли размером до 55 мм округлой, овальной и более сложной формы слагают продукты твердофазных превращений сульфидных твёрдых растворов Mss и Iss, которые кристаллизовались из сульфидных расплавов. Над сульфидными каплями развиты оторочки–«шапочки», ореолы флюидного воздействия толщиной до 12 мм, сложенные высокотитанистым биотитом (5–8 и до 11 масс. % TiO_2), хлорапатитом, хлорфторапатитом, ангидритом, титаномагнетитом, ильменитом, паргаситом, обогащенным хлором гастингситом, низко титанистым керсутитом, эденитом, с примесью бадделеита и щелочных хлорсодержащих сульфидов – джерфишерита и бартонита [1–6 и др.]. В ореолах флюидного воздействия установлена повышенная концентрация минералов элементов группы платины [6].

Кристаллы ортита незональные, призматические, размером до 70 мкм, находятся в ассоциации с биотитом. Химический состав ортита, масс. %: SiO_2 33.05; Al_2O_3 18.25; Fe_2O_3 5.16; FeO 8.49; MgO 0.31; MnO 0.15; CaO 13.43; Ce_2O_3 9.42; La_2O_3 4.70; Nd_2O_3 3.69; Pr_2O_3 1.01; Y_2O_3 0.61; Sm_2O_3 0.37; сумма 98.64 % (Электронный микрозонд JSM-6480 LV, аналитик Н.Н. Коротаева). Формула ортита-(Ce) из вкрапленных норильских руд — $(Ca_{0.99}Mn_{0.01})_1(Ce_{0.31}La_{0.16}Nd_{0.12}Pr_{0.03}Y_{0.03}Sm_{0.01}Ca_{0.32})_{0.98}(Fe^{2+}_{0.65}Fe^{3+}_{0.35})_1(Al_{1.96}Mg_{0.04})_2[O/OH/Si_{1.01}O_4/Si_2O_7]$; содержание миналов: ортит 68 %, эпидот 32 %.

Вероятная температура образования минеральной ассоциации ореолов флюидного воздействия оценена по составам сосуществующих ильменита и титаномагнетита из этих ореолов. Состав ильменита Ilm_{94-89}–Hem_{6-11}, состав титаномагнетита Mt_{76-64}–Uvs_{24-36}, что на диаграмме [8] отвечает 790–820 °C.

Наличие цериевого ортита в оторочках флюидного воздействия над сульфидными каплями свидетельствует о подвижности лантанидов в процессах фторидно-хлоридного пневматолиза, сопровождавших формирование магматических Норильских никелево-медных сульфидных руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00839).

Литература

1. *Генкин А. Д., Васильева З. В. Яковлевская Т. А.* Условия нахождения апатита в медно-никелевых сульфидных рудах Норильского месторождения // Геология рудных месторождений. 1961. № 2. С. 100–108.

2. Геология, петрология и генезис медно-никелевых месторождений (ред. М.Н. Годлевский) // Тр. ЦНИГРИ. 1976. Вып. 122. 120 с.

3. *Годлевский М. Н.* Магматические месторождения. В кн.: Генезис эндогенных месторождений. М.: Недра. 1968. С. 7–83.

4. *Кулагов Э. А.* Особенности минерального состава руд месторождения Норильск-I. Дисс. канд. геол-мин. наук. М.: МГУ, 1968. 239 с.

5. *Лихачёв А. П.* Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан. 2006. 496 с.

6. *Спиридонов Э. М.* Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. С. 1356–1378.

7. *Хвостова В. А.* О изоморфизме эпидота и ортита // Докл. АН СССР, 1963. Т. 141. С. 1307–1309.

8. Powell R. & Powell M. Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. Mineral. Mag. 1977. Vol. 41. P. 257–263.

9. Ueda T. The crystal structure of allanite OH(Ca, $Ce)_2(Fe^{3+},Fe^{2+})Al_2OSi_2O_7SiO_4$.

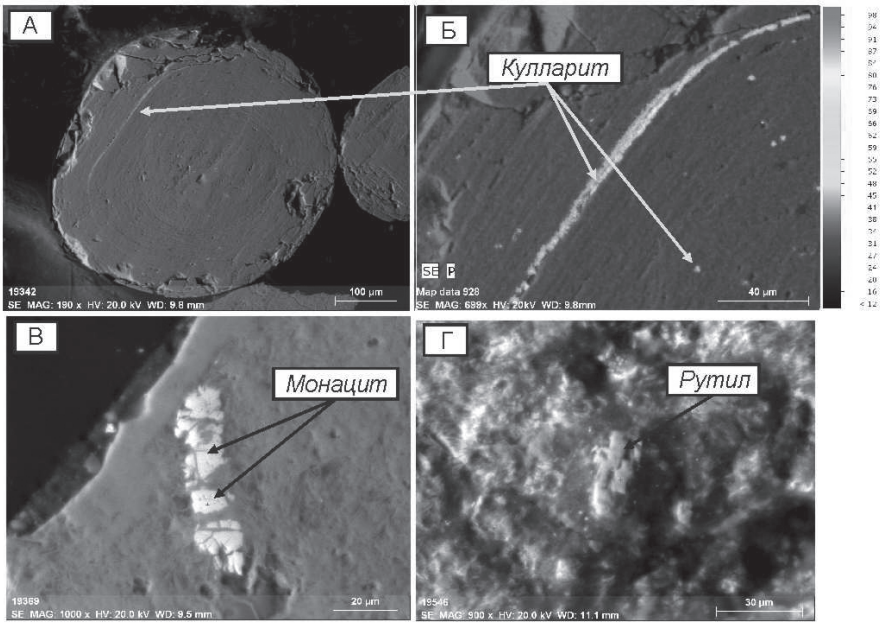
Минеральные включения в гидрогетитовых оолитовых рудах (Западно-Сибирский железорудный бассейн)

М. А. Рудмин

Томский политехнический университет, Томск; *rudminma@tpu.ru*

С момента открытия до настоящего времени изучением минерального и химического состава железных руд Западно-Сибирского бассейна занимались многие ученые, такие как Бабин А. А., Николаева И. В., Белоус Н. Х., Кондаков А. Н., Казанский Ю. П., Домаренко В. А., Пшеничкин А. Я., Рихванов Л. П., Асочакова Е. М. и др. [1]. Однако, несмотря на огромных вклад всех исследователей, проблема обогащения бакчарских руд до сих пор остаётся нерешенной. Этот факт подтверждает необходимость дальнейшего изучения вещественного состава руд с применением более детальных, современных методов. Целью данной работы является детальное изучение минеральных включений в рудных оолитах на микроуровне.

После проведенных оптических и микроскопических исследований оолиты Западно-Сибирского бассейна можно описать как хлорит-гидрогетитовые, гидрогетитовые зерна относительно выдержанного минерального состава. Наиболее разнообразный минеральный состав имеют оолиты и бобовины хлорит-гидрогетитового состава размером более 0.5 мм. В таких зёрнах постоянно присутствуют включения ильменита, рутила (рис., г), фосфатных минералов, в редких случаях и циркона. Размер включений титанистых минералов составляет от 1 до 80–100 мкм, которые представлены ильменитом и, предположительно, псевдобрукитом (TiO_2 – 20–30 %, Fe_2O_3 – 65–70 %). Иногда отмечается до десятка титанистых включений в одном рудном зерне. Также в хлорит-гидрогетитовых бобовинах фиксируются вкрапления циркона размером 30–100 мкм. По химическому составу вкрапления титанистых и цирконийстых минералов в оолитах и бобовинах, схожи с рудными минералами Туганского ильменит-цирконового россыпного месторождения (40 км от г. Томска на северо-восток), что позволяет судить о едином источнике сноса этих компонентов.



Минеральные включения в рудных оолитах: а, б — купларит в виде отдельных вкраплений, концентрической зоны; в – монацит призматической формы; г – рутил

В железистых оолитах и бобовинах постоянно присутствуют фосфатные минералы, размером от 1–2 до 50 мкм. Встречаются разнообразные по составу фосфаты: кулларит, апатит, вивианит, монацит. При этом только вкрапления апатита имеют размеры 20–50 мкм, остальные фосфаты распространены в рудных компонентах в виде микровключений (рис., а, б), концентрических зон (рис., а, б), дендритовидных агрегатов, последние отмечаются только в бобовинах хлорит-гидрогетитового состава. В гидрогетитовых оолитах с ритмично-зональным строением преобладают редкоземельные фосфаты (кулларит), которые образуют микровключения, либо отдельные прерывистые кольцевые зоны (рис., а). В единичных случаях встречаются в значительной степени дезинтегрированные зерна призматического габитуса (рис., в), по составу отвечающие монациту с повышенным содержанием La, Ce (18–20 % каждого). Подобные зёрна однозначно являются привнесенными.

Среди остальных минеральных включений в рудных оолитах фиксируется кварц, полевой шпат, глауконит, лептохлорит, магнетит. В качестве «затравок» слагающих ядерную часть оолитов могут выступать различные терригенные обломки: кварц, полевые шпаты, гетит, гидрогетит, магнетит, глауконит, сгустки глинистых минералов.

Наличие описанных минеральных форм объясняют повышенные содержания в рудах фосфора, титана, РЗЭ и т. д. Полученные результаты рекомендуется использовать при составлении технологической схемы обогащения оолитовых руд Бакчарского рудного узла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-05-98045.

Литература

1. Западно-Сибирский железорудный бассейн / Под ред. Ф. Н. Шахова. Новосибирск: СО РАН СССР, 1964.

Минералогическое районирование как основа поиска кимберлитов в Средне-Мархинском алмазоносном районе

И. В. Серов

Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК «АЛРОСА» (ОАО)

Минералогические методы поисков коренных месторождений алмазов являются сквозными на всех стадиях геологоразведочных работ: от региональной стадии общегеологического изучения недр до детальных поисков. При переходе к крупномасштабным работам требуется вовлечение в анализ новых и более полных характеристик минералов. В поисковых работах на алмазы сложилась практика использования результатов сокращенного минералогического анализа шлиховых и протолочных проб, подкрепленные исследованиями типоморфных особенностей минералов-спутников алмаза (МСА): пиропа, пикроильменита, шпинелидов и других минералов кимберлитов, их химического состава. На фоне разработанных признаков локализации и идентификации ореолов рассеяния МСА значительно отставала «химическая» составляющая таких работ, где проводилась интерпретация сокращенных анализов [1, 2]. С 90-х годов в практику аналитических исследований минералов вошел полный количественный химический анализ микрорентгеноспектральным методом. Это открыло дорогу для получения детальной информации по каждому зерну минерала: морфологии поверхности, составу, характеру зональности, анализу взаимоотношения с другими минеральными фазами.

Изучение типоморфных свойств минералов и минеральных ассоциаций из известных коренных источников и ореолов рассеяния МСА Накынского кимберлитового поля позволило провести минералогическое картирование и районирование территории поисков новых кимберлитовых тел. Установлена граница Верхне-Дяхтарского минералогического поля, включающего известные кимберлитовые тела: тр. Ботуобинская, тр. Нюрбинская, тела Мархинское, Майское и ряд кимберлитовых проявлений в зоне рудовмещающего Диагонального разлома. В пределах поля, по результатам опробования базальных горизонтов отложений нижней юры и коры выветривания, развитой на карбонатных породах нижнего палеозоя, установлены минералогические аномалии, которые наряду с другими поисковыми признаками и предпосылками, позволяют прогнозировать новые коренные источники алмазов. В основу картирования рассматриваемой территории положены следующие характеристики МСА и их ассоциаций: пироп — гранулометрический состав, тип поверхности минерала (механогенный с оценкой степени износа форм рельефа и гипергенный с выделением кубоидного, дислокационного и пирамидально-черепитчатого типов растворения), химический состав с отнесением его к определенному

мантийному парагенезису (по методике выделения химико-генетических групп [3]); пикроильменит и шпинелиды — гранулометрический состав, тип поверхности минерала, внутреннее строение зерен, химический состав с анализом трендов изменения химического состава.

Соотношение минералов в исследуемой ассоциации и отражение их типоморфных особенностей на поисковых планах являются основой районирования территории на разные временные этапы геологического развития района. Применение методов многомерной статистики (кластерный и факторный анализы), позволило надежно провести сравнительный анализ типоморфных свойств минералов с разделением их на ассоциации Накынского, Мархинского и Тюнгского типов, каждая из которых характеризуется яркими отличительными типоморфными свойствами слагающих их минералов. Вариации параметров Накынской пикроильменит-шпинелид-пироповой ассоциации МСА распространенной в пределах Верхне-Дяхтарского минералогического поля, полностью определяются выявленными и еще не установленными кимберлитами. В связи с этим первоочередной задачей стала паспортизация известных кимберлитовых проявлений на основе комплексного изучения МСА. Показано, что основным характерным признаком коренных тел Накынского поля является высокое содержание гранатов эклогитовых парагенезисов (ильменит-рутиловых, биминеральных алмазоносных, высококальциевых глиноземистых), пироксенитовых, а также эклогитоподобных пород. В ореолах же практически полностью отсутствуют гранаты данных парагенезисов, что связано с формированием мощной латеритной коры выветривания, способствовавшей разрушению неустойчивых в физико-химическом плане пиропов эклогитовых парагенезисов [4]. Установленные закономерности легли в основу разработки критериев выделения минералогических аномалий при поисках новых кимберлитовых тел в пределах Верхне-Дяхтарского минералогического поля.

Литература

1. *Афанасьев В. П., Зинчук Н. Н., Похиленко Н. П.* Поисковая минералогия алмаза. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 650 с.

2. *Афанасьев В. П., Соболев Н. В., Харькив А. Д.* Эволюция химизма ассоциации пиропов в древних ореолах рассеяния кимберлитовых тел //Геология и геофизика, 1984. № 2. С. 137–141.

3. Включения в алмазе и алмазоносные породы. Москва: изд-во МГУ, 1991. 239 с.

4. *Афанасьев В. П., Снегирев О. В., Тычков Н. С., Похиленко Н. П.* Растворение гранатов из кимберлитов в условиях латеритного выветривания: зависимость от состава гранатов //ДАН, 2013. Т. 448, № 3. С. 324–326.

Особенности состава породообразующих минералов пермо-триасовых гранитоидов Северо-Западного Алтая

О. А. Гаврюшкина, Н. Н. Крук
ИГМ СО РАН, Новосибирск

Характерной особенностью крупных изверженных провинций в складчатых поясах является широкое развитие гранитоидов, относящихся к различным геохимическим типам. Одним из ярких примеров является пермо-триасовый магматизм Центральной Азии [1 и др.]. На Сибирской платформе он выразился в формировании траппов, расслоенных интрузий с Cu-Ni и карбонатитов, в то время как в Алтае-Саянской области (Алтай, Кузнецкий Алатау, Горная Шория и др.) резко преобладали гранитоиды, резко отличные по составу от типичных А-гранитов внутриплитных обстановок [2–3].

В данной работе излагаются результаты исследования особенностей состава минералов гранитоидов трех массивов Северного Алтая: Белокурихинского, Синюшенского и Саввушинского. Белокурихинский и Синюшенский массивы, находятся Горном Алтае и сопровождаются Mo-W оруденением, а с Савушинским массивом (Рудный Алтай) связаны проявления ортитоносных пегматитов. Возраст массивов идентичен (245±4.5 млн лет, [2]), все они сложены, главным образом, порфировидными гранит-лейкогранитами, состоящими из кварца, плагиоклаза, калишпата и биотита.

Плагиоклазы всех трех изученных массивов представлены, в основном альбитами и кислыми олигоклазам. Изредка в центральных частях зерен вкрапленников и основной массы встречаются более основные (до An_{33} в Синюшенском, An_{26} в Саввушинском и An_{36} в Белокурихинском массивах) плагиоклазы. Содержание ортоклазового минала обычно не превышает 1 %. Содержания железа в плагиоклазах также невысоки и не превышают 0.17, 0.18 и 0.25 мас. % FeO для Саввушинского, Белокурихинского и Синюшенского массивов соответственно.

Калиевые полевые шпаты характеризуются невысокими содержаниями натрия (0.35–1.81 мас. % Na_2O в Синюшенском, 0.28–1.89 мас. % — в Белокурихинском и 0.37–0.81 мас. % в Саввушинском массивах). Максимальная примесь рубидия (до 0.24 мас. % Rb_2O) отмечается в калишпатах Белокурихинского массива, а бария (до 0.67 мас. % BaO) — в калишпатах Саввушинского массива. Судя по особенностям состава, полевые шпаты всех трех массивов кристаллизуются при температурах не превышающих 650 єС, причем наиболее высокотемпературными оказываются плагиоклазы белокурихинских гранитов.

Биотиты всех трех изученных массивов представлены умеренно-железистыми аннитами. Концентрации титана минимальны в слюдах Саввушинского массива (1.7–2.7 мас. % TiO_2), максимальны в биотитах Белокурихинского (2.3–3.7 мас. % TiO_2). Рост концентрации титана сопровождается повышением железистости слюд: 58–61 % — Саввушинский, 61–68 % — Синюхинский, 69–75 % — Белокурихинский массивы. Глиноземистость биотитов меняется слабо (15–20 %) и не коррелирует с вариациями железистости и содержаний титана.

Содержания летучих элементов минимальны в слюдах Белокурихинского массива (F — 1.05–2.89 мас. %, Cl — 0.01–0.03 мас. %). В биотитах Синюхинского массива содержания фтора изменяется от 1.9 до 3.7 мас. %, а концентрации хлора не превышают предела обнаружения. Максимальные концентрации летучих (F – 2.68–3.54 мас. %, Cl — 0.03–0.06 мас. %) характерны для слюд Саввушинского массива.

Таким образом, полевых шпаты изученных массивов не обнаруживают значимых отличий от полевых шпатов типичных биотитовых гранитов; в сравнении с полевыми шпатами типичных А-гранитов плагиоклазы характеризуются более низкими содержаниями K и Fe, а калишпаты обеднены Na, что указывает на более низкие температуры их кристаллизации. Биотиты рассматриваемых массивов отличаются о биотитов «стандартных» гранит-лейкогранитов повышенной титанистостью и фтористостью, а в сравнении с биотитами типичных А-гранитов – имеют пониженные содержания хлора, титана и пониженную железистость.

Таким образом, особенности состава породообразующих минералов пермо-триасовых грантов Северного Алтая позволяют считать, что, несмотря на внутриплитную природу, исходные расплавы этих гранитов образовались практически исключительно за счет плавления пород континентальной коры при крайне незначительном участии мантийных магм.

Литература

1. *Добрецов Н. Л.* Пермо-триасовые магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Доклады РАН, 1997, Т. 354, № 2, С. 220–223

2. *Владимиров А. Г., Пономарева А. П., Шокальский С. П.* и др. Позднепалеозойский - раннемезозойский гранитоидный магматизм Алтая // Геология и геофизика, 1997. Т. 38. № 4. С. 715–729.

3. *Добрецов Н. Л., Владимиров А. Г., Крук Н. Н.* Пермско-триасовый магматизм Алтае-Саянской складчатой области как отражение Сибирского суперплюма // Доклады РАН, 2005, Т. 400. № 4. С. 505–509.

Месторождение Забытое. Физико-химические условия формирования кварц-вольфрамит-молибденитовой ассоциации по данным термометрии

О. В. Степанов, В. А. Пахомова, О. А. Карась

ДВГИ ДВОРАН, Владивосток; *stepanov@fefi.ru*

Месторождение Забытое открыто в 1952 г. в числе других комплексных олово-вольфрам-редкометальных проявлений и месторождений на территории северо-западного Приморья. В 1954–1958 гг. на месторождении проведены поисково-разведочные работы на вольфрам, олово и бериллий. Всеми исследователями была отмечена высокая топазоносность месторождения, что послужило поводом для постановки ревизионных исследований Забытого на камнесамоцветное сырье, проведенных в ходе полевых работ 1984 года Южной партией.

Месторождение образовалось в связи со становлением штока литий-фтористых редкометальных гранит-порфиров, по мнению некоторых авторов, при участии более глубинного источника рудоносных растворов. Месторождение сформировалось в несколько стадий: полевошпатовую (пегматитовую), грейзеновую, кварц-вольфамитовую, кварц-сульфидную и кварц-пиритовую. Рудные минеральные ассоциации (Гвоздев и др.,1987): 1 — кварц-молибденитовая, 2 — кварц-вольфрамит-молибденитовая (с акцессорным бериллом), 3 — кварц-

вольфрамит-флюорит-касситеритовая, 4 — кварц-вольфрамит-арсенопиритовая, 5 — кварц-пирит-сфалерит-галенитовая и 6 — кварц-карбонат-пиритовая.

Пространственно месторождение Забытое локализовано в экзо- и эндоконтактах небольших штоков литий-фтористых гранитов. Рудные жилы сложены кварцем, топазом, слюдами, вольфрамитом и касситеритом. Сульфиды представлены пиритом, арсенопиритом, пирротином, галенитом, сфалеритом, молибденитом.

Месторождение Забытое относится к типу грейзеновых месторождений, генетически связанных с Li-F-гранитами. Геологическая изученность месторождения недостаточна. Поэтому изучение условий образования руд вольфрама, причин и закономерностей его концентрирования в рудных телах является важной задачей.

Задачей работы является термобарогеохимическое изучение газово-жидких включений, а также выяснение последовательности выделения минералов кварц-вольфрамит-молибденитовой ассоциации.

В ходе работы получены температуры эвтектики и гомогенизации включений в кварце и топазе. На основании результатов термометрии и характере взаимоотношения минералов сделаны выводы о последовательности минералоотложения и физико-химических условиях в процессе кристаллизации.

Выделено несколько групп включений, которые соответствуют порядку кристаллизации минералов. Выделен следующий порядок кристаллизации:

Топаз → фольфрамит → кварц, топаз.

Топаз и вольфрамит выделялись близодновременно, о чем свидетельствуют петрографическое изучение, а так же рудный минерал во включениях в топазе. Температуры гомогенизации включений в минералах этой ассоциации достаточно высоки: для кварца 380–170 °С; для топаза 394–360 °С. В литературе приведены диапазоны температур кварц-вольфрамотовой стадии, в которую входит и данная ассоциация: 410–150 °С для кварца; 425–200 °С для топаза. Температура гомогенизации топаза выше в обоих случаях.

Петрографическое изучение минеральных ассоциаций показало, что топаз тесно связан с рудной минерализацией месторождения и встречается в кварц-вольфрамит-молибденитовой и кварц-вольфрамит-арсенопиритовой ассоциациях. Преобладающее количество топаза находится в составе зон грейзенов, а именно в кварц-мусковитовых мелкозернистых грейзенах и друзовых полостях.

Термобарогеохимическими исследованиями топаза из кварц-мусковитовых мелкозернистых грейзенов и друзовых полостей установлено, что топазы образовались из фторидно-хлоридных растворов повышенной кислотности, содержащих незначительное количество углекислоты, в катионной части которых установлены K, Na. Температура гомогенизации для топаза соответствует интервалу 410–396 °С.

Литература

1. *Гвоздев В. И., Давыдов А. С., Макиевский В. П.* Висмутовые минералы в рудах месторождения Забытое // Информационная записка. Владивосток, 1987. 54с.

2. *Гвоздев В. И., Коростелёв П. Г., Игнатьев А. В.* и др. Минеральные ассоциации и генезис руд месторождения Забытое (Приморье)//минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке: сборник научных трудов, Владивосток, 1990. С. 3–16.

3. *Пахомова В. А., Тишкина В. Б., Камынин В. А., Мужевский Д. А.* Условия образования и геммология месторождения Забытое (Дальний Восток России) // Минерагения северо-восточной Азии: материалы Всероссийской научно-практической конференции, Улан-Удэ, 2011. С. 125–127.

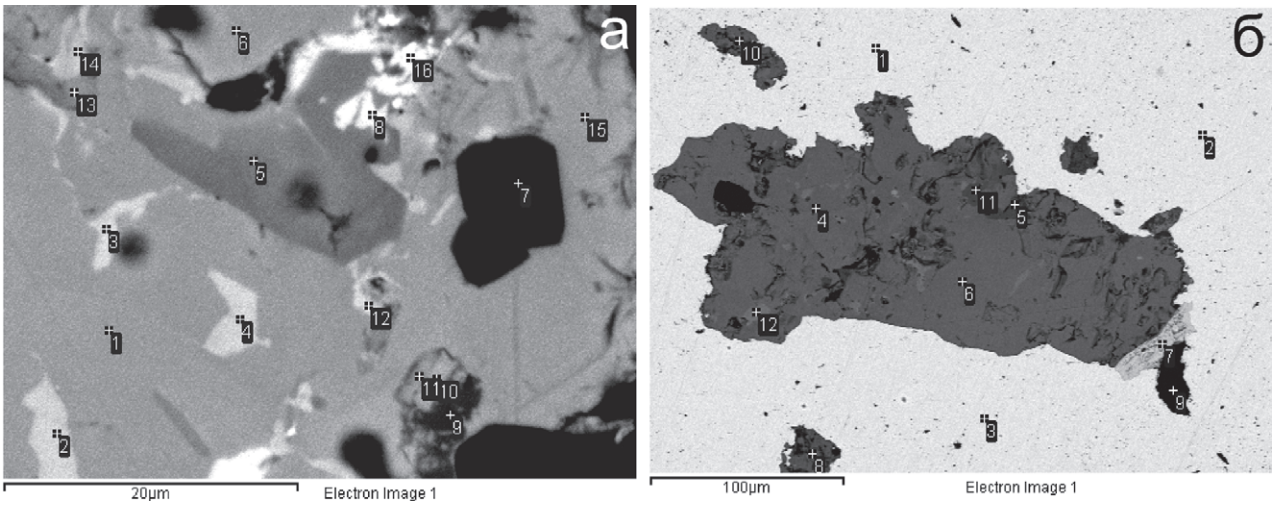
4. *Федосеев Д. Г., Пахомова В. А., Буравлева С. Ю., Тишкина В. Б., Соляник В. А.* Топазы месторождения Забытое (Приморский край России): геммология, минеральные ассоциации и физико-химические условия образования // Материалы V научной конференции «Геммология». Томск, 2011. С. 78–85.

Минералы серии акташит- груздевит в Au-Sb-Hg месторождении Кючюс (новые данные)

Г. С. Анисимова, С. К. Попова
ИГАБМ СО РАН, Якутск; *g.s.anisimova@diamond.ysn.ru*

Акташит и груздевит являются крайними членами изоморфного ряда, промежуточные представители которых имеют переменный состав. Эти минералы отмечаются в рудах ртутных (Акташ, Горный Алтай), комплексных Sb-Hg (Хайдаркан, Чауай, Киргизия), Au-Hg (Галхая, В. Якутия)) и Au-Sb-Hg (Кючюс, В. Якутия)) месторождений [1, 2, 3]. Нами в последние годы получены дополнительные данные об акташите и минералах ряда акташит-груздевит в золото-сурьмяно-ртутных рудах месторождения Кючюс (рис., табл. 1, 2).

Как видно из вышеприведенного материала в данном случае преобладает мышьяковистый груздевит (табл. 1). Акташит и мышьяковистый груздевит находятся в виде хорошо образованных тетраэдрических кристаллов как реликты в Hg-тетраэдрите, который в свою очередь включен в ртутистое золото (рис., а, б). Ассоциирующие минералы представлены теннантитом, Hg-теннантитом, бурнонитом, Hg-бурнонитом, пиритом, ковеллином, сульфатами Pb, Sb,Cu, киноварью, халькостибитом. Размер выделений ртутистых сульфосолей микронный, что не



Взаимоотношение минералов ряда акташит-груздевит с другими минералами: а – реликты *мышьяковистого груздевита* (2–4, 12, 14), Hg-теннантита-тетраэдрита (5), бурнонита (8), Hg-бурнонита (16), пирита (7), ковеллина (9) и сульфатов Pb, Cu, Sb (10, 11) в массе Hg-тетраэдрита (1, 6, 13,1 5). Номера точек соответствуют номерам анализов в табл.1; б- включение киновари (7), кварца (9) и Hg-тетраэдрита (4–6, 8, 10) с реликтами *акташита* (12) и теннантита (11) в ртутистом золоте (1–3). Номера точек соответствуют номерам анализов в табл. 2

Таблица 1

Химический состав мышьяковистого груздевита и ассоциирующих минералов

№ анал.	Hg	Cu	Fe	Pb	As	Sb	S	O	Сумма	Минерал
1	15.42	35.38			4	20.01	24.7		99.51	Hg-тетраэдрит
2	32.82	22.69			8.06	13.15	25.19		101.9	*Мышьяковистый груздевит*
3	31.8	22.17			8.77	12.74	24.61		100.1	*Мышьяковистый груздевит*
4	30.8	20.78			8.28	13.53	25.86		99.24	*Мышьяковистый груздевит*
5	12.92	35.92			13.4	10.12	27.07		99.43	Hg-теннантит-тетраэдрит
6	15.75	35.8			4.97	20.29	24.67		101.48	Hg-тетраэдрит
7			43.83				55.65		99.48	Пирит
8		13.39		41.63	6.31	18.61	20.82		100.76	Бурнонит
9		64.19				4.69	30.23		99.11	Ковеллин
10		22.11		17.37	1.38	28	11.12	21.67	101.64	Сульфаты Pb, Sb,Cu
11		11.32		20.75	1.78	32.86	10.39	23.59	100.69	Сульфаты Pb, Sb,Cu
12	27.6	25.14			7.08	16.93	23.6		100.36	*Мышьяковистый груздевит*
13	15.47	33.29			5.91	19.14	26.58		100.39	Hg-тетраэдрит
14	36.06	21.12			10.08	12.94	20.56		100.76	*Мышьяковистый груздевит*
15	13.64	35.23			3.07	22.72	24.9		99.56	Hg-тетраэдрит
16	17.96	7.45		25.42	2.36	24.51	20.72		98.41	Hg-бурнонит (?)

Примечание. Анализы выполнены в ИГАБМ СО РАН на электронном сканирующем микроскопе Аналитик Попова С. К.

Таблица 2

Химический состав (масс. %) акташита и ассоциирующих минералов

№ анал.	Au	Ag	Hg	Cu	Fe	Zn	As	Sb	S	O	Si	Сумма	Минерал
1	82.93	7.54	11.49									101.96	Ртутистое Au
2	83.40	6.79	8.61									98.80	Ртутистое Au
3	87.11	6.28	8.48									101.87	Ртутистое Au
4			12.54	36.46	1.52		6.2	16.53	25.22			98.47	Hg-тетраэдрит
5				38.95	3.39		20.23	8.13	27.38			98.08	Теннантит
6			15.15	32.23			4.61	19.34	25.48			96.81	Hg-тетраэдрит
7			82.32						17.39			99.71	Киноварь
8				34.90		5.96	5.71	24.97	27.3			99.84	Тетраэдрит
9										51.74	49.4	101.14	Кварц
10				38.78	0.93	5.79	3.92	24.93	26.61			100.96	Тетраэдрит
11				38.81	3.28		20.52	9.75	27.5			99.86	Теннантит
12			33.71	23.60			15.43	2.51	24.79			100.05	*Акташит*

позволяет проводить рентгеноструктурный анализ. Судя по взаимоотношениям с другими минералами акташит и мышьяковистый груздевит образовались ранее или одновременно с Hg-тетраэдритом.

Таким образом, в рудах месторождения Кючюс обнаружен мышьяковистый груздевит. Находка данного минерала свидетельствует о непрерывности серии акташит-груздевит.

Литература

1. *Брызгалов И. А, Щербачев Д. К., Конышев В. О.* Акташит в рудах золото-ртутного месторождения Кючюс (Северо-Восточная Якутия)//Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 2. С. 241–244.

2. *Васильев В. И.* Акташское месторождение как пример карбонатно-киноварного минерального типа ртутной рудной формации//Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской области.М.:Наука, 1968. С. 76–113.

3. *Спиридонов Э. М., Крапива Л. Я., Гапеев А. К.* и др. Груздевит $Cu_6Hg_3Sb_4S_{12}$ – новый минерал из сурьмяно-ртутного месторождения Чаувай (Средняя Азия)//ДАН СССР, 1981. Том 261. № 4. С. 971–976.

Гидротермальная золото-висмутовая минерализация в хромититах участка «Егарт» (Войкаро-Сыньинский рудный район, Полярный Урал)

Р. И. Шайбеков[1], М. М. Гайкович[2]

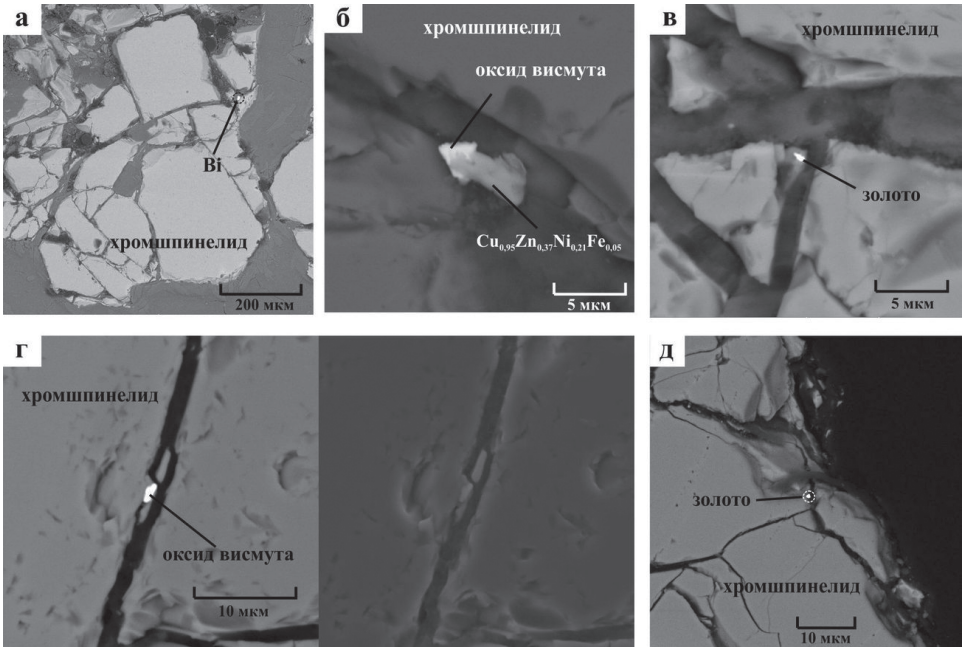
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shaybekov@geo.komisc.ru*
[2]ЗАО «МИРЕКО», Сыктывкар

Лагортинское рудное поле, в северо-восточной части которого располагается участок «Егарт», находится в западной части Лагортинско-Кэршорского рудного узла, входящего в состав Войкаро-Сыньинского рудного района Полярно-Уральской металлогенической зоны. Оно объединяет высокохромистые рудные обособления позднего этапа оруденения, связанного со становлением дунитов дунит-гарцбургитового структурно-вещественного комплекса (СВК).

Участок «Егарт» был выявлен в 2010 году на правобережье р. Лагортаегарт в пределах восточного склона Полярного Урала. В строении рудопроявления участвуют образования дунит-гарцбургитового СВК представленные крупным силлообразным телом дунитов, сложенным парагенерациями дунитов, гарцбургитов и пироксенитов, формирующие ореол в кровле материнского тела. В апикальной части дунитов были выявлены скопления высокохромистых руд средне и густовкрапленных с содержанием Cr_2O_3 от 13.3 до 43.6 %, хромшпинелид руд высокохромистый, представленный хромитом и феррохромитом.

В результате изучения 29 аншлифов хромититов и интерпретации результатов микрозондовых исследований была установлена золото-висмутовая минерализация в рудах приповерхностной части, а также в керновом материале из 9 скважин глубиной до 140 м.

Золото-висмутовая минерализация (рис. 1) преимущественно отмечается в трещинах (реже в сростках) хромшпинелидов, нередко встречается в ассоциации с сульфидами меди и никеля, в объеме варьируя от долей до первых процентов. Форма выделений Bi разнообразная — от комковатых изометричных до удлиненно-вытянутых зерен размером до 15 микрон. По составу, он представлен двумя разновидностями — собственно самородный висмут и его кислородные модификации. Содержание висму-



Растровые электронно-микроскопические снимки золото-висмутовой минерализации в хромититах участка «Егарт»

та колеблется от 65.4 до 100 %, кислорода от 0 до 34.6 %. Золото образует изометричные, удлиненно-вытянутые зерна размером до 2–3 мкм располагающиеся по трещинам в хромшпинелидах, либо находящиеся в сростках с ними. По составу золото в большинстве случаев однородно, но иногда отмечается примесь серебра до 1.64 %. Дабы исключить искусственное загрязнение висмутом аншлифов, была выполнена повторная, исключающая его попадание, полировка со срезом поверхности на глубину 1 мм. Последующее их изучение показало, что количество висмута с глубиной уменьшаются, но пропорционально увеличивается объём самородного золота, иногда с примесью серебра, находящегося в сростках с хромшпинелидом.

По данным предшественников самородный висмут в ультрабазитах был впервые обнаружен А. Б. Макеевым [1] в редковкрапленных метаморфизованных хромитовых рудах и аподунитовых серпентинитах массива Рай-Из Полярного Урала. По результатам одиннадцати анализов содержание висмута в нем варьирует в пределах 98.3–100.4 %, но нередко с высоким содержанием платины от 2.17 до 2.55 %. В результате им выделяется новая платиновая разновидность самородного висмута. По нашим исследованиям в пределах участка «Егарт», других хромитоносных участков Лагортинско-Кершорской площади, а также в хромовых рудах Саранпауля данной формы висмута не было встречено, сам же самородный висмут и его оксидные формы в хромовых рудах присутствует повсеместно. Не отмечается и тенденцию к увеличению с глубиной, лишь фиксируется его неравномерное распределение по разрезам скважин.

Незначительная глубина распространения в хромшпинелидах висмутовой минерализации на участке «Егарт» возможно связана с незначительным объемом гидротермального воздействия в процессе метаморфизма хромовых руд, а также же обуславливается присутствием относительно небольшого количества висмутсодержащих минералов, которых, видимо, оказалось недостаточно для формирования более значительных содержаний самородного висмута. Наибольший интерес, в хромовых рудах участка, вызывает присутствие множества самородных выделений золота в сростках с хромшпинелидом, хотя в среднем, по нашим данным, его количество не превышает 0.003 г/т.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Коми р_север_а № 13-05-98819, проекта УрО и ДВО РАН №12-С-5-1006, научной школы НШ-4795.2014.5.

Литература

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

Минеральный состав руд Кюнгютчайского рудного поля (Азербайджан)

С. Ф. Велизаде, Р. Б. Керимов

Институт Геологии Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку; *anrugo@rambler.ru*

В пределах Кюнгютчайского рудного поля, приуроченного к песчано-глинистым отложениям юрской черносланцевой толщи, обогащенной $C_{орг.}$, на долю золото-сульфидного оруденения приходится до 5 % массы указанных пород. Оруденение здесь представлено линзовидно-пластообразным, линзовидно-конкреционным и прожилково-вкрапленным типами, заметно отличающимися друг от друга по концентрации благородных металлов и редких элементов. С практической точки зрения наибольший интерес представляют руды прожилково-вкрапленного типа, содержащие наиболее высокие концентрации указанных компонентов. Основная масса сульфидов рудного поля характеризуется вкрапленной текстурой. На участках, сложенных эпигенетичными образованиями, прослеживаются прожилково-вкрапленные руды. Локально проявлены руды, обладающие пятнистой, массивной и полосчатой текстурами.

Доминирующим минералом руд, в целом характеризующихся довольно простым минеральным составом, является пирит, представленный как сингенетичными, так и эпигенетичными образованиями. Сингенетичные образования минерала, встречающиеся обычно в виде неравномерно распределенной в песчано-глинистых сланцах рассеянной вкрапленности, представлены мелкими изометрическими зернами и их небольшими скоплениями, реже – различного размера линзовидными сгустками мелкозернистых агрегатов, обладающих массивным строением. Местами отмечаются довольно крупные обычно неправильной формы аллотриоморфнозернистые агрегаты минерала. В ряде случаев в выделениях пирита наблюдаются реликты колломорфно-зонального строения. Иногда зерна пирита слагают кукурузо- и розетковидные обособления. Отмечается тончайшая сыпь точечных зерен пирита, слагающих кольцевидные агрегаты, и его крючкообразные выделения с извилистыми контурами. Зерна пирита часто содержат многочисленные включения нерудных минералов из вмещающих пород. Нередко в них отмечаются признаки хрупких деформаций и при этом форма катаклазированных обособлений минерала, в основном, сохраняется без изменения. Характерно присутствие глобулярных агрегатов пирита, размером от 5 до 70–90 мкм в поперечнике, которые отмечаются как в виде одиночных индивидов, так и их мелких скоплений. При травлении этих обособлений, особенно при изучении их под электронным микроскопом, выявляется тесное срастание мельчайших зерен пирита диаметром 0.1–1.0 мкм в поперечнике. Нередки линзовидные микропрослойки, сложенные различного размера фрамбоидами и созданные ими четковидные образования. Приуроченность подобных агрегатов пирита к прослойкам песчано-глинистых отложений, обогащенным $C_{орг,}$, и частая ассоциация их с его псевдоморфозами по микрофаунистическим остаткам позволяют считать указанные обособления биогенными образованиями. Эпигенетичный пирит, не обладающий большим разнообразием форм проявления, обычно наблюдается в виде хорошо ограненных зерен. Марказит встречается в виде мелкозернистых розетковидных радиально-лучистых агрегатов, размеры которых иногда достигают 1.5 см. Халькопирит, имеющий незначительное распространение, образует мелкие выделения неправильной формы, ассоциирующие с пиритом. Изредка он сопровождается мелкими зернами сфалерита. Арсенопирит, встречающийся редко и обнаруживающий тесную ассоциацию с пиритом, представлен идиоморфными зернами ромбического сечения и шестоватыми индивидами, приуроченными к выделениям последнего. Пиролюзит имеет незначительное распространение и обычно в виде тонковетвистых агрегатов наблюдается вдоль трещинок кальцита. Псиломелан слагает небольшого размера редкие сажистые образования в песчано-глинистых сланцах. Среди нерудных минералов, имеющих эпигенетичный характер и сопровождающих сульфиды, наиболее распространенными являются кварц, различные карбонаты – кальцит, сидерит, доломит, которым местами сопутствуют также барит, серицит, гипс и др.

В рудопроявлениях Кюнгютчайского рудного поля основная масса золота установлена в пирите в тонкодисперсном виде. В рудоносных зонах золоту сопутствуют серебро, медь, свинец, цинк, молибден, кобальт, никель, некоторые рассеянные (селен, теллур), а также целый ряд других элементов, характеризующихся повышенными концентрациями.

Данные, полученные при изучении вещественного состава руд, могут способствовать выбору оптимальной технологии выщелачивания из них золота и сопутствующих ему других металлов при проведении экспериментальных работ.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EEF-2012-2(6)-39/14/2.

Вторичные минеральные ассоциации древнейших андезитовых комплексов Центральной Карелии как индикаторы режимов метаморфизма

М. А. Гоголев, С. А. Светов
Институт геологии Кар НЦ РАН, Петрозаводск; *mag-333@mail.ru*

Изучение андезитовых комплексов возрастом около 3 млрд лет, характеризующих инициальные этапы развития корово-мантийных систем, является актуальной проблемой современной геологии. Для проведения на данных объектах корректных петрологических и геодинамических построений важно выполнить предварительное изучение их метаморфических преобразований.

В данной работе представлены результаты изучения наиболее сохраненных мезоархейских андезитовых серий Хаутаваарского и Койкарского доменов Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса, обрамляющего западную границу палеоархейского Водлозерского микроконтинента [3].

Андезитовая ассоциация Хаутаваарского домена представлена фрагментом субвулканического некка (площадью 5 км^2) и комплексом прижерловых лавовых и пирокластических пород, по геохимическому составу принадлежащих к известково-щелочным породам адакитовой серии [3]. Возраст субвулканических андезитов по данным изучения U-Pb системы в цирконах (SHRIMP-II) составляет — 2958.7±6.0 млн лет [3]. Минеральный состав пород изучался с использованием СЭМ Vega II с энергодисперсионным микроанализатором INCA. Для андезитов характерны гломеропорфировые структуры, в которых вкрапленники (размером 1–10 мм) представлены магнезиальной и чермакитовой роговыми обманками и олигоклазами в соотношении 1:1. Первичный минеральный парагенезис в породах представлен роговой обманкой, олигоклазом, флогопитом, кварцем, магнетитом и сульфидами меди и железа. В изучаемых породах установлены следующие минеральные замещения: по магнезиальной роговой обманке развивается вторичный актинолит; олигоклаз в центральных частях зерен замещается серицитом и соссюритизируется; по всем первичным минералам развивается эпидот, хлорит и кальцит.

Андезитовый комплекс Койкарского домена представлен несколькими крупными субвулканическими телами (площадью до 0.25 км^2) и дайками малой мощности (< 5 м), относимых к группе андезидацитов-дацитов известково-щелочного ряда. Возраст субвулканитов по данным U-Pb метода (по цирконам) составляет 2935±20 млн лет [2], что коррелирует с результатом изучения цирконов методом SHRIMP в дайковой фазе, для которых установлен возраст – 2927.5±9.1 млн лет. Андезидациты имеют порфировую структуру, вкрапленники в них выполнены плагиоклазом (An_{10-15}) и кварцем. Главные минералы матрикса породы представлены плагиоклазом и кварцем, второстепенные - хлоритом, эпидотом, апатитом, цирконом, сфеном, рутилом, сфалеритом, пиритом и гематитом. По трещинам в плагиоклазе развивается биотит и кальцит.

Для андезитовых комплексов изучаемых доменов была выполнена оценка температур и давления метаморфических преобразований с использованием программ TPF (Hbl-Pl-Q термобарометр [6]) и Geopath [5], и биотитового термометра [1].

Расчет PT-условий метаморфизма андезитового комплекса Хаутаваарского домена позволил получить по реликтовым зернам роговых обманок значения T=550±50 °C и P=2.5±0.5 кБар, характеризующие условия амфиболитовой фации. Однако данные параметры, рассчитанные вероятно по первично-магматическим минералам, скорее соответствуют условиям поздней кристаллизации, а не вторичным преобразованиям. Термобарометрические расчеты по составам вторичных минералов (актинолиты и плагиоклазы) дают значения T=450±20 °C и P=1±0.5 кБар. По биотитовому термометру получены значения T= 430–450 °C.

Детальное изучение цирконов из субвулканитов позволило выделить метаморфическую популяцию зерен, возраст которых (по данным U-Pb метода, SHRIM-II) равен — 2699.5±9.9 млн лет (Хаутаваарский домен) и 2685.1±9.5 млн лет (Койкарский домен).

Проведенные исследования мезоархейских андезитовых комплексов Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса позволили установить, что метаморфические преобразования проходили на рубеже 2.67-2.71 млрд лет в интервале T=430-470°C и P<2 кБар и привели к тому, что в андезитах первичная минеральная ассоциация сохранилась лишь в виде реликтовых участков зерен.

Литература

1. *Астафьев Б. Ю.* Метасоматиты метаморфических комплексов Карельского геоблока: автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. СПб, 1996. 314 с.

2. *Бибикова Е. В., Крылов И. Н.* Изотопный возраст кислых вулканитов Карелии // ДАН СССР, 1983. Т. 268, № 5. С. 189–191.

3. *Светов С. А., Гоголев М. А., Светова А. И., Назарова Т. Н.* Ксенолиты и автолиты в древнейшей адакитовой серии Фенноскандинавского щита // Труды Карельского научного центра Российской академии наук, 2012. № 3. С. 122–136.

4. *Gerya T. V., Perchuk L. L.* Geopath: a new computer program for geotermobarometry and related calculations with IBM PC. IMA. The 15th General Meeting. Beijing. Abstracts, 1990. V. 2. 1010 p.

5. *Hollister L. S., Grissom G. C., Peters E. K., Stowell H. H., Sisson V. B.* Confirmation of the empirical correlation of the Al in hornblende with pressure of solidification of calc–alkaline plutons. American Mineralogist, 1987. V. 72. P. 231–239.

Новые данные по минералам платиноидов из россыпей Верх-Нейвинского гипербазитового массива (Средний Урал)

Д. А. Варламов[1], В. В. Мурзин[2]

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*
[2]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; *murzin@igg.uran.ru*

Объектом данного исследования стали МПГ (минералы платиновой группы) из аллювиальных (современных и захороненных) золото-платиноносных россыпей, расположенных в пределах Верх-Нейвинского массива офиолитовых гипербазитов (Средний Урал, 70 км севернее г.Екатеринбурга). Массив является зональным по структуре, в нем отчетливо выделяются два основных комплекса: более древний дунит-гарцбургитовый (внутренний, возраст – O_3-S_1) и более поздний, «полосчатый» дунит-клинопироксенит-габбровый (внешний, возраст – S_2-D_2). Среди МПГ выделяются три типа парагенезисов: (1 и 2) первичные: интерметаллиды рядов (а) Os-Ir-Ru и (б) Pt-(Rh)-Fe-(Cu), а также магматические сульфиды ряда эрликманит-лаурит [1]; (**3**) вторичный комплекс сульфидов, сульфоарсенидов, антимонидов, сульфо- и арсеноантимонидов и вновь образованных самородных фаз МПГ, сформированный в процессах коррозии зерен первичных парагенезисов и обрастания их вновь образованными фазами, хорошо сохранившийся на поверхностях зерен первичных МПГ. Основным источником МПГ, вероятно, служат мелкие тела хромитов, приуроченные в основном к внутренней части массива. Находки МПГ в породах или рудах единичны, поэтому основным объектом исследований стали зерна МПГ из россыпей. Детальное описание морфологии и составов основных МПГ из россыпей массива приведено в работах Мурзина и др. [1] и Баданиной и др. [2], здесь же приведены данные о находках новых фаз МПГ, либо ранее не диагностированных для массива, либо с уникальными составами, не описанными в литературе. Большинство фаз характеризуется малыми размерами и найдены в виде включений в первичных интерметаллидах, каемок по ним же, индивидуальных фаз в сложных вторичных каймах и т. п. Химический состав МПГ (таблица) и их кристаллохимические формулы выбраны из 3–4 анализов разных зерен наибольшей крупности для исключения влияния матрицы на анализ.

Самородные элементы и интерметаллиды. В сложных зональных каймах преимущественно ирарситового и эрликманит-лауритового составов достаточно часто встречаются выделения вновь образованных (или сформированных в ходе коррозии) практически чистых осмия и (редко) иридия размером до 10-12 мк, а также новообразованного $OsIr_2$ – до 50 мк;

В матрице рутениридоосмина встречены гомогенные включения размером до 20 мк ранее не описанного беспримесного родиевого аналога тетраферроплатины – RhFe;

Сульфоарсениды. В изученных зернах подавляющие объемы арсенидных кайм сложены сложными агрегатами ирарсита, однако, встречены небольшие зоны (до 10–15 мк), сложенные практически чистыми руарситом (RuAsS) и осарситом (OsAsS);

Антимониды. В качестве каемок и однородных включений (до 10–20 мк) в зернах никелисто-медистой тетраферроплатины выявлены ранее не описанные фазы составов $Cu_{0.8}(Ni,Pd)_2Sb$, RhSb, (Rh,Ni)Sb, (Rh,Ru)Sb;

Арсеноантимониды. В виде отдельных индивидов до 130 мк установлены фазы состава, близкого Pd_5AsSb (наиболее вероятно, изомертиит – $Pd_{11}As_2Sb_2$), с каймами ртутистой фазы $Pd_9(As,Sb)_2Hg_3$. Принадлежность арсеноантимонидов к какому-либо парагенезису пока неясна, хотя сходные по составу игольчатые включения «распадного» облика установлены в нескольких зернах ферроплатины. Возникновение ртутистой наложенной фазы, возможно, связано с применением ртути при добыче старателями золота в Шишимских россыпях.

Представительные составы некоторых новых фаз МПГ (в мас.%)

	S	Fe	Ni	Cu	As	Ru	Rh	Pd	Sb	Os	Ir	Pt	Total
RhFe	0.00	31.33	1.17	3.97	0.02	0.00	63.57	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	100.64
$Cu_{0.8}(Ni, Pd)_2Sb$	0.00	0.43	4.18	13.40	0.35	0.01	0.00	46.61	32.07	1.04	0.00	2.70	101.03
RhSb	0.13	0.20	0.03	0.30	0.00	2.95	41.28	0.00	55.63	0.00	0.00	0.03	100.54
(Rh, Ni, Pt)Sb	0.13	0.39	12.8	0.24	0.04	0.48	14.3	1.44	55.25	0.13	2.25	11.45	99.10
(Rh, Ru)Sb	0.07	0.05	0.04	0.18	0.00	7.31	35.57	0.00	54.25	1.29	0.34	0.13	99.23
Pd_5AsSb	0.02	0.08	0.32	1.14	10.18	0.21	0.00	71.83	16.94	0.00	0.18	0.00	100.89

Отдельно следует сказать о присутствии в тяжелой фракции россыпей значимого количества фаз (в виде сростков), отвечающих по составу самородному хрому, карбидам, силицидам, ферритам и алюминитам хрома (в том числе – в россыпях, заведомо не подвергавшихся инструментальной добыче). Аналогов данных фаз в породах массива нет установлено. Не исключено, что формирование подобных фаз связано с восстановлением хромшпинелидов до бескислородных фаз при действии низовых пожаров на рудные залежи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-05-01166) и программы Президиума РАН № 23 (проект 12-П-5-1020 УрО РАН).

Литература

1. *Мурзин В. В., Суставов С. Г., Мамин Н. А.* Золотая и платиноидная минерализация россыпей Верх-Нейвинского массива альпинотипных гипербазитов (Средний Урал). Екатеринбург: УГГГА, 1999. 93 с.

2. *Баданина И. Ю., Малич К. Н., Мурзин В. В.* и др. Минералого-геохимические особенности платиноидной минерализации Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал, Россия) // Труды ИГГ УрО РАН. Вып. 160. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. С. 188–192.

3. *Мурзин В. В., Суставов С. Г.* Новые данные о минералах ряда лаурит-эрликманит и их мышьяковистых разновидностей // Доклады АН (Россия). 2000. Т. 370. № 3. С. 380—382.

Анатомия алмазов из месторождения Ичетью, Средний Тиман

Е. А. Васильев[1], В. А. Петровский[2], В. И. Силаев[2], А. Е. Сухарев[2], А. В. Козлов[1]

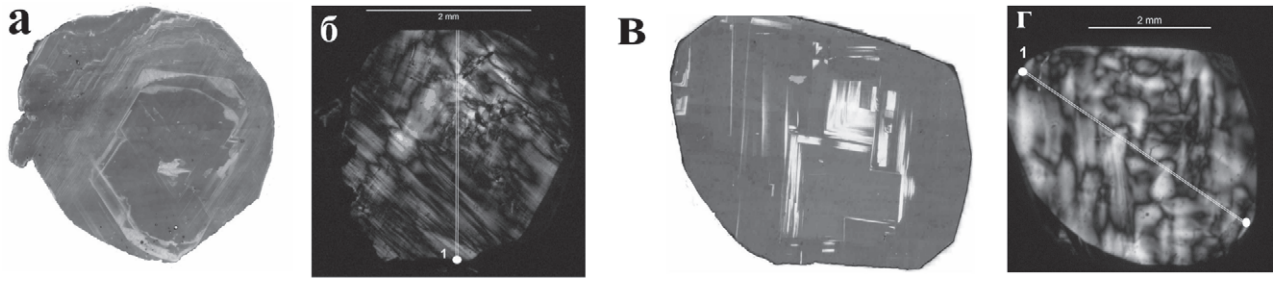
[1]Горный Университет, Санкт-Петербург; *simphy12@mail.ru*

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

Проведено исследование внутреннего строения кристаллов алмаза из месторождения Ичетью на Среднем Тимане. Ранее алмазы из этой россыпи были исследованы методами ФЛ и ИК спектроскопии, после чего для детального изучения анатомии было отобрано шесть образцов класса –2+4 мм. Из кристаллов были изготовлены пластины толщиной 0.3–0.4 мм. Пластинки сфотографированы в скрещенных поляризаторах для визуализации их внутренних неоднородностей. Спектры ИК поглощения зарегистрированы по профилям с шагом 100–150 мкм, локальностью 100 мкм. По спектрам определены концентрация азота (N_{tot}), его доля в форме B1 дефектов (% B1), параметры полос поглощения на центрах B2 и системы 3107 $см^{-1}$. Кроме того, получены фотографии катодолюминесценции пластин и определен ее спектральный состав.

Согласно полученным данным, ичетъюские алмазы в целом характеризуются голубой люминесценцией (A-полоса, система N3 оптически-активных центров), но при этом слои роста и плоскости скольжения декорируются зеленой люминесценцией (система H3). Интенсивная зеленая люминесценция характерна так же и для поверхности некоторых кристаллов. Кроме того, в пластине кристалла № 29 выделяются маленькие области с розовой люминесценцией, обусловленной оптически активными центрами системы 575 нм.

При исследовании **кристалла № 20** получены следующие результаты (макс/мин): N_{tot} = 500/10 ppm, % B1 = 25/0, B2 = 3/0 $см^{-1}$. В ИК-спектрах с периферии пластин нет полос B1 и B2, что указывает на сложную термическую историю образца. В центре кристалла регистрируется максимальная концентрация водорода, однако коэффициент поглощения B2 имеет здесь минимум. Для **кристалла № 97** установлено: N_{tot} = 670/420 ppm, % B1 = 52/45, B2 = 13.7/4.7 $см^{-1}$. Картина ИК-поглощения этим алмазом асимметрична из-за присутствия в нем зоны с пониженным содержанием структурного азота и повышенным содержанием водородных дефектов. Это в сочетании с неоднородностью поглощения на дефектах B2 свидетельствует о неравномерности растворения. При исследовании **кристалла № 37** получено: N_{tot} = 1030/920 ppm, % B1 = 100/99, B2 = 31.7/24.4 $см^{-1}$. По характеру катодолюминесценции



Картины катодолюминесценции (а, в) и двупреломления (б, г) в пластинах алмазов № № 29 (а, б) и 97 (в, г). Линиями на б, г показаны профили измерения ИК поглощения

этот образец самый однородный. В его пределах выделяется только прямоугольный участок в центральной части. Высокая доля B1 дефектов и скачкообразное увеличение концентрации структурного водорода в поверхностном слое. указывают на то, что этот алмаз претерпел естественный отжиг на последних стадиях роста. Ранее уже отмечалось, что в алмазах с наиболее агрегированными азотными дефектами выше и концентрация водородных центров. **Кристалл № 29** характеризуется следующими свойствами: N_{tot} = 1003/600 ppm, % B1 = 60/20, B2 = 18/1 см$^{-1}$. Имеющиеся в нем внутренние напряжения не позволяют по двулучепреломлению четко выявить анатомическое строение, В картине катодолюминесценции наблюдается множество зеленых линий. В центре рассматриваемой пластины значение N_{tot} достигает максимума, затем выявляется зона с понижением валовой концентрации структурного азота до 100 ppm, а вблизи поверхности эта концентрация возрастает до 350 ppm. Такое распределение азота и соответствующее ему изменение коэффициента поглощения на B2 дефектах объясняются асимметрией растворения кристалла. Для **кристалла № 44** установлены: N_{tot} = 2000/1500 ppm, % B1 = 100. Дефекты A и B2 не зарегистрированы. Отсутствие системы B2 указывает на высокую температуру естественного отжига, в ходе которого эти дефекты распались. В **кристалле № 61** концентрация азота в форме B1 превышает 1500 ppm, коэффициент поглощения на дефектах B2 более 16 см$^{-1}$. Области с максимальной концентрацией азота до 3000 ppm соответствует максимальное поглощение на водородных дефекта, достигающее 70 см$^{-1}$. Этот образец примечателен еще и существенным ИК-поглощением с максимумами при 1430, 1450, 1500 см$^{-1}$, что говорит о присутствии в нем кластеров межузельных атомов углерода, формирующих центры B2.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в ичетъюских алмазах наряду с очевидными морфологическими признаками мантийного растворения имеются и более тонкие анатомические признаки этого, выявляющиеся по картинам аномального двулучепреломлении и катодолюминесценции. Обнаруженная асимметричность растворения относительно зон роста свидетельствует о том, что растворение осуществлялось в потоке, а не в стоячей среде. Высокая степень агрегации атомов азота в структуре алмазов и признаки разрушения B2 дефектов вплоть до полного их исчезновения (кристалл № 44) свидетельствуют о высоких температурах постростового мантийного отжига. Полученные результаты подтверждают закономерность прямой корреляции содержания водорода со степенью агрегации азота в структуре алмаза, а так же указывают на сложную кинетику образования и распада центров B2, что открывает новые возможности для разработки геотермометра, основанного на закономерностях трансформации дефектов кристаллической структуры в алмазе.

Вещественный состав твердых пород грязевых вулканов Азербайджана

Т. М. Сараджалинская
Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана, Баку; *t.saradjalinskaya@mail.u*

Азербайджан является классической областью развития грязевых вулканов, в пределах которого расположено свыше 220 вулканов. Однако до сегодняшнего времени информация о вещественном составе твердых выбросов грязевых вулканов была весьма ограничена. В связи с этим основное внимание было уделено им.

Особеностью исследуемых грязевых вулканов является, то что при переодичском извержении они поставляют большое количество пород, почти с одинаковой гранулометрией, состоящей в основном из туфопелитового материала. Количество псаммита незначительное. Характеризуются породы порфировой и витропорфировой структурами с различными структурами основной массы. Основная масса представлена измененным вулканическим стеклом темно-бурого или черного цвета.

Выявленны в разных количествах кремнистые и вулканогенные породы, что позволяет выделить два типа генетических связей. Это туфосилициты и кремнистые туфы. В туфосилицитах SiO_2 73–90 %, а пирокластики условно можно принимать не более 12–18 %. В кремнистых туфах значения SiO_2 колеблится от 45.5 до 64.9 %.

Изученные туфы по крепкости не уступающие кремнистым породам. По размерности и характеру обломков они варьируют от пелитовых до псаммитовых разностей, а также обломки туфов, относящиеся к категориям: кристалло-литокластическим и кристалло-кластическим.

Исследуемые породы характеризуются довольно выдержанным минеральным составом: кварц, полевые шпаты (калиево-натриевые), плагиоклаз часто с зональным строение. Отмечаются темноцветные – авгит, эпидот, биотит, хлорит, базальтическая роговая обманка красновато-бурого цвета, что типично для вулканических пород. Из рудных – гематит, магнетит.

Анализ фактического материала дает основание считать, что поступление и накопление кремнезема тесно связно с пироклстикой. Это может быть процесс перекристаллизации мельчайших частичек вулканической пыли. Кремнистое вещество также может состоять из мелко-микрокристлического квара.

Установлено глубинное происхождение пород, структура которых не превышает алевритовую размерность. Это может рассматриваться как одно из доказательств того, что пирокластика, сформировавшая туфогенные породы, в том числе и силииты траспортировались вулканическим процессом, в связи последнего с зонами магматических тел, являющихся источником кремнезема.

Современный взгляд на литолого-петрографическую характеристику продуктивной толщи Азербайджана

М. А. Эфендиева, В. В. Коробанов, У. Г. Вагабов
Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана, Баку; *m.efendiyeva@mail.ru*

Анализ минералогического состава пород продуктивной толщи (ПТ) Азербайджан как, песчанистых, так и глинистых прослоев и свит установил их различия. Если в песчанистых породах преобладающим породообразующим минералом является кварц, то в глинистых образований резко возрастает роль полевых шпатов и обломков пород. Отличаются эти слои и свиты и по составу тяжелых минералов. В глинистых породах тяжелые минералы характеризуются гораздо большим разнообразием видов. Здесь в большом количестве присутствуют эпидот, слюды, хлорит и роговые обманки, в то время как дистеново-ставролитовая ассоциация, а также комплекс «устойчивых» минералов (граната, рутила, турмалина и др.) характерно только для песчаных пород ПТ (Коссовская, 1954). Как было установлено одним из первых исследователей пород ПТ — Батуриным В. П. (1931) тяжелая фракция минералов песков из отложений ПТ характеризуются присутствием в ее породах дистеново-силлиманитовой ассоциации, которая аналогична по составу материалу сносимого с современного Волжского бассейна. В то время как такой минерал, как дистен полностью отсутствует как в глинах ПТ, так и в глинистых ассоциациях осадочного комплекса Большого и Малого Кавказа. Явления цикличности в раз-

резе ПТ говорит об проявлении колебательных процессах земной коры, о чем свидетельствует и чередование различных по составу пород слагающих их (Султанов, 1958, Хаин, Гаджиев и др., 2007). Источники сноса на протяжении века Продуктивной толщи на различных этапах развития периодически сменяли друг друга, о чем говорят различия минералогического состава этих пород. Так в периоды отложения отдельных песчаных прослоев, а также свит, преимущественно сложенных песчаным материалом основной принос материала происходил за счет вод дельт Палео-Волги, Палео-Куры, Палео-Араза, Палео-Самура и др. более мелких Палео-рек. В то время, как формирование отдельных глинистых прослоев и глинистых свит, сложенных преимущественно глинистым материалом основное количество минеральных обломков поступало из районов Большого и Малого Кавказа.

Проведенные исследования позволили с новых позиций взглянуть на условия седиментации, имевшее место на протяжении века Продуктивной толщи. Правильная реконструкция условий в которых происходило накопления отложений ПТ позволили полученные результаты положить в основу последующего построения моделей палеобассейна ПТ на различных этапах его развития. Это возможно поставит точку в споре ученых о источниках сноса в бассейн седиментации ПТ: склоны Большого и Малого Кавказа (Алиев, 1949, Султанов, 1958, Коссовская, 1954) или дельта Палео-Волги (Батурин,1931, Потапов, 1954) или они периодически сменяли друг друга.

Выводы. Полученные результаты подтверждают предыдущие исследования о том, что условия седиментации на протяжении века продуктивной толщи находились в непосредственной зависимости от характера тектонических процессов.

Эти процессы в первую очередь обуславливали эвстатические колебания дна палеобассейна в результате которых происходили изменения палеогеографических условий процессов седиментации, а это сильно влияло на смену источников сноса и соответственно приводило к смене литологических характеристик сформировавшихся разрезов ПТ.

Так если на времени образования песчаных слоев формирование разреза происходило за счет приноса песчаного материала водами дельт Палеорек, то накопление глинистых слоев шло за счет сноса терригенного материала с областей Большого и Малого Кавказа.

Литература

1. *Алиев Г. А.* Петрография третичных отложений Азербайджана, Б., Азнефтеиздат, 1949. С. 345

2. *Батурин В. П.* Петрография песков и песчаников Продуктивной толщи. Физико-географические условия века Продуктивной толщи.,Труды Азербайджанского нефтяного исследовательского Института. Вып. 1. Изд-во «АНХ», 1931 Б. 95 с.

3. Коссовская А. Г. Литолого-минералогическая характеристика и условия образования глин продуктивной толщи Азербайджана,Труды Институт геологии. Вып. 153. Геол.серия №64, Изд-во АН СССР, 1954. С. 107.

4. *Потапов П. И.* Апшеронская нефтегазоносная область, Изд-во АН Азерб. ССР, 1954. С. 456.

5. *Султанов А. Д.* Литология Продуктивной толщи Апшеронского полуострова, Изд-во АН СССР, 1958. М., 141 с.

6. *Хаин В. Е., Гаджиев А. Н., Кенгерли Т. Н.* О тектонической природе Апшеронского порога Каспийского моря, Доклады Академии наук РАН, 2007. Т. 414. № 4. С. 523–527.

Зональность клинопироксенов вулканитов морозовской свиты (RF_3mr) хребта Пай-Хой

Т. А. Канева

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

Минералы вулканических и субвулканических пород, испытавших быстрое охлаждение, за счет чего они сохраняют кристаллизационную (ростовую) неоднородность той или иной природы, являются принципиально важным источником информации об условиях образования этих пород. Однако, породы затронуты метаморфическими процессами и восстановление эволюции вулканитов является сложной задачей. Многие минералы в этих условиях часто полностью замещены новообразованными фазами и их смесями (альбит, хлорит, актинолит и др.), и единственным породообразующим минералом, сохраняющим первичный состав, остается клинопироксен. Петрологическая информативность клинопироксенов особенно актуальна, поскольку это единственные минералы вулканитов морозовской свиты не измененные вторичными процессами.

Методом микрозондового анализа нами были изучены вкрапленники клинопироксенов из вулканитов морозовской свиты (RF_3mr) северо-восточной части хребта Пай-Хой. В порфировых трахибазальтах морозовской свиты (RF_3mr) фенокристаллы сложены

Состав клинопироксенов из трахибазальтов морозовской свиты

Обр.	2708-06			2711-01										2721-01						
мас. %	1-1 ц	1-2 пер	1-3 кр	0-2 ц	0-3 пер	0-4кр	0-5 ц	0-6 кр	1-1 пер	1-2 ц	1-3 кр	2-1 ом	2-3 ом	1-1 ц	1-2 пер	1-3 кр	2-4 ом	5-1 ц	5-3 кр	5-4 пер
SiO_2	53.04	53.28	52.17	53.63	52.83	52.88	54.38	53.45	54.1	53.3	52.83	52.14	51.42	53.6	52.8	53	48.57	52.3	53.13	52.78
Al_2O_3	1.9	1.51	2.04	2.16	3.05	2.70	2.06	1.92	2.17	1.99	2.45	3.04	3.25	2.39	2.21	1.47	4.46	2.35	1.86	2.51
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	5.21	5.07	6.49	3.69	3.87	5.86	4.78	6.89	3.95	6.17	5.97	8.43	14.31	5.02	7.1	11.11	14.03	4.98	9.48	7.58
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	16.65	16.93	16.68	17.12	17.14	16.77	17.53	17.87	16.65	16.49	16.76	17.37	13.02	16.3	16.03	18.1	12.3	16.6	16.51	16.05
CaO	21.69	22.15	21.11	22.55	22.58	22.15	22.99	19.80	22.4	19.9	21.04	18.33	17.87	23.1	20.79	16.59	18.46	23.2	18.62	21.09
Na_2O	0.25	0.04	0.19	0.36	0.00	0.31	0.28	0.12	0.29	0.09	0.08	0.1	0.43	0.28	0.19	0.17	0.26	0.59	0.04	0.2
K_2O	0.05	0.13	0.09	0.03	0.10	0.02	0.18	0.01	0.03	0.07	0.05	0.01	0.01	0.05	0.04	0.07	0.03	0	0.03	0.05
Сумма	98.79	99.11	98.77	99.54	99.57	100.69	102.20	100.06	99.52	97.95	99.18	99.42	100.31	101	99.16	100.5	98.11	99.9	99.67	100.3
Формульные коэффициенты																				
Si	1.96	1.96	1.93	1.96	1.93	1.92	1.94	1.95	1.98	1.99	1.95	1.92	1.93	1.94	1.96	1.94	1.86	1.90	1.97	1.94
Al	0.08	0.07	0.09	0.09	0.13	0.12	0.09	0.08	0.09	0.09	0.11	0.13	0.14	0.10	0.10	0.06	0.20	0.10	0.08	0.11
AlVI	0.04	0.03	0.02	0.05	0.06	0.03	0.02	0.03	0.07	0.08	0.06	0.05	0.07	0.05	0.05	0.01	0.07	0.00	0.05	0.05
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe'''	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.13	0.00	0.00
Fe''	0.16	0.16	0.20	0.11	0.12	0.18	0.14	0.21	0.12	0.19	0.18	0.26	0.45	0.15	0.22	0.27	0.45	0.02	0.29	0.23
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.92	0.93	0.92	0.93	0.93	0.91	0.93	0.97	0.91	0.92	0.92	0.95	0.73	0.88	0.89	0.99	0.70	0.90	0.91	0.88
Ca	0.86	0.87	0.84	0.88	0.88	0.86	0.88	0.77	0.88	0.80	0.83	0.72	0.72	0.90	0.83	0.65	0.76	0.90	0.74	0.83
Na	0.02	0.00	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.00	0.01
K	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Миналы																				
f	0.15	0.14	0.18	0.11	0.11	0.16	0.13	0.18	0.12	0.17	0.17	0.21	0.38	0.15	0.20	0.26	0.39	0.14	0.24	0.21
Wol	40.73	41.77	37.60	41.57	40.47	37.81	39.53	35.95	43.21	40.49	38.97	31.82	31.93	41.65	39.08	29.66	0.29	40.39	35.73	37.73
En	46.03	46.66	46.76	46.76	46.79	46.13	47.25	48.88	45.06	45.23	46.09	48.07	36.65	44.42	44.31	49.40	0.35	44.91	45.40	44.25
Fs	8.07	7.83	10.20	5.65	5.92	9.03	7.22	10.56	5.99	9.48	9.20	13.07	22.58	7.67	11.00	13.62	0.22	0.91	14.61	11.71

Окончание таблицы

Обр.	4913-3			4913-7					4915-6								4915-1		
мас. %	0-1 ц	0-2 кр	1-7 ом	0-1 ц	0-2 кр	1-1 ц	1-2 пер	1-3 кр	1-1 ц	1-2 кр	1-3 пер	1-8 ц	1-9 кр	2-1 ом	2-2 ом	3-8 ом	1-1 ц	1-2 кр
SiO_2	52.44	51.06	55.57	52.24	51.68	54.24	52.72	51.29	53.7	52	53.8	53	52.78	51.8	56.67	56.11	55.31	55.1
Al_2O_3	2.41	3.91	0.00	2.17	2.7	1.46	1.82	2.77	1.93	3.69	2.2	2.17	2.24	3.36	0.71	0.00	1.54	2.35
Cr_2O_3	0.51	0.00	0.00	0.4	0.00	0.00	0.57	0.00	0.4	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.59
FeO*	4.64	7.98	10.27	4.51	7.47	4.52	4.11	6.61	4.4	6.99	4.65	6.88	7.63	13	12.18	1.43	3.85	5.01
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	16.42	15.21	17.17	16.88	15.63	17.41	16.71	15.9	17.3	15.8	17.13	16.51	16.52	16.6	16.59	16.95	17.92	17.4
CaO	22.64	20.92	12.39	22.71	21.24	22.63	22.98	21.17	23.5	21.6	23.24	21.75	20.76	10.9	12.44	12.64	23.97	23.1
Na_2O	0.00	0.22	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.06	99.30	95.91	98.91	98.72	100.3	98.91	97.74	101	100	101.5	100.3	99.93	95.7	98.92	97.13	103.3	104
Формульные коэффициенты																		
Si	1.94	1.89	2.14	1.93	1.93	1.97	1.95	1.93	1.94	1.90	1.94	1.94	1.94	2.01	2.13	2.15	1.95	1.95
Al	0.10	0.17	0.00	0.09	0.12	0.06	0.08	0.12	0.08	0.16	0.09	0.09	0.10	0.15	0.03	0.00	0.06	0.1
AlVI	0.04	0.07	0.00	0.02	0.05	0.04	0.03	0.05	0.02	0.06	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05
Cr	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Fe'''	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe''	0.14	0.25	0.33	0.14	0.23	0.14	0.13	0.21	0.13	0.21	0.14	0.21	0.23	0.42	0.38	0.37	0.11	0.15
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.19	2.19	2.18	2.20	2.25	2.22	2.21	2.18	2.23	2.20	2.31	2.19
Mg	0.90	0.84	0.98	0.93	0.87	0.94	0.92	0.89	0.93	0.86	0.92	0.90	0.91	0.96	0.93	0.97	0.94	0.92
Ca	0.90	0.83	0.51	0.90	0.85	0.88	0.91	0.85	0.91	0.85	0.90	0.85	0.82	0.45	0.50	0.52	0.91	0.87
Na	0.90	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Миналы																		
f	0.13	0.23	0.25	0.13	0.21	0.13	0.12	0.19	0.12	0.20	0.13	0.19	0.21	0.30	0.29	0.27	0.11	0.14
Wol	41.59	35.37	34.99	40.79	38.62	42.96	42.76	38.65	41.75	36.66	41.46	39.40	37.86	26.54	35.19	38	42.83	41.3
En	45.24	42.63	46.03	46.84	43.71	47.07	46.08	44.75	46.85	43.69	46.16	45.31	45.49	45.98	43.29	45	47.24	45.7
Fs	7.17	12.53	15.43	7.01	11.71	6.85	6.35	10.43	6.69	10.8	7.02	10.58	11.77	20.1	17.81	17.01	5.69	7.37

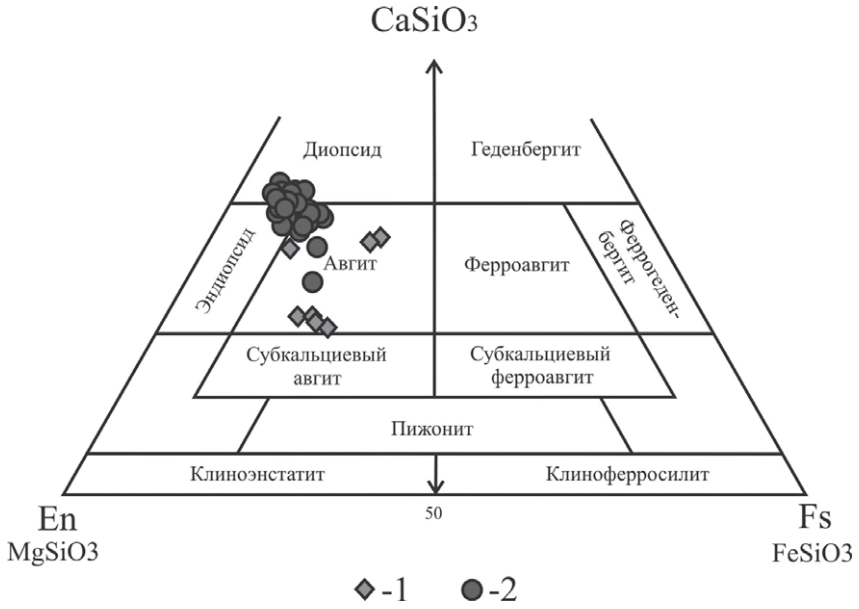


Рис. 1. Положение фигуративных точек состава пироксенов из трахибазальтов морозовской свиты (RF_3mr) на номенклатурной диаграмме моноклинных пироксенов, относящихся к системе $MgSiO_3$-FeSiO3-$CaSiO_3$ [1]. Примечание: 1 – точки составов пироксенов в основной массе; 2 – точки составов пироксенов во вкрапленниках

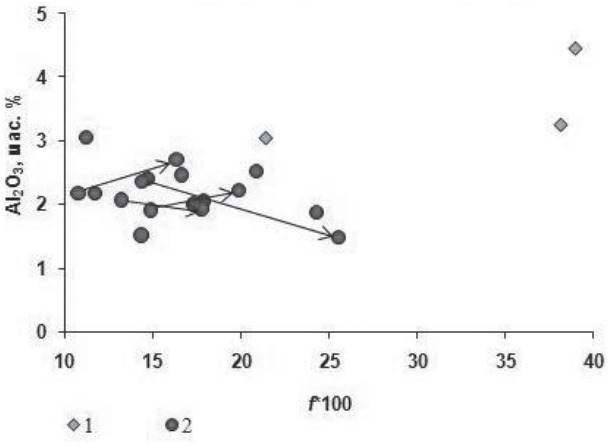


Рис. 2. Состав клинопироксенов из трахибазальтов морозовской свиты (RF_3mr) в кооординатах f - Al_2O_3 мас. %. Стрелка указывает увеличение общей железистости от центра к краю. Примечание: 1 – точки составов пироксенов в основной массе; 2 – точки составов пироксенов во вкрапленниках; $f = (Fe^{2+}+Fe^{3+})/(Fe^{2+}+Fe^{3+}+Mg^{2+})$ – железистость.

клинопироксеном и плагиоклазом. Основная масса представляет собой мелкозернистый агрегат хлорита (пикнохлорит, диабантит), амфибола (актинолит, винчит), эпидот-клиноцоизита и кальцита. Из акцессорных минералов были определены титанит и циркон.

Клинопироксен в трахибазальтах — главный цветной минерал. Все клинопироксены относятся к подсемейству кальциевых пироксенов [1]. Во вкрапленниках он диагностируется как эндиопсид, диопсид и авгит, в основной массе — авгит (рис. 1). Его составы, рассчитанные по микрозондовым анализам, приведены в таблице.

Как показали измерения, клинопироксены во вкрапленниках обладают довольно сложной зональностью, так как наблюдаются различные варианты изменения концентраций отдельных элементов от центра к периферии, а затем к краям кристаллов (см. таблицу). Анализируя тренды изменения клинопироксенов от центра к краю, можно выделить зональность, связанную с фракционной кристаллизацией магмы (обогащение краев зерен Fe, Al).

Железистость во вкрапленниках ($f = Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})*100$) в образцах варьирует в широких пределах: у диопсида она колеблется в пределах f= 10–15, у энсиопсида — f= 12–17.

Наибольшим разбросом по железистости (от f= 17 до f= 39) обладает авгит как во вкрапленниках, так и в основной массе.

Меняется показатель железистости и внутри зерен клинопироксена, большая часть которых имеет сложную зональность: от центров к промежуточным участкам зерен железистость уменьшается, а к краям наблюдается ее резкое увеличение. Но в основном наблюдается тенденция увеличения железистости от центра к краю (рис. 2). Также от центра краю увеличивается содержание Al_2O_3.

Таким образом, вкрапленники клинопироксена представлены эндиопсидом, диопсидом и авгитом, а в основной массе встречается авгит. Составы клинопироксенов свидетельствуют об отличающихся условиях кристаллизации: вкрапленники формировались на глубине и поэтому имеют невысокий показатель железистости (f= 10–25). Клинопироксен в основной массе обладает более высоким показателем железистости (f= 21–39) и, вероятно, формировался при более низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации фенокристаллов.

Работа выполнена при поддержке научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 14-5-НП-195 «Докембрийские вулканиты северо-западного Пай-Хоя».

Литература

1. *Morimoto N.* Nomenclature of pyroxenes. Mineral // Petrol. 1988. N 39. P. 55–76.

Графитовые выделения в карбонатитах Чагатайского комплекса (Узбекистан)

А. Н. Мингалев[1], Ф. К. Диваев[2]

[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

[2]«Центральная геолого-геофизическая экспедиция», Госкомгеологии Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

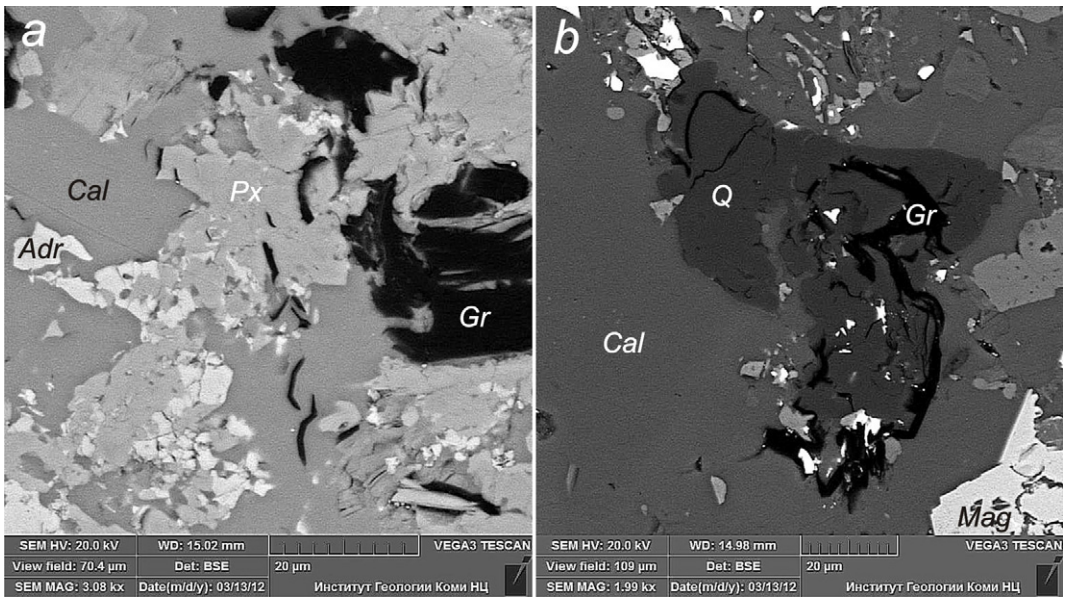
В связи с известными обнаружениями алмазов в карбонатитах большое внимание уделяется выявлению и изучению графита [1]. Графит образуется при восстановительных процессах в условиях высоких температур, что может дать интересные выводы при изучении связи между графитом и минералами, с которыми он ассоциирует. Вследствие чего мы провели предварительные исследования алмазсодержащих карбонатитов чагатайского комплекса с целью нахождения и изучения графита «in situ».

Учитывая, что графит в этих породах является акцессорным минералом, нами был исследован микрозондовым анализом меланократовый биотит-гранат-пироксеновый карбонатит, в котором ранее, после химической обработки породы, были обнаружены и исследованы графитовые частицы [2].

Карбонатит имеет массивную текстуру, пойкилитовую, аллотриоморфнозернистую, местами порфировидную структуру и характеризуется сильными вторичными изменениями, связанными главным образом с перекристаллизацией карбоната. Минеральный состав породы представлен кальцитом, пироксеном, гранатом, биотитом, магнетитом, Ti-магнетитом, апатитом, альбитом, кварцем и калиевым полевым шпатом.

В ходе наших исследований выяснилось, что графит в изучаемой породе имеет ограниченное распространение, локализуясь в определенных местах. Частицы графита представлены как отдельными чешуйками удлиненной или искривленной формы, так и их группами. Чешуйки графита очень мелкие, их размеры варьируют от 1 до 40 мкм. Наряду с чешуйчатой формой также встречаются и прожилковидные выделения графита. В целом графитовые выделения располагаются в межзерновом пространстве, в виде включений в минералах и в ослабленных зонах.

В местах локализации графитовых обособлений развиты пироксен, кальцит, кварц, гранат (андрадит), Ti-магнетит и апатит. Графит приурочен в большей степени к кальциту, пироксену, кварцу, Ti-магнетиту и в меньшей андрадиту.



Графитовые выделения в карбонатите Чагатайского комплекса: a) графитовые чешуйки в ассоциации с пироксеном, андрадитом и кальцитом; b) прожилковые и чешуйчатые выделения графита в кварце, пироксене и магнетите. Adr – андрадит, Cal – кальцит, Px – пироксен, Q – кварц, Mag – магнетит и Gr – графит

Графит, ассоциирующий с пироксеном, кальцитом, андрадитом и Ti-магнетитом имеет чешуйчатые формы или агрегаты из нескольких чешуй (рис., a). Форма их, в основном, удлиненная. Часто они расщеплены и изогнуты. Основная доля чешуйчатого графита, обнаруженного в исследуемом образце, примыкает к зернам пироксена, располагаясь в карбонатном матриксе. В тоже время более мелкие и тонкие чешуйки встречаются в самих зернах пироксена или в межзерновом пространстве, между пироксеновыми зернами. В некоторых случаях графитовые чешуйки контактируют с андрадитом, который имеет тесные срастания с пироксеном.

Прожилковидные выделения графита приурочены к некоторым кварцевым обособлениям (рис., b). Эти выделения имеют удлиненную, часто сильно искривленную форму, которая местами образует ветвистые участки. Это, видимо, связано с трещиноватостью кварцевых зерен, внутри которых и развивался графит. Данное обстоятельство свидетельствует о более позднем образовании графита. Помимо прожилковидных форм здесь же встречается и чешуйчатый графит. В последнем случае графит образуется в местах, где присутствуют пироксеновые и магнетитовые зерна, как внутри кварцевых обособлений, так и на их периферии. Следует отметить, что графит имеет тесные контакты с пироксеновыми и магнетитовыми зернами.

Таким образом, было выявлено, что графит в чагатайских карбонатитах имеет ограниченное распространение и представлен двумя формами выделения – чешуйчатой и прожилковидной. Графит, ассоциирующий с пироксеном, кальцитом и Ti-магнетитом и по все видимости является высокотемпературным, так как в ряде случаев имеет довольно тесные срастания с вышеописанными минералами. Предположительно данный чешуйчатый графит образовался на автометасоматической или метасоматической стадии. Графит, находящийся в ассоциации с кварцем, явно образовался в более поздний низкотемпературный период, возможно в гидротермальную стадию.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов УрО РАН № 12-У-5-1026, № 12-С-5-1035.

Литература

1. *Шумилова Т. Г.* Способ поисков алмазов некимберлитового типа Патент РФ № 2087012. Опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22.

2. *Шумилова Т. Г., Диваев Ф. К.* Предварительные исследования графита из алмазоносных карбонатитов Чагатайского комплекса, Узбекистан // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2007. № 11. С. 2–3.

Сульфиды в породах зоны межформационного контакта (Приполярный Урал)

И. В. Козырева, И. В. Швецова

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

На Приполярном Урале метаморфические породы, развитые на контакте рифей-вендского фундамента и палеозойского чехла, имеют яркую геохимическую специфику: они аномальны по Sn, Be, Ge, Zr, TR и по As. Природа этих метаморфитов конвергентная: отчасти это метаморфизованные докембрийские коры выветривания, отчасти – продукты позднепалеозойского приразломного метасоматоза. Многолетнее исследование этих пород выявило широкий комплекс акцессорных минералов, как распространенных, так и исключительно редких[1, 2]. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения сульфидной минерализации, которая в данных образованиях хотя и слабо проявлена, но при этом довольно разнообразна.

Пирит представлен обломками зерен или кристаллами, чаще кубическими со штриховкой, иногда – удлиненно-плоскими параллелограммами, реже – октаэдрами и пентагондодекаэдрами. Размер кристаллов редко достигает 1 мм. Встречаются псевдоморфозы гидроксидов железа по кубам пирита. В качестве примесей отмечено присутствие Mn, Pb, Zn, Co. *Пирротин* образует зерна и столбчатые и таблитчатые кристаллы черно-коричневого цвета, часто с гематитовой оторочкой. Состав минерала стандартный (масс. %: S 36.33, Fe 59.34), примесей не обнаружено. *Халькопирит* встречается в виде зерен, очень редко отмечаются кристаллы тетраэдрического и псевдододекаэдрического габитуса. Цвет минерала желтый с характерной синей и пестрой побежалостью. Состав зерен соответствует стехиометрическому (масс. %): S 49.63, Fe 25.91, Cu 24.43. Эти зерна находятся в аргентитовойоторочке. Для *кубанита* характерны зерна и таблитчатые кристаллы, ограниченные пинакоидами и ромбическими призмами, бронзово-желтого цвета. Иногда отмечается синяя побежалость. Имеет следующий состав (масс. %): Cu 71.87, S 24.55, Fe 1.58. *Галенит* встречается очень редко и представлен зернами. Носителем свинца, помимо галенита, является так-

же англезит. Микронные выделения железосодержащего сульфата свинца были отмечены в кварцевых жилах и имеют состав (масс. %): PbO 69.32, SO_3 23.33, Fe_2O_3 6.65.*Халькозин* образует пластинчатые кристаллы в кварцевых жилах и конгломератах, иногда выполняет роль оболочек халькопирита, а также содержится в виде включений в других минералах, например, в эвклазе (толстотаблитчатый кристалл, сложенный пинакоидом и призмами, с явно выраженными слоями роста. Состав халькозина близок к стандартному (масс. %): Cu 73.57, S 26.16, Fe 1.71.Единичные знаки *молибденита* отмечены в виде зерен и кристалловтаблитчатой и гексагонально-пластинчатой формы черного цвета. Аналогичные формы выделения характерны и для *ковеллина*. Минералы имеют стандартные химические составы и не содержат изоморфных примесей.*Аргентит* встречен нами в кварцевых жилах (Ag 68.35%, S 31.76%) и в апориолитовых сланцах (Ag 86.57%, S 13.09%, Cl 0.34%), где представлен эффектным дендритовидным агрегатом копьевидных кристаллов. Еще одна, пока не идентифицированная разновидность сульфида встречена в кварцевой жиле с широким спектром рудных минералов и имеет следующий состав (масс. %): Cu 21.35, Zn 6.14, As 21.98, S 37.73, Ag 12.81.Описанная сульфидная минерализация – продукт деятельности гидротермальных процессов, которые явились следствием позднепалеозойской тектонической активизации региона в герцинскую эпоху [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-С-5-1020 «Общие и локальные критерии различия высокодисперсных экзогенных и низкотемпературных гидротермальных рудоформирующих систем».

Литература

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

2. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, И. В. Швецова, И. В. Козырева, Е. А .Котельникова. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 97 с.

Апоцирконовые минералы и стёкла в астроблемах и кольцевых структурах неясного происхождения

Б. А. Мальков[1], В. Н. Филиппов[2]

[1]СыктГУ, Сыктывкар
[2]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Астроблемы на Земле представляют удивительные геологические объекты, вмещающие нередко уникальные, в ряде случаев гигантские, месторождения золота, урана, меди, никеля, платиноидов и алмазов. Сегодня на Земле распознано всего около 200 астроблем и метеоритных кратеров из многих миллионов, существовавших когда-то в архее и гадее на земной поверхности. Это связано с тем, что они (астроблемы) быстро, по геологическим меркам, разрушаются благодаря эрозии и тектоническим процессам. А диагностика этих структур необычайно сложна из-за конвергентного петрохимического сходства импактитов с эндогенными вулканическими и плутоническими породами. Главным «золотым ключиком» для решения этой петрографической дилеммы являются некоторые минералы–индикаторы, которые чётко фиксируют высочайшие P–T параметры образования импактных расплавов и кристаллизации из них термо- и барофильных минералов. В советское время (до 70 гг.) в нашей стране не было астроблем, а существовали одни только вулкано–тектонические депрессии и котловины. Сегодня на территории бывшего Союза обнаружено 40 астроблем, три из которых: Попигайская, Пучеж-Катункская и Карская, входят в десятку крупнейших из них на Земле. Заслуга в открытии первой «советской» Попигайской астроблемы, а несколько позднее и нашей Карской, принадлежит В. Л. Масайтису и его коллегам [5].

Присутствие в зювитах и тагамитах импактных высокобарных минералов: коэсита, стишовита и алмазов, – установлено во многих земных астроблемах, включая Карскую и Попигайскую. Последняя из них оказалась крупнейшим в мире месторождением импактных апографитовых алмазов (якутитов), а Карская содержит в небольшом количестве апоугольные алмазы (тогориты).

Обнаружение перечисленных минералов в астроблемах всегда сопряжено с большими техническими трудностями. Поэтому при изучении тагамитов и зювитов Карской астроблемы мы обратили внимание на некоторые другие, более распространённые, минералы-индикаторы температур и давлений: циркон, ильменит, рутил и сфен, которые легко диагностируются при микрозондовых исследованиях [3].

Оказалось, что в жильных тагамитах наблюдается мозаичная структура распада шокированных ксенокристаллов у целого ряда минералов. Например, циркон распадается на микроскопические до-

мены бадделеита и кремнезёма. В светлых участках, на электронно микроскопических изображениях в обратнорассеянных электронах, в цирконах 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. Такой избыток связан с диссоциацией циркона при температурах выше 1700 °С и частичным новообразованием бадделеита. Установлено экспериментально, что подобный распад/разложение циркона происходит только при температуре 1700–1750 °С [3]. Полное ударное плавление циркона с превращением его в бадделеит и кремнезём – известное явление, наблюдаемое в тектитах и импактных стёклах. Так, в стёклах астроблемы Рис, ФРГ, бадделеит установлен вместе с оплавленными зёрнами рутила, магнетита, пирротина и халькопирита, т.е. в той же ассоциации, что и в образцах карских стекловатых тагамитов [3, 4]. Подобный распад наблюдается и в кристаллах ильменита. В монолитных зёрнах ильменита наблюдается структура его фазового распада с выделением доменов рутила. Выделения рутила всегда приурочены к внутренней части зёрен ильменита. В доменах рутила изредка встречаются микронные включения самородного медистого золота – купроаурида [4]. Иногда структура шокированного ильменита напоминает гроздь винограда, состоящую из множества «ягод» чистого рутила. Подобный распад ильменита происходит в том же диапазоне высоких температур.

Если генезис Карской астроблемы у геологов уже не вызывает никаких сомнений, то происхождение Кожимской гигантской кольцевой морфоструктуры (диаметром 160 км) на Приполярном Урале всё ещё остаётся дискуссионным. Центральную часть этой структуры занимает округлый в плане няртинский гнейсо-мигматитовый купол-диапир диаметром 35–40 км, окружённый кольцевой зоной милонитов, катаклазитов, диафторитов [1, 2]. Большинство уральских геологов признают его эндогенное диапироидное происхождение. Но в центре гигантской астроблемы Вредефорт, ЮАР, тоже наблюдается гранитный купол-диапир диаметром в 50 км, имеющий уже доказанное импактное происхождение. В ядре купола Вредефорт эксгумированы породы архейского цоколя астроблемы – гранулиты нижней коры, прорванные многочисленными жилами псевдотахилитов, содержащих коэсит, стишовит, циркон и бадделеит. Эти породы и минералы позволили доказать импактную природу Вредефорта и определить его точный изотопный возраст 2023 ±4 млн лет.

Перечисленные минералы в Кожимской кольцевой структуре пока не найдены. Уральские геологи их просто не искали. Между тем, предположение о том, что Кожимская кольцевая структура – это крупная кембрийская астроблема было высказано давно, ещё в 1997 году [1, 2]. А сходство некоторых черт астроблемы Вредефорт и Кожимской криптоастроблемы заслуживает особого внимания. И главное потому, что обе структуры в разной степени золотоносны. Бассейн Витватерсранд, с куполом Вредефорт в его центре, – это крупнейшее в Мире месторождение золота и урана с запасами золота около 100 000 т. А за весь прошлый век из него было выработано 50 000 т золота. Ресурсы Кожимской кольцевой структуры куда скромнее – пока что, всего 200 т. Но ситуация может измениться в лучшую сторону, если будет доказано её импактное происхождение и проведены дополнительные исследования с учётом этих обстоятельств.

Поиски гранулированных цирконов и других минералов-индикаторов импактных процессов следует проводить в Кожимском районе прежде всего в отложениях золотоносной алькесвожской толщи позднего кембрия – раннего ордовика, залегающей на размытой поверхности саблегорской свиты вендского возраста, сложенной риолитами и базальтами, на хр. Малдынырд на левом берегу р. Балбанью. В протолочках из псефитов алькесвожской толщи на горе Баркова (участок Руины), расположенной на правом противоположном берегу Балбанью, Н. Ю. Никуловой и её коллегами уже были обнаружены округлые окатанные или, скорее всего, оплавленные прозрачные цирконы с явно нарушенной стехиометрией [6]. Их первоисточником могли быть только неопознанные пока импактиты Кожимской астроблемы. Дальнейший их целенаправленный поиск должен проводиться в разных участках Кожимского района, включая породы протерозойского цокольного комплекса астроблемы. Это позволит, наконец, перевести Кожимскую кольцевую структуру в разряд крупных классических астроблем с необычайно сложной тектонической судьбой, связанной и обусловленной коллизионными процессами Уральского мобильного пояса на протяжении всего фанерозоя.

Литература

1. *Мальков Б. А.* Кожимская криптоастроблема на Приполярном Урале // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 1997. № 2. С. 5–6.

2. *Мальков Б. А.* Гранитоиды в структуре Кожимской криптоастроблемы на Приполярном Урале // Труды Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 96. 1998. С. 21–33.

3. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Особенности минерального состава жильных тагамитов Карской астроблемы // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 156–159.

4. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Купроаурид в жильных тагамитах Карской астроблемы // Теория, история, философия и практика минералогии: Ма-

териалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 160–162.

5. *Масайтис В. Л., Михайлов М. В., Селивановская Т. В.* Попигайская котловина – взрывной метеоритный кратер // Докл. АН СССР, 1971. Т. 107. № 6. С. 1390 – 1393.

6. *Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В., Боброва Ю. А.* Золоторедкоземельная минерализация в алькесвожских псефитах участка «Руины» (Приполярный Урал) // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 12. С. 2–6.

7. *Удоратина О. В., Никулова Н. Ю., Павлова А. А.* и др. Цирконы из осадочных отложений восточного контакта гранитного массива Маньхамбо [Северный Урал] // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012. № 6. С. 2–6.

Сульфидная минерализация в рифейских черных сланцах паунской свиты (Средний Тиман)

И. И. Голубева[1], Е. И. Терентьева[2], Т. П. Майорова[1], В. Н. Филиппов[1]

[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; *iigolubeva@geo.komisc.ru*

[2]ЗАО «Мирекo», СыктГУ

Черные сланцы находятся в основании паунской свиты (RF_3pn), прослеживающейся в центральной части Цилемского Камня и вдоль юго-восточного борта Четласской горст-антиклинали в зоне Тимано-Центрального разлома Среднего Тимана. В зоне Тимано-Центрального разлома на черных сланцах лежит кора выветривания бокситового состава. Черные сланцы представлены двумя литотипами осадочных пород — терригенными и карбонатными. Терригенно-углеродистые черные сланцы имеют хлорит-серицит-кварцевый состав, сланцеватую, тонкополосчатую, часто микроплойчатую текстуры. Карбонатно-углеродистые сланцы характеризуются массивной текстурой. Для всех литотипов черных сланцев характерна сульфидная минерализация, представленная в основном пиритом и пирротином. Пирит, как правило, образует хорошо выраженные кристаллики кубической формы с размерами до 3–5 мм. Сульфиды отлагались вдоль плоскостей отслоения, с образованием сланцеватой и линзовидной текстур. Реже встречаются вкрапленные текстуры. Наиболее редкими текстурами сульфидной минерализации являются плойчатые, с различным характером становления. В одном случае, плойчатые текстуры с синкинематическим характером развития, возникают в сланцах Цилемского Камня, за счет дислокации с разрывом целостности слойков и смещения их пластинчатых фрагментов вдоль сланцеватости. В этом случае, кристаллизация сульфидов идет в межобломочном пространстве черных сланцев практически одновременно со сколовыми и пластичными деформациями. В другом случае сульфидные жилки сминаются в микроскладки, за счет кливажирования и проскальзывания мик-

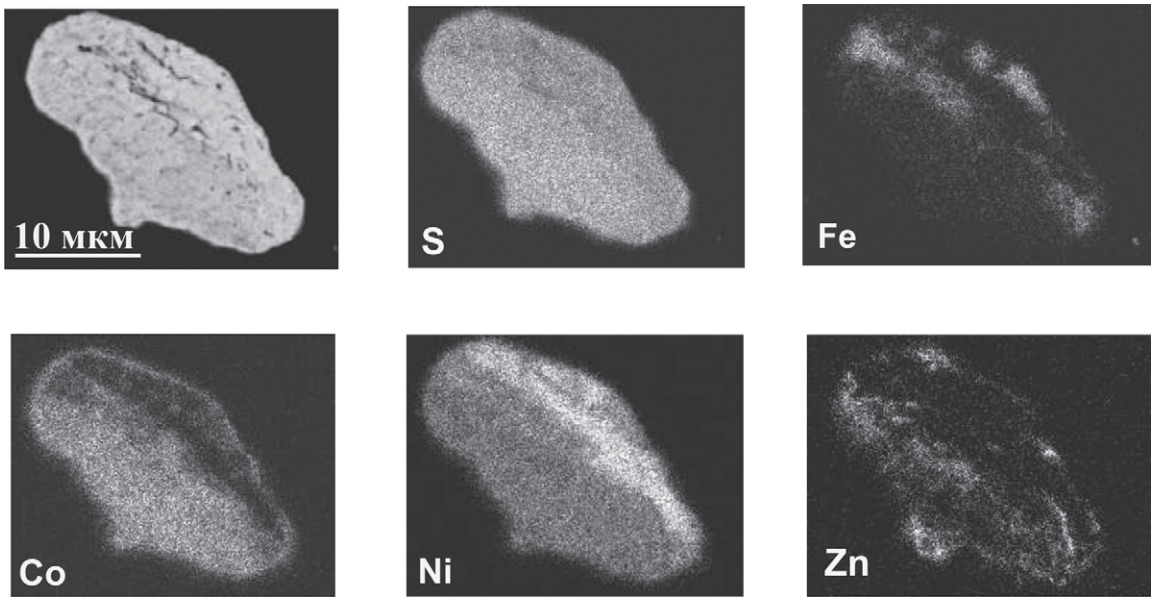


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображение минералов в черных сланцах паунской свиты: а — киноварь, б — диафорит, в — включения шеелита и рутила в пирите, г — сакуранит, д — кварц-рутиловый агрегат, е — золото в пирите

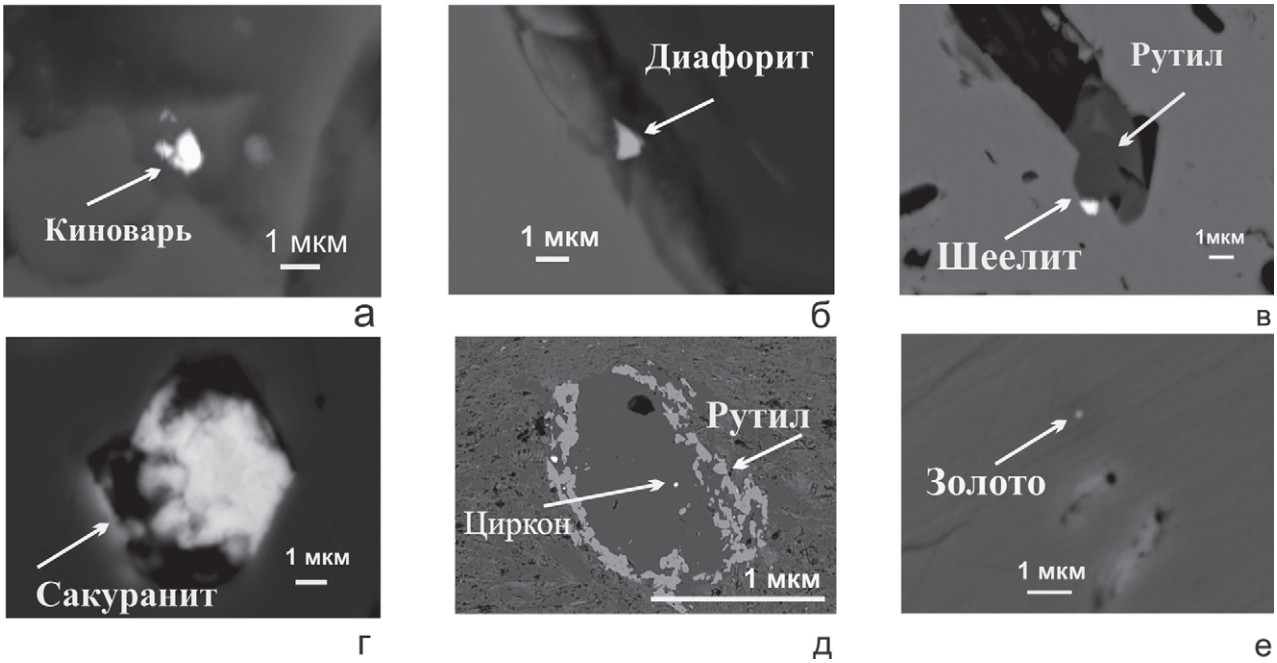


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение и распределение элементов в характеристических рентгеновских лучах сульфида Cu-Zn-Co-Ni-Fe состава

рослойков черных сланцев. Поэтому сульфидная минерализация в данном случае – докинематическая. С пирит-пирротиновой сульфидной минерализацией, как правило, ассоциируют: сфалерит, халькопирит, арсенопирит, молибденит и галенит. Последние два минерала встречены только на микроуровне. При исследовании с помощью электронной микроскопии участков кристаллизации пирита, так же были выявлены сульфиды ртути (*киноварь*) и свинца (*антимонит*), сульфосоли серебра (*диафорит*) и кобальта (*кобальтин*), а также *шеелит* (рис. 1) Обращает внимание кристаллизация *сакуранита,* найденного до настоящего времени только в гидротермальных рудных объектах. Его кристаллохимические формулы: $(Zn_{0.61}Cu_{033}Co_{0.04}Ni_{0.07}Fe_{0.01})S$, $(Cu_{0.81}Zn_{0.19}Fe_{0.04}Co_{0.02}Ni_{0.01})S$. Встречен Cu-Zn-Co-Ni-Fe сульфид с переменным составом всех компонентов, что хорошо видно в характеристических рентгеновских лучах (рис. 2). В некоторых минеральных фазах данного минерала отсутствует цинк: $(Ni_{0.2}Co_{0.27}Cu_{0.37}Fe_{0.02})_{0.86}S_7$; $(Cu_{0.2}Co_{0.47}Ni_{0.13}Fe_{0.01})_{0.86}S_6$; $(Cu_{0.19}Co_{0.41}Ni_{0.13}Fe_{0.01})_{0.74}S_4$, где последняя кристаллохимическая формула соответствует *корролиту*.‘ Другая минеральная фаза не содержит меди: $(Zn_{0.36}Ni_{0.31}Co_{0.25}Fe_{0.02})_{0.94}S$; $(Ni_{0.85}Co_{0.11}Zn_{0.1}Fe_{0.05})_{1.11}S$; $(Ni_{0.45}Co_{0.37}Fe_{0.03}Zn_{0.05})_{0.9}S$. В единственном случае отсутствуют оба выше перечисленных элемента — $(Ni_{1.07}Co_{0.05}Fe_{0.025})_{1.14}S$. Характер распределения элементов в сульфиде свидетельствует о структурах распада, а значит об его гидротермальном происхождении. В терригенно-углеродистых сланцах часто встречается лейкоксен и отдельные длиннопризматические кристаллики рутила. За счет перекристаллизации пластинки лейкоксена преобразуются в зональный агрегат, в котором в центральной части кристаллизуется кварц, а в краевых участках концентрируется рутил (рис. 1, д). В пирите при микрозондовом исследовании обнаружены рутил, ильменит, галенит, шеелит и как редкость золото (рис. 1, е).

Таким образом, разнообразие сульфидной минерализации черных сланцев паунской свиты, прослеживающиеся вдоль юго-восточного борта Четласской горст-антиклинали в зоне Тимано-Центрального разлома, обязано ее положению в проницаемой зоне для минерализованных флюидов.

Авторы выражают благодарность В. И. Силаеву за консультации.

Стадийность разномасштабного минералогического картирования в непрерывном изучения недр

А. В. Кокин
ЮРИ-Ф РАНХ и ГС при Президенте РФ, Ростов-на-Дону; *alex@avkokin.ru*

Минералогическое картирование (далее — минкартирование) может проводиться для достижения разных целей и задач: мелкомасштабное (1:5 000 000 — 1:500 000), среднемасштабное (1:200 000 — 1:50 000), крупномасштабное (1:25000 — 1:10000), а также в процессе проведения разведочных и эксплуатационных работ.

Цели и задачи мелкомасштабного минкартирования: отразить минерагенические особенности складчатых структур в контурах комплексов, формаций, поясов, отдельных зон, провинций, глубинных разломов и т. д. Элементы минкартирования: минеральные виды, ассоциации минералов. Пример: в рамках карбонатного и терригенного комплекса юго-восточного обрамления Сибирской платформы Кыллахского поднятия и Сетте-Дабанского антиклинория на уровне рифея, венда, раннего палеозоя могут быть отображены контуры стратоуровней и зон развития минеральных ассоциаций железных, полиметаллических, золотых, медных, редкометально-редкозмельных руд. В терригенном палеозойско-мезозойском верхоянском комплексе Южно-Верхоянского синклинория — контуры стратоуровней и зон развития минеральных ассоциаций золотого, золото-редкометального, серебро-полиметаллического, олово-полиметаллически-серебряного, серебряного, ртутного, сурьмяного и др. оруденения. Результат картирования: зональный в пространстве и времени характер развития ассоциаций в минеральных провинциях, поясах, зонах [1].

Цели и задачи среднемасштабного минкартирования: в пределах выявленных при мелкомасштабном минкартировании минералогических провинций, зон выделить контуры узлов, полей минеральных видов, ассоциаций в пределах разных иерархических уровней организации геологических тел [2, 3]. Элементом картирования выступают минеральные виды, ассоциации минералов различных минеральных типов гидротермалитов, метасоматитов и месторождений. Результат: выявление минералогической зональности рудных узлов, полей; оценка уровня вскрытия рудных проявлений и месторождений в пределах рудных узлов и полей; выявление участия в рудообразования различных источников металлов.

При крупномасштабном минкартировании: в контурах рудных узлов, полей, месторождений, метасоматитов, гидротермалитов выделяются площади развития отдельных минеральных видов, ассоциаций; используются количественные показатели отношений минеральных видов в рамках установленной минералогической зональности рудопроявлений и месторождений [4]; отдельным знаком отображается многообразие минеральных видов в контурах рудных полей, метасоматитов, гидротермалитов, месторождений, рудопроявлений и пунктов минерализации. Осуществляется минкартирование уровней распространения минеральных видов и их ассоциаций в осадочных, метаморфических толщах. Отображается кристалломорфология минеральных видов, акцессории в составе изверженных пород. Результат: отображение минеральных типов рудных месторождений, выявление их минералогической зональности, оценка уровня вскрытия; устанавливается возрастная, пространственная парагенетическая связь минеральных ассоциаций с метаморфизмом, вулканизмом, магматизмом разного возраста и состава; стадийность и этапы минералообразования; выявляются новые и нетрадиционные типы рудной минерализации [5].

Минкартирование в процессе разведки месторождений осуществляется в пределах рудных блоков как самих рудных тел на разных структурно-гипсометрических уровнях, так и минерального состава зон рассеянной минерализации с отображением: минеральных видов, ассоциаций минералов разных этапов и стадий минералообразования; количественные показатели отдельных свойств минеральных видов, структурно-текстурные особенности, кристалломорфология, микропримеси, микротвёрдость минералов, температура минералообразования, состав включений и химия минералов, изотопный состав элементов, входящих в состав минералов руд; картирование технологических свойств руд и пр. Результат: выделение технологичности руд по минеральному составу; оценка вскрытия рудных тел по установленной в них минералогической зональности; прогноз наличия «слепых» рудных тел; определение склонения рудных тел; отбраковка некондиционных блоков месторождения; вовлечение в отработку новых с учётом развития технологий.

Соблюдение стадийности минкартирования позволит: исключить грубые ошибки в расшифровке в полноте и истории формирования минералогии рудных месторождений; корректировать поисковые, поисково-оценочные и разведочные работы на каждом уровне организации минералогических исследований, обращаясь к новым закономернос-

тям выявленным в процессе разномасштабных минералогических исследований; выявлять нетрадиционные минеральные типы месторождений.

Литература

1. *Кокин А. В.* Ряды минералогической зональности в структурах Южного Верхоянья (Якутии) // Зап. ВМО. Ч.CXXVIII. № 2. 1999. С. 12–23.

2. *Кокин А. В.* Минералогическое картирование при подготовке площадей под геологическую съемку м-ба 1:50000 // Минералогические аспекты металлогении Якутии. Якутск, 1990. С. 42–46.

3. *Кокин А. В.* Методика минералогического картирования при государственной геологической съемке м-ба 1:50000// Информационные материалы Всесоюзной школы по минералогическому картированию. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1991. С. 12–28.

4. *Кокин А. В.* Минералогическое картирование как основа прогноза и оценки перспективности площадей на поисковой стадии // Минералогическое картирование как метод исследования рудоносных территорий. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1983. С. 112–118.

5. *Силаев В. И., Кокин А. В., Лютоев В. П.* и др. Природный алабандин как индикатор аномальной обстановки минерало- и рудообразования // Минеральный мир: структура, разнообразие, биоминеральное взаимодействие, эволюция, минералообразующих процессов. Сыктывкар: Геопринт, 2012.

Находка стехиометричных фаз теллурида и биттеллурида палладия в борните Волковского месторождения (Средний Урал)

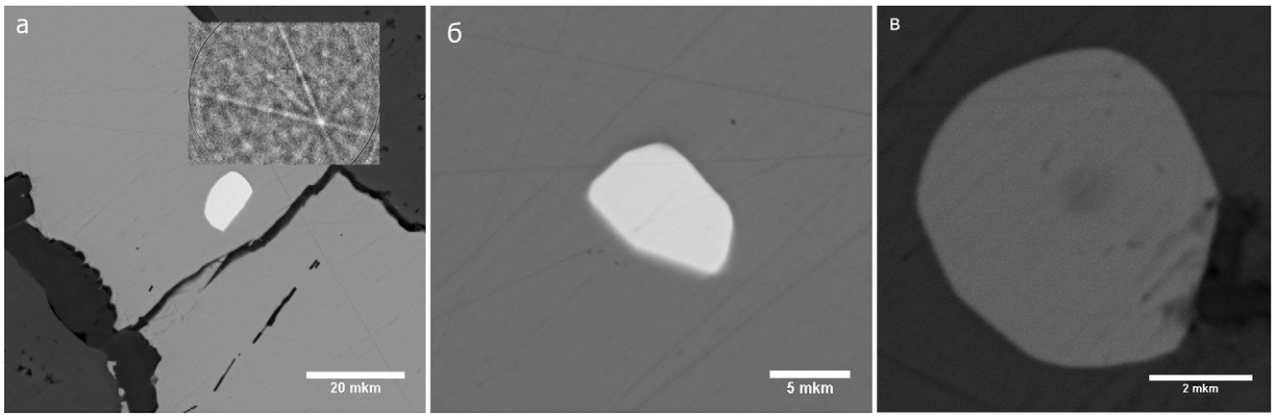
С. С. Шевчук, Т. Г. Шумилова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Теллуриды палладия в природе встречаются редко, они известны в виде минералов с переменным соотношением элементов: мончеит – (Pt,Pd)$(Te,Bi)_2$,меренскит– (Pd,Pt,Ni)$(Te,Bi)_2$, котульскит Pd (Te,Bi). В литературе приводятся сведения о находкахна Кольском полуострове [4] и в Норильском районе в связи с медно-никелевым оруденением, приуроченным к ультраосновным и основным интрузивным породам. Важной особенностью теллуридов палладия является постоянное присутствие существенных количеств платины и висмута. В Уральском регионе на территории Полярного Урала К. В. Куликовой и Д. А. Варламовым были описаны единичные находки теллуридов палладия смешанного состава, также содержащие большое количество не только висмута и платины, но такжеи никеля, и других металлов [2]. В Баронском проявлении Волковского массива на Среднем Урале также были отмечены находки теллуридов палладия – висмут-содержащего котульскита и кейтконнита (Pd3-xTe) [1]. Стехиометричныеже соединения моно- и биттеллуридов палладия до сих пор не были обнаружены в природе, хотя данные фазы были успешно получены в результате экспериментального синтеза [3].

Нами в ходе минералогических исследований сульфидов меди Волковского месторождения, приуроченного к одноименному габбро-диоритовому массиву на Среднем Урале, в борните впервые обнаружены монокристаллы PdTe и $PdTe_2$ (см. рисунок).

Исследования фазового состава и анализ структуры выполнены в полированных шлифах «insitu» с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCANVEGA3 с энергодисперсионной приста-



Выделения в борните: а — зерно PdTe и его картина дифракцииотраженных электронов; б, в — зерна $PdTe_2$

кой OxfordInstruments X-Max и дифракционной приставкой OxfordInstruments Nordlys.

Зерна, разного соотношения палладия и теллура, находятся локально недалеко друг от друга. Имеют четкие границы и кристаллическую решетку. По дифракции обратно-отраженных электронов у зерна PdTe определена гексагональная сингония, что совпадает с экспериментальными данными [3]. Примесь меди и железа, скорее всего, объясняется фоном матрицы (из таблицы видно, что соотношение между железом и медью сохраняется для борнита.Однако сера, имея более низкоэнергетические серии, поглощается сильнее).На это также указывает и то, что K-серии и L-серии меди в энергодисперсионном спектре не совпадают по интенсивности, так как более низкоэнергетическая серия испытывает большее поглощение, проходя через слой зерна.

При поддержке научной школы Ш-4795.2014.5, Гранта РФФИ №14-05-00592а.

Литература

1. *Аникина Е. В., Алексеев А. В.* Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (платиноносный пояс Урала) // Литосфера, 2010, № 5, с. 75–100.

2. *Куликова К. В., Варламов Д. А.* Находка теллурида платиновых металлов в базитах Полярного Урала // Минералогические музеи. СПб.: НИИЗК-СПбГУ, 2002. С. 104–105.

3. *Столярова Т. А., Осадчий Е. Г.* Энтальпии образования теллуридов палладия из элементов, Вестник ОНЗ РАН, 2011. 3. NZ6091, doi:10.2205/2011 NZ000221.

4. *Voytekhovsky Y., Pihlaja J.* Geochemistry in Khibinymountains and Monchegorsk, Kola Peninsula, Russia. Excursion guide in the 25th International Applied Geochemistry Symposium 2011, 22–26 August 2011, Rovaniemi, Finland. Vuorimiesyhdistys — Finnish Association of Mining and Metallurgical Engineers, Serie B 92-13, 24 p.

Минералогический состав крупных фракций мерзлотных почв Приполярного Урала (бассейн среднего течения р. Кожым)

Е. В. Жангуров, А. А. Дымов

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *zhan.e@mail.ru*

В горно-тундровых ландшафтах Приполярного Урала на шлейфах слабодренированных выположенных склонов с абсолютными высотами 350-400 м, сложенных высокольдистыми пылеватыми суглинками с близким залеганием многолетнемерзлых пород, формируются различные подтипы криогенных глеевых почв. Свойства, вопросы генезиса, эволюции и распространения этих почв, ведущие процессы их формирования для рассматриваемого региона Приполярного Урала до настоящего времени не исследованы, литературные данные по этим почвам, предшествующие нашим работам, отсутствуют.

Целью данной работы явилось исследование внутрипрофильного распределения минералов крупных фракций (1.0–0.25 мм и 0.25–0.1 мм) в мерзлотных глееземах Приполярного Урала, формирующихся на ледниковых отложениях, подстилаемых многолетнемерзлыми (льдистыми) породами (ММЛП). Объектами для минералогических исследований крупных фракций почв были выбраны 3 опорных разреза, заложенных на пологом склоне хребта Малды-нырд и Северные Малды. Исследуемые мерзлотные глееземы характеризуются различной мощностью органогенных горизонтов (20–30 см) и глубиной залегания ММЛП (с 40–45 см). Общее строение почвенного профиля: T-Th-BG-CG.

Результаты минералогических исследований представлены в таблице. В исследуемом ряду почв в составе минералов фракций крупного (1.0–0.25 мм) и среднего (0.25–0.1 мм) песка наблюдается обычное для мелкозема ледниковых отложений доминирование легких по удельному весу минералов (кварца и слюдистых обломков). Характер внутрипрофильного распределения минералов тяжелой фракции в сравниваемых разрезах связан с особенностями криогенного внутрипочвенного выветривания и в значительной степени определяется локальной седиментогенной неоднородностью почвообразующего материала. В наибольшем количестве в тяжелой фракции содержатся в порядке убывания следующие минералы: гематит, сростки гематита и слюды, лейкоксен, эпидот, ильменит, лимонит (таблица). Устойчивые к процессам выветривания акцессорные минералы (турмалин, рутил, сфен, циркон) имеют низкое содержание и, по-видимому, отражают исходную литологическую неоднородность четвертичных отложений. Слабые изменения, которым подвергаются минералы, выражаются в корродированности поверхности зерен и в редких железистых пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 12-П-4-1018 и научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 14-4-НП-20.

Минералогический состав крупных фракций мерзлотных глееземов Приполярного Урала (% от числа зерен)

Горизонт	Глубина, см	Размер фракций, мм	Легкие минералы				Тяжелые минералы													
			кварц	полевые шпаты	слюдистые агрегаты	обломки пород	гематит + слюда	гематит	лейкоксен	гр. хлорита	гранаты	эпидот	ильменит	лимонит	магнетит	турмалин	рутил	анатаз	сфен	циркон
Разрез 5-ЮВ-2010.																				
BG1	22–27	1.0–0.25	15	–	80	5	не определялось													
BG2	27–40	1.0–0.25	20	–	75	5	не определялось													
BG1	22–27	0.25–0.1	65	–	30	5	55	5	20	20	зн.	зн.	зн.	зн.	ед.	ед.	зн.	ед.	ед.	ед.
BG2	27–40	0.25–0.1	55	–	40	5	53	10	10	15	2	10	зн.	зн.	зн.	ед.	ед.	ед.	ед.	ед.
Разрез 11-ЮВ-2010.																				
BG1	32–45	1.0–0.25	80	5	зн.	15	не определялось													
BG2	45–50	1.0–0.25	80	5	зн.	15	не определялось													
BG1	32–45	0.25–0.1	80	3	зн.	17	15	15	10	-	30	15	5	10	зн.	зн.	зн.	ед.	ед.	зн.
BG2	45–50	0.25–0.1	83	2	зн.	15	20	20	3	-	25	25	2	5	зн.	зн.	зн.	ед.	ед.	зн.
Разрез 7-ЮВ-2009.																				
BG1	20–35	1.0–0.25	90	зн.	10	–	25	43	10	15	–	зн.	2	5	ед.	ед.	зн.	–	–	–
BG2	35–45	1.0–0.25	80	зн.	20	–	60	40	зн.	–	–	зн.	–	зн.	–		зн.	–	–	–
BG1	20–35	0.25–0.1	90	зн.	10	–	10	50	20	5	–	2	10	3	–	зн.	зн.	–	–	ед.
BG2	35–45	0.25–0.1	95	зн.	5	–	20	55	10	–	–	зн.	10	5	–	зн.	зн.	–	ед.	ед.

Примечание. ед. – единично встречается; зн. – знаки; прочерк – отсутствует.

Стилолитовые структуры карбонатных толщ надвиговых зон

Т. В. Майдль
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *maydl@geo.komisc.ru,*

Образование стилолитовых структур является одним из основных процессов в карбонатных породах, сопровождающих зоны тектонического сжатия [1]. Исследования особенностей минерализации и структуры стилолитов надвиговых зон (гряда Чернышева) осуществлялись при помощи микрозондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-64000 (аналитик В. Н. Филиппов). Морфология стилолитовых зон и отдельных минеральных агрегатов представлена на рис. 1, 2. Осевые зоны конусов обычно пористы и насыщены углеводородам, широко развиты также органоминеральные пленки и волокна (рис. 1, 1–5). Внешняя оболочка стилолитовых конусов в изученных образцах имеет концентрически слоистое строение, проявляющееся в распределении минеральных компонентов стилолитовых корок и органического вещества (см. рис. 1, 1; рис. 2, 1–2). Стилолитовые корочки представлены в основном гидрослюдой, послойно обогащены зернами барита, пирита, кварца, микрокристаллами и обломками рутила, альбита, гипса, силикатов магния. Реже встречаются: апатит, монацит, шарики магнетита. В трещинах отрыва, ориентированных в крест слоистости стилолитовых корок, встречены микронные выделений самородных меди, латуни, олова, железа никелистого (рис. 2, 4–7). Основу минерального выполнения трещин составляют: галит или ангидрит, часто с калиевой слюдой, пленками органического вещества, скоплениями глобулярных и окристаллизованных выделений пирита (рис. 1, 6; рис. 2, 2). Встречаются также трещинки с уплощенными кристаллами гидросульфатов магния (рис. 2, 3). Минеральная часть органических пленок не превышает 4–5 % от массы и содержит заметное количество Cl и S. Особенностью минерализации являются не характерные для минеральных индивидов формы. Фестончатые, почковидные агрегаты и «розочки» кристаллов галита и доломита (рис. 1, 6–8), пластинчатые кристаллы пирита и галита и пр. свидетельствуют о низкой скорости кристаллизации и многокомпонентном составе питающих растворов. Формирование растворов происходило, вероятно, путем смешения хлоридно-кальциевых (натровых?) рассолов из залегающих ниже соленосных ордовикских толщ с поровыми сульфатно-магнезиальными водами. Стрессовые деформации могли являться причиной развития двойниковых агрегатов и понижения сингонии кристаллографических форм. Существенную роль играли также процессы направленной перекристаллизации и роста кристаллов в направлении меньшего сжатия, проявившиеся в преобладании плоских кристаллических форм.

Как известно, генезис стилолитовых текстур связан с дифференцированным растворением со-

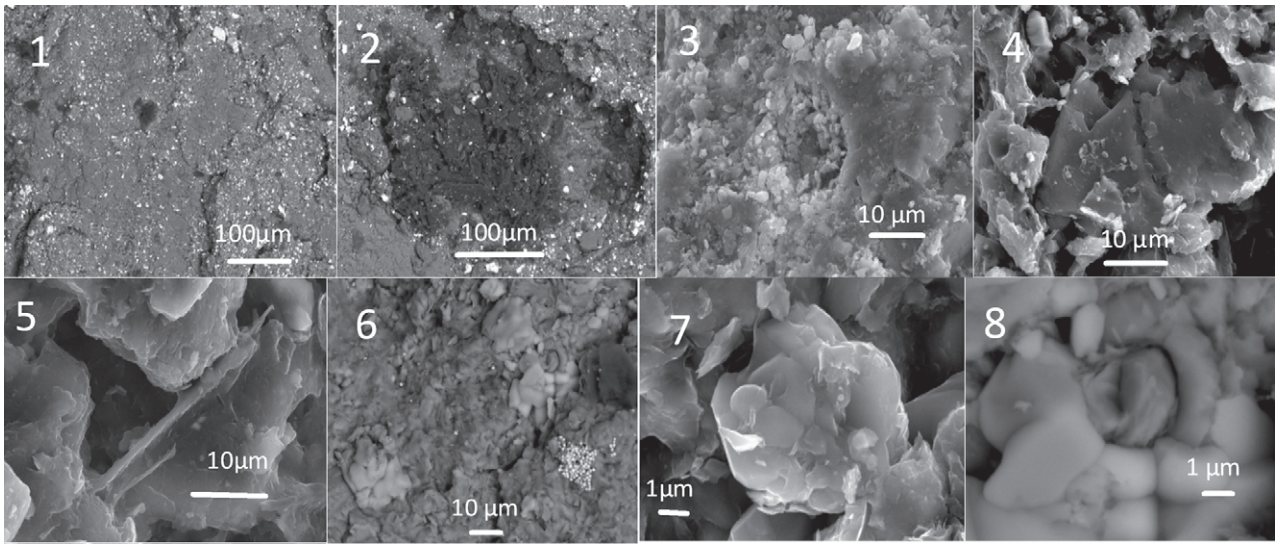


Рис. 1. Поверхность в крест стилолитовых конусов: 1 — концентрически-слоистое строение конусов; белые зерна – преимущественно барит, черные пятна и пленки – органическое вещество; 2 — органическое вещество в матрице канала; 3 — концентрическое строение канала; 4 – силикат магния в окружении органоминеральной пленки; 5 — органоминеральное волокно в канале; 6 — почковидные агрегаты NaCl и ромбовидное скопление глобул пирита на стенке микротрещины; 7 – «розочка» из пластинчатых кристаллов NaCl. 8 – «розочка» двойниковых кристаллов доломита (в центре), отороченных агрегатом слюды

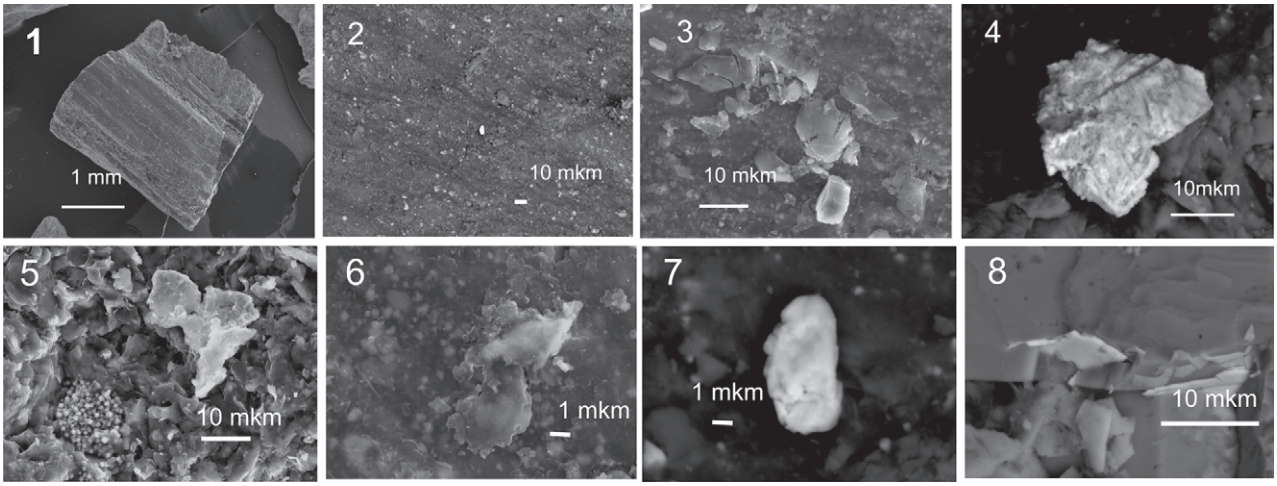


Рис. 2. Поверхность вдоль конуса: 1 – общий вид стилолитовой поверхности; 2 – слойчатость перекристаллизации и трещинки с фестончатыми выделениями гипса; 3 прожилки с гидросульфатом магния. 4 — зерно самородной меди; 5 — выделения латуни с переменным составом; 6 — олово на солевой подложке; 7 – железо с переменным содержанием никеля (от 0 до 1.3 %); 8 – уплощенные формы кристаллов доломита и пирита

прикасающихся по стилолитовой поверхности блоков пород под воздействием одностороннего давления. Стилолитовая поверхность при этом может рассматриваться как переработанная поверхность раздела породных фаз. Проведенные исследования позволяют предполагать, что на начальном этапе развития сдвиговых деформаций роль таких поверхностей могли выполнять трещины отрыва, трансформируемые далее в «трещины сжатия» — стилолиты.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-5-6-012-АРКТИКА «Формирование углеводородных систем в толщах верхнего палеозоя в арктическом районе Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна».

Литература

1. *Игнатов П. А., Новиков К. В., Бушков К. Ю., Толстов А. В.* Реконструкция кинематики разломов на закрытых территориях по данным анализа микронарушений в керне // Известия вузов. Геология и разведка, 2011. № 3. С. 55–60.

Золото и минералы платиновых металлов из аллювиальных отложений Среднего Тимана

С. К. Кузнецов[1], Т. П. Майорова[1, 2], К. С. Устюгова[1], В. Н. Филиппов[1]
[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kuznetsov@geo.komisc.ru*
[2]СыктГУ, Сыктывкар; *mayorova@geo.komisc.ru*

На Среднем Тимане в аллювиальных отложениях многих водотоков присутствует золото, в ассоциации с которым встречается платина [1, 2, 3]. Вместе с этим, их коренные источники остаются проблематичными. В последние годы нами получены новые данные о золоте и минералах платиновых металлов Кыввожского района.

Золото из аллювиальных отложений в основном мелкое – 0.1–1.0 мм. Встречаются частицы величиной до 7 мм и более. Форма золотин пластинчатая, изометричная (комковатая), стержневидная, сложная. Преобладает слабоокатанное золото, содержание которого в разных пробах достигает 92 %. Неокатанное золото присутствует в незначительном количестве. Такое золото характеризуется угловатыми очертаниями, наличием многочисленных выступов и ответвлений, фрагментов гранных форм. Нередко неокатанные частицы покрыты примазками токодисперсных минералов, в частности, оксидов железа и марганца, серицита, каолинита.

В составе золота присутствует Ag, содержание которого варьирует от 0.53 до 7.21 мас. % и в единичных случаях достигает 12.75 и 24.9 мас. %. Пробность золота изменяется в пределах – от 744 до 1000 ‰ и в основном оно относится к классу весьма высокопробного. Существенного различия пробности краевых и центральных частей золотин не обнаруживается. Распределения Ag в золотинах в случаях его высокого содержания весьма неравномерное. По-видимому, обогащенные Ag участки представляют собой реликты первичного золота до его преобразования в гипергенных условиях.

Минералы платиновых металлов встречаются достаточно часто. Размер зёрен платиноидов варьирует от 0.2 до 1.2 мм, преобладает фракция 0.25–0.5 мм. По морфологическим особенностям они делятся на пластинчатые, изометричные, сложные. Преобладают частицы пластинчатой формы. Среди них отмечаются толсто- и тонкопластинчатые разности. Окатанность зерен преимущественно слабая, хотя встречаются и хорошо окатанные, и неокатанные частицы. Иногда отмечаются идиоморфные частицы октаэдрического или кубического облика.

По внешним признакам выделяются два типа платиноидов – платина и осмириды. Платина характеризуется светло-серым цветом, неярким, почти матовым блеском. Иногда зёрна платины покрыты жёлтыми, оранжевыми, радужными и чёрными плёнками оксидов железа, которые растворяются в соляной кислоте. Почти повсеместно в углублениях, отпечатках и местах сгибов отмечаются скопления глинистых минералов. Осмириды отличаются более тёмным серым цветом, блеском, плохой окатанностью (зачастую вообще неокатаны), наличием ровных чётких отпечатков на поверхности. Помимо отдельных зёрен осмириды присутствуют в виде включений в платине. Судя по химическому составу платина представлена изоферроплатиной (в том числе палладистой) и железистой платиной (в том числе медистой), а осмириды – самородным осмием, иридосмином, ретениридосмином.

Находящиеся в аллювиальных отложениях золото и минералы платиновых металлов, очевидно, связаны с различными коренными источниками, что ранее отмечалось многими авторами. Золото, вероятнее всего, накапливалось в ходе эрозии зон гидротермальной прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации (зон пиритизации), широко развитых в рассматриваемом районе. Эти зоны заслуживают первостепенного внимания при поисках пока не обнаруженных коренных золоторудных проявлений. Преобладание в шлихах окатанного золота при наличии неокатанных частиц свидетельствует о его сносе с протяженных участков, находящихся как в верховьях водотоков, так и ниже по их течению. Источником минералов платиновых металлов являются магматические породы ультраосновного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 27 (проект УрО РАН 12-П-5-1027), программы УрО РАН Арктика № 12-5-6-016, программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект №12-С-5-1006).

Литература

1. *Дудар В. А.* Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы, № 4, 1996. С. 80-90.

2. *Кочетков О. С.* Золотоносность Тимана // Руды и металлы, № 4, 1996. С. 66–80.

3. *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.

Роль макроимпактов: о происхождении системы Земля–Луна

А. В. Витязев

Институт динамики геосфер, Москва

В настоящей статье показано, что модель происхождения Луны путем коаккреции с учетом подпитки взрывами макроимпактов полностью удовлетворяет современным знаниям о Луне: 5–10 % железа в центральном ядре, дефицит Ca и др. летучих, сверхобилие труднолетучих, изотопия кислорода и общий момент. Коаккреция происходит во время роста самой Земли в рамках стандартного сценария происхождения Солнечной системы (ССПСС). Кроме поддержки наших прежних результатов, из проведенных расчетов следует вывод о принципиальном решении изотопного парадокса. Обсуждается их эволюция.

Введение

О происхождении системы Земля – Луна написано столько, что лучше посмотреть текст в Википедии, где кратко, но не точно, излагается ряд данных по этому вопросу. В Интернете – по запросу «происхождения Луны» Google отмечает 1440000 страниц, а Яндекс находит порядка 2 млн. ответов. По запросу «the origin the Moon» Яндекс отмечает 13 млн, а Google 548 млн страниц. Подавляющее большинство не являются научными статьями, но... Мы начнем не с классических работ Дарвина и Джинса, а обратимся к 50-м годам ушедшего века.

Академиком О. Ю. Шмидтом была предложена теория коаккреции планет и спутников из твердых тел и частиц. На самом деле о коаккреции, даже для спутников, писал и великий Кант. Е. Л. Рускол в лаборатории «Эволюция Земли» ИФЗ потратила годы. и в результате появилась книга о происхождении Луны [Рускол, 1975]. В ней наряду с детальным обзором, была представлена теория о свободно-связанных и свободно-свободных столкновениях частиц в аккреционном протолунном диске, на-

мечены некоторые пути развития теории. Но, к сожалению, проблема малого железного ядра Луны осталась не принятой коллегами. Мало того, масса долунного роя в модели Рускол – Сафронова, несмотря на ряд специально подобранных параметров, недостаточна (всего лишь 10^{-4} от массы Луны) [Печерникова, Маева, Витязев, 1984]. Между прочим, для спутников планет-гигантов эта теория подходит [Safronov et al., 1986].

В 1975 году появилась гипотеза «мегаимпакта», предложенная сразу двумя группами американцев (Харманн, Дэвис и Камерон, Уорд). В растущую Землю врезается тело размером с Марс (Тейя). С моментом системы Земля – Луна, казалось бы, в полном порядке, но с малым железным ядром у Луны опять не получалось.

Были многочисленные статьи у американцев о мегаимпакте – на разных стадиях роста Земли. Ее (Землю) то растили, то уменьшали. Но в основном на Западе установилась идея мегаимпакта.

В 1998 году два русских академика А. А. Боярчук и А. М. Фридман и двое д. ф.-м. н. В. С. Сафронов и Е. Л. Рускол в статье, опубликованной в ДАНе, попытались объяснить, что гипотеза мегаимпакт не проходит по значению земного эксцентриситета [Боярчук и др., 1998]. Но на эту работу было обращено слишком мало внимания.

В 2005 году было показано на международной конференции Вернадского – Брауна (в Москве) А. В. Витязевым и М. П. Лазаревым [Vityazev, Lazarev, 2005], что усовершенствованная теория удара позволяет снизить массу ударника с Тейи до размера Луны.

В России искали дефекты идеи мегаимпакта и искали замену коаккреции.

Стандартный сценарий происхождения Солнечной системы

Термин «стандартный сценарий происхождения Солнечной системы» (ССПСС) был введен в Апатитах на изотопных совещаниях в 80-х годах у И.Н. Толстихина. Надо было в приглашенной лекции объединить массу задач и рассказать о целостной теории происхождения Солнечной системы. На рис.1 приведен общий вид сценария с появившимися в последнее время оценками, на рис.2 – сегодняшний вид блок-схемы ССПСС.

Крупные тела и макроимпакты

В это же время в начале 80-х годов была предложена идея существования крупных тел в зонах питания растущих планет. Стало ясно, что мы пропустили макротела. Их никто не ожидал. Кратеров от них на поверхностях планет земной группы нет. Ставилась задача об обнаружении крупных тел с помощью решений уравнения Смолуховского – т.е. распространить рассмотрение спектра масс с мелочи до протопланет. Первые результаты были приведены в книге [Витязев и др., 1990], Глава 14 – об

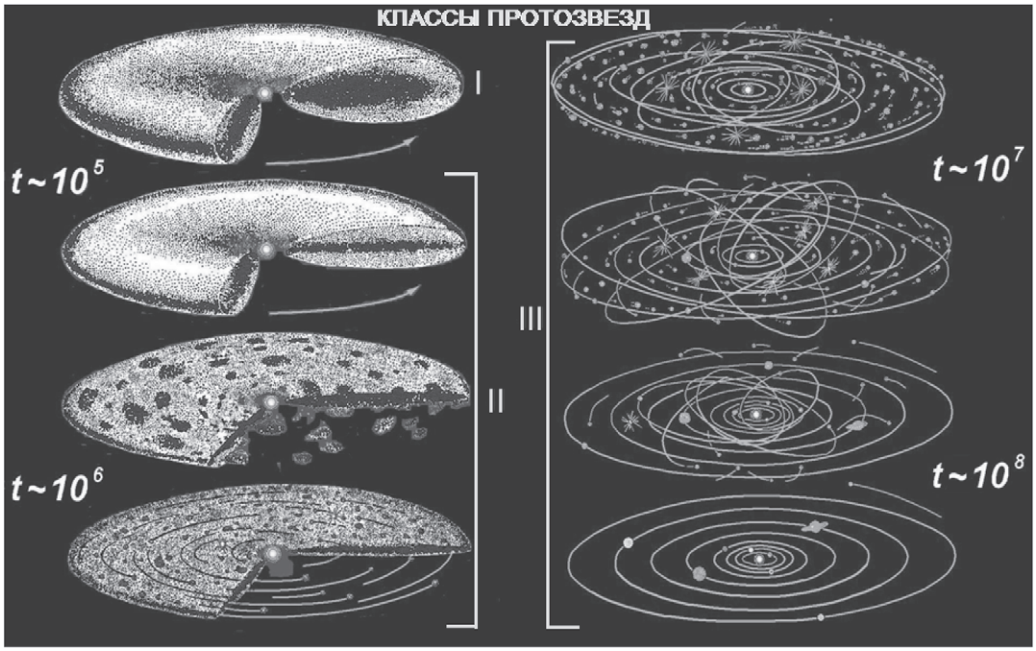


Рис. 1. Стандартный сценарий эволюции газопылевого допланетного диска около молодого Солнца. Основные стадии эволюции околосолнечного допланетного диска и оценки времен продолжительности отдельных стадий. Слева сверху вниз – опускание пыли к центральной плоскости и образование пылевого субдиска, уплощение пылевого субдиска, гравитационная неустойчивость в нем и его распад на пылевые сгущения, рост и сжатие пылевых сгущений, и образование роя плотных тел астероидных размеров. Справа – объединение планетезималей в планеты: появление крупных тел, ударный нагрев, сильный метаморфизм, плавление и испарение вещества и его реконденсация, диссипация газа из Солнечной системы и аккреция его на Юпитер и Сатурн, образование облака Оорта и пояса Койпера, завершение процесса формирования планет и спутниковых систем

Рис. 2. Блок-схема грави-магнито-гидродинамических моделей протопланетных дисков около молодых звезд солнечного типа. Каждый блок в схеме – это, по сути, отдельное направление теоретических и/или экспериментальных исследований для объяснения наблюдаемых данных. На схеме показаны связи между отдельными направлениями и зависимость решения одних задач и проблем от других. Блоки 3–11 являлись проблемами классической космогонии. К концу 80-х было получено их принципиальное решение в рамках модели «Солнце + диск». По блокам 3–7, 13–17 дискуссия продолжается, ведутся компьютерные расчеты по все усложняющимся моделям. Блоки 1 и 2 представляют последнюю модификацию сценария. Блок 18 – это наше предложение астрофизикам искать вспышки, вызванные макроимпактами в формирующихся планетных системах около молодых звезд

образовании и росте зародышей планет (см. картинку на стр. 147). С вводом макротел (размеры от сотен метров до тысячи км) удалось решить задачи об определении эксцентриситетов и наклонов орбит, осевом вращении современных планет (см. стадии 7–8 на рис. 1). Расчеты Везерилла и последовавшие за ним многочисленные работы за рубежом подтвердили нашу правоту. Надо сказать, что В.С. Сафронов долго сомневался в их (прошлом) присутствии. При ударах о планеты с учетом макроимпактов сразу появились несколько добавочных сот градусов, и Земля начала дифференциацию задолго до ее окончательного формирования. Эти макротела были, сталкивались друг с другом и с планетами и в результате исчезали. В астрономическом журнале [Vityazev, Pechernikova, 1994; Витязев, Печерникова, 1995] мы поместили статью о фейерверках таких макроимпактов в надежде, что их увидят астрономы в других дисках в Галактике. В ряде работ [Витязев, Печерникова, 1996; Vityazev, Pechernikova, 1998] Г.В. Печерникова рассчитала приблизительное количество крупных тел в зоне планет земной группы. В статьях [Витязев, Печерникова, 1996; Vityazev, Pechernikova, 1998] мы принялись за разработку теории коаккреции с учетом макроимпактов на заключительных стадиях роста планет. На рис.3 приведен наш эскиз (рис. 3 из [Витязев, Печерникова, 1996; Vityazev, Pechernikova, 1998]). На рис. 4, для примера, приведены последние расчеты В.В. Светцова из [*Svetsov*, Pechernikova, Vityazev, 2012].

Модель происхождения системы Земля–Луна ИДГ РАН

Мы уже писали, происхождение системы Земля–Луна в модели ИДГ – картинка оттуда – схема из диска и роя вокруг Земли и выброс вследствие макроимпактов в сферу Хилла и вовне на гелиоцентрические орбиты.

Следует отметить, что в ИДГ сложилась сильная лаборатория, начало ей положил известный профессор И. В. Немчинов (ядерные взрывы и многое другое). С его участием его сотрудники занялись общей теорией ударов «все обо что бы то ни было». Были изданы десятки статей и книга, переведенная в США [Адушкин, Немчинов, 2005]. Среди ведущих сотрудников был д. ф.-м. н. В. В. Шувалов – его программа SOVA привлекла внимание не только наших, но и зарубежных исследователей (он после ухода И. В. Немчинова стал зав. лаб. «Математического моделирования геофизических процессов»). Его коллега д. ф.-м. н. В. В. Светцов сделал 3D расчеты по удару дифференцированного тела размером с

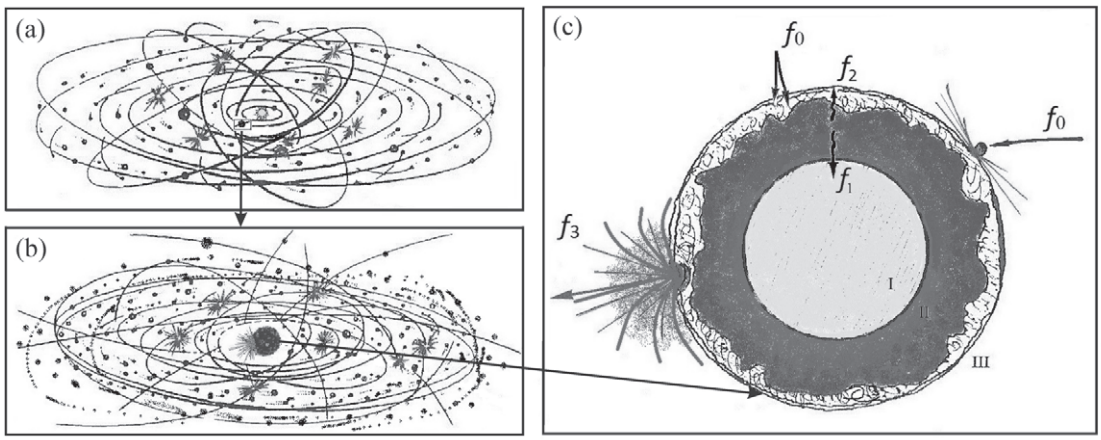


Рис. 3. Формирование системы Земля–Луна в коаккреционной модели. (a) – Допланетный диск на основной стадии роста планет. (b) – Растущая Земля с долунным роем. (c) – Растущая Земля. Цифрами I, II и III обозначены первичные ядро, мантия и кора, формирующиеся в процессе роста Земли. Стрелками показаны потоки массы: f_0 из зоны питания планеты в мантию и кору; f_1 из мантии в ядро; f_2 из мантии в кору; и f_3 – вещество, выброшенное на гео- и гелиоцентрические орбиты ударами. Показана «мгновенная» нижняя граница слоя, перемешиваемого ударами падающих тел

Луну (и меньше) о поверхность Земли – см. один из результатов рис. 4. Явно видно, что проблема железа в Луне решается, но кроме этого имеются сильнейшие отличия от американцев. Во-первых, кратер образуется не на полземли, как при мегаимпакте с Тейей, а гораздо меньший. Имеется выброс в сторону сферы Хилла за ее пределы – на гелиоцентрические орбиты. Мне кажется, что В. В. Светцов опередил группы институтов Запада, причем с «запасом», судя по докладам собравшихся в Нидерландах на очередной съезд по Луне. Я отсылаю читателя к статьям В. В. Светцова и Г. В. Печерниковой в сборнике трудов ИДГ (2013).

Надо сказать, что известный астрофизик Николай Горькавый, директор небольшого института в Вирджинии (США), независимо от нас построил «мультикативно-импактную» модель для Луны, Харона и двойных астероидов без мегаимпактов, правда позже [Горькавый, 2007]. Он также как мы с Г. В. Печерниковой посмотрел удары на мишень макроимпакторов и выброс вещества на гелиоцентрические орбиты, называя их эжектами. После результатов В.В. Светцова набор массы, проблема железа уже не представляют собой неразрешимой задачи.

Проблема легколетучих и труднолетучих элементов, загадки изотопии

На Западе, да и у нас тоже, озаботились дефицитом Ca и др. легкоплавких элементов, сверхобилием тугоплавких и парадоксом изотопического сдвига у многих элементов на Луне.

Относительно кислородной изотопии фактически все исследователи согласны, что Луна и Земля созданы из одного вещества по ^{16}O –^{17}O –^{18}O. Но тут американцы (Стивенсон и его молодой коллега Пехлеван) с их мегадиском (мне не хочется их перечислять, тем более что они вроде бы отказываются от старых работ) работали на интервалах в сотни и тысячи лет (между прочим, так как и Э.М. Галимов [Галимов, 2012] с его сгущениями, работает на других временах в 10^4–10^5 лет), что и обеспечивает их трудности по сравнению с лабораторными экспериментами Хашимото, Р. Клейтона, Палме и др.

По теории взрыв после макроимпакта в районе 300–3000 км (в диаметре) создает в зоне удара после стадии высвечивания температуру порядка 3000–3500 °K. Затем взрывной факел за 5–10 минут выходит за границы ионосферы с малой степенью охлаждения. За десятки минут в космосе на орбите образуются хондроподобные вещества. Остальные летучие в основном улетают в космическое пространство. Часть Ca и др., вошедшие в хондры, изотопическим эффектам из-за низких температур не подвергаются. Часть других более мелких макроимпактов будут иметь в уменьшенном виде, но весьма сходные эффекты. Детальные расчеты будут опубликованы в 2014 году нами позже.

Клондайк на Луне

Речь идет не о золоте и др. редких минералах, не о ^3He, который собираются добывать (послойным) сносом слоев реголита. Все геологи знают, что мы не имеем аналогии земных пород моложе 0.5 млрд лет. Горстка цирконов (это великое открытие того века!) даст нам что-то: наличие воды, может быть температуру. Но в результате макроимпакты о Землю, особенно на стадии бомбардировки, дадут нам примеры горных пород – каков был состав, кислые или не кислые и т. д. Мы об этом писали в The Heating, Degassing, Melting and Differentiation in a Early History of the Earth (p. 49) and Exchange of Material During Formation of the Earth and Moon (p. 31) в 1998 году [Pechenikova, Vityazev, 1998].

На самом деле это крупнейший успех теории макроимпактов. Известно, что кроме факела захва-

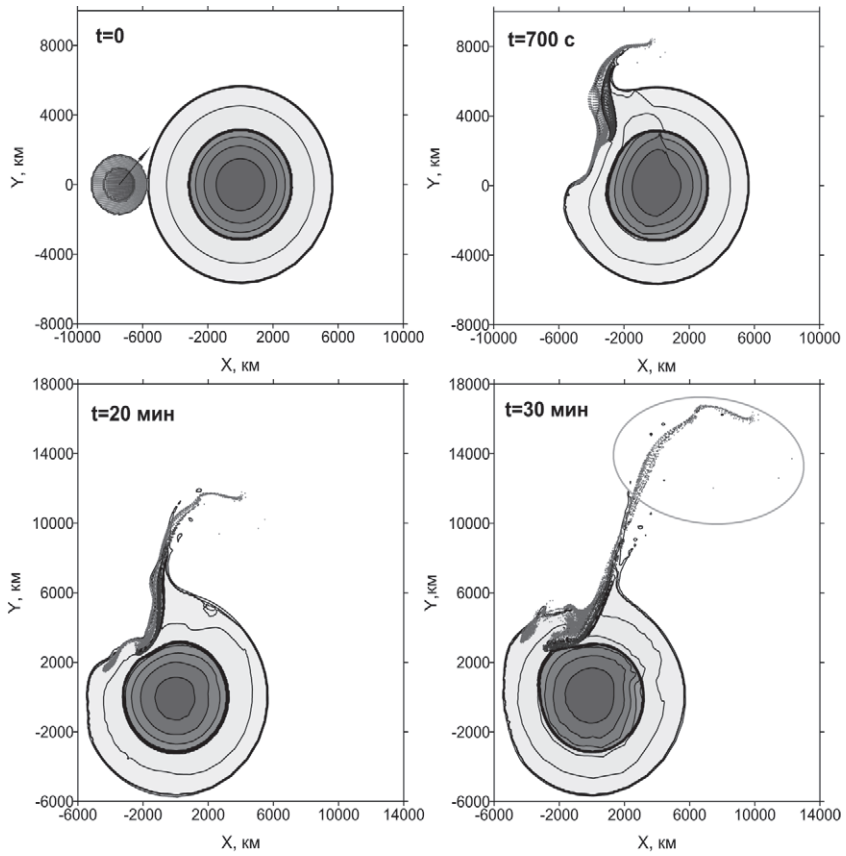


Рис. 4. Пример моделирования удара: крупное дифференцированное космическое тело сталкивается с растущей Землей, имеющей радиус 0.7 от современного. Показаны четыре момента времени. Диаметр ударяющего тела (ударника) составляет 0.3 от диаметра Земли. В момент удара скорость направлена под углом 50° к линии, соединяющей центры масс тел. На «бесконечности» скорость ударника 5 км/с. Показаны изолинии плотности. Синим и красным цветами выделены вещество ядра и каменной оболочки ударника, коричневым и желтым – вещество ядра и каменной оболочки (мантии и коры) Земли. Ударник полностью разрушается. Его часть, ограниченная зеленым овалом (t=30 мин), приобретает скорости выше второй космической и переходит на гелиоцентрические орбиты. Масса выбрасываемого вещества составляет в данном случае 15 % от массы ударника. Размеры выбрасываемых фрагментов лежат в диапазоне от 10 см до 10 м. Эти частицы, двигаясь по гелиоцентрическим орбитам, пересекают сферу Хилла Земли и пополняют протолунный рой

тываются и куски из дальних краев кратера. И при обнаружении остатков следов древнейших земных континентальных масс на Луне можно надеяться, что мы восстановим нашу самую раннюю историю. Макроимпакты имели решающее значение в эволюции Земли в течение 4.5 млрд лет в энергетике и обновлении состава приповерхностных слоев Земли.

Заключение

Мое мнение таково: медленно, но уверенно мы двигаемся к лучшему пониманию процесса образования системы Земля – Луна, и причем, в духе Стандартного сценария происхождения Солнечной системы. Запад пока отстает от нас.

Я благодарен моим сотрудникам, особенно, Г. В. Печерниковой, В. В. Башкирову, С. В. Маевой, В. В. Светцову, В. Н. Сергееву, Д. О. Глазачеву и сотрудникам лаб. В. В. Шувалова. А также администрации ИДГ, среди ряда насущных дел находящих возможность оказать свою моральную помощь и поддержку ученым.

Литература

Катастрофические воздействия космических тел / Под ред. В.В. Адушкина и И.В. Немчинова. ИДГ РАН М.: ИКЦ «Академкнига», 2005, 310 с.

Боярчук А. А., Сафронов В. С., Рускол Е. Л., Фридман А. М. Происхождение Луны: спутниковый рой или мегаимпакт? // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 481–484.

Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. Планеты земной группы. Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука, 1990, 296 с.

Витязев А. В., Печерникова Г. В. Фейерверки в формирующихся планетных системых // Письма в Астрон. журн, 1995. Т. 21, № 4. С.3 09–317.

Витязев А. В., Печерникова Г. В. Ранняя дифференциация Земли и проблема лунного состава // Физика Земли, 1996, № 6. С.3–16.

Галимов Э. М. Новая концепция Луны. 2012. [http://www.lenta.ru/articles/2012/11/02/moon]

Горькавый Н. Н. Образование Луны и двойных спутников // Изв. Крымской Астрофиз. Обс., 2007. Т. 130. № 2. С. 143–155.

Печерникова Г. В., Маева С. В., Витязев А. В. К динамике околопланетных роев // Письма в Астрон. журн., 1984. Т. 10, № 9. С. 703.

Печерникова Г. В. Приобретение момента импульса в статистической коаккреционной модели формирования системы Земля–Луна // Сборник научных трудов ИДГ РАН, М.: ГЕОС, 2013. С. 61–66.

Рускол Е. Л. Происхождение Луны. М.: Наука, 1995, 185 с.

Светцов В. В. В развитие статистической модели образования Луны. II // Динамические процессы в геосферах. Вып. 4. Сборник научных трудов ИДГ РАН. Москва. Изд. ГЕОС, 2013 С. 66–73

Энеев Т. М., Козлов Н. Н. Модель аккумуляционного процесса формирования планетных систем // Астроном. Вестник, 1981. Т. 15. № 2. С. 80–90, Т. 15. № 3. С. 131–141.

Pechenikova G. V., Vityazev A. V. Exchange of Material During Formation of the Earth and Moon / Origin of the Earth and Moon Conference. Monterey, December 1–3, 1998. [http://www.lpi.usra.edu/meetings/origin98/pdf/4062.pdf]

Safronov V. S., Pechenikova G. V., Ruskol E. L., Vityazev A. V. Protosatellite swarms / Satellites. Eds Burns J.A., Matthews M.S. Tucson: Univ. Arizona Press, 1986. P. 89–116.

Svetsov V. V., Pechenikova G. V., Vityazev A. V. Possibility of Moon formation from debris escaped after impacts on the Earth / Formation and Evolution of Moons. 46th ISLAB Symposium, 25–28 June 2012, Noordwijk, The Netherlands. [http://sci.esa.int/eslab46].

Vityazev A. V., Pechernikova G. V. Fierworks around naked T Tauri stars / XXV Lunar and Planet Sci. Conf. 1994. P. 1441–1444.

Vityazev A. V., Pechernikova G. V. Macroimpacts and crust and atmosphere forming in early terrestrial history / Planerary Systems: the long view. Eds. L.M. Celnikier and J. Tran Thanh Van. France: Editions Frontiers. 1998. P. 95–97.

Vityazev A. V., Lazarev M. P. Dissipative collisions of asteroid-sized bodies /The 42th Vernadsky – Brown Microsymp. October 10 – 12, 2005, Vernadsky Institute, Moscow, Russia. CD.

КР спектры графита из месторождений и проявлений Приладожья

Н. С. Бискэ, В. А. Колодей

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; *nataliabiske@yandex.ru*

Представлены результаты изучения методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) графитов из проявлений и месторождений Приладожья, приуроченных к графитоносным толщам палеопротерозоя, которые претерпели метаморфизм в условиях от зеленосланцевой до субгранулитовой фации.Для регистрации спектров графита применялся рамановский дисперсионный спектрометр Nicolet Almega XP (Thermo Scientific) с длиной волны излучения 532 нм. В *зоне биотита и граната*руды представлены тонкозернистыми графит-кварцевыми и графит-слюдяно-кварцевыми сланцами со средним содержанием графита от 20 до 30%. Частицы графита слагают сплошную матрицу, в которую погружены минеральные зерна, или образуют в нихтонкодисперсные включения. В области первого порядка наряду с широкими интенсивными основными полосами G и D1 присутствуют пик D2 в виде плеча на пике G,слабый пик D3, а в единичных пробах также пикD4. Пики «дефектов» свидетельствуют о заметной доле внутрислоеых и межслоевых неупорядоченностей. Пик 2D в области второго порядка интенсивный, но симметричный, что позволяет предполагать отсутствие трехмерного порядка в структуре. В отдельных спектрах слабая асимметрия пика намечается, но не разрешается. Средний размер диаметра графеновых чешуек составляет около 10 нм. Рентгенографически определены следующие структурные характеристики: d_{002}=0.337 нм; La=14–25 нм; Lc=40–91 нм.. В спектрах графитсодержащих сланцев, особенно в зонах рассланцевания и брекчирования, пик 2D обычно асимметричный.

*В силлиманит-мусковитовой*зоне основным типом руды являются мелкозернистые слюдяно-кварцевые и полевошпат-слюдяно-кварцевые сланцы со средним содержанием графита около 20 %. В участках рассланцевания и гидротермальной переработки, обогащенных плотнокристаллической и крупночешуйчатой разновидностью, содержание графита превышает 40 %.Основные полосы G и D1 сужены, особенно графитовая полоса. Судя поотчетливому расщеплению полосы 2D на два пика и отсутствию пика D4, структура графитов данной зоны обладает трехмерным порядком и не содержит аморфного углерода. По интегральной интенсивности пик 2D1 (2680–2690 $см^{-1}$) обычно заметно превышает пик 2D2 (2720 $см^{-1}$), что не характерно для полностью упорядоченного графита и может свидетельствовать о малой толщине углеродных слоев и частичном нарушении трехмерного порядка в их чередовании.

*В силлиманит-ортоклазовой зоне*средний размер графитовых чешуек обычно сопоставим со средним размером зерен породообразующих минералов. По характеру спектров и значениям КР параметров графиты в бедных рудах данной зоны приближаются к графитам зоны мигматизации, аграфиты из богатых рудтяготеют к графитам силлиманит-мусковитовой зоны.

В *области мигматизации, гранитизации и ультраметаморфизма*руды представлены биотит-кварц-полевошпатовыми гнейсами и мигматитами со средним содержанием графита около 3 %. Полученные спектры КРимеют форму, свойственную, согласно[1], монокристаллу графита: в областипервого порядка на ≈1580 см$^{-1}$ присутствует интенсивная узкая полоса G, в области второго порядка — резко асимметричная полоса 2D (≈2700 см$^{-1}$), при разложении которой получаются двелинии с максимумами, расположенными приблизительно на ¼ и ½ высоты пика G. Дисперсия характеристик минимальная для изученных проб. Отсутствие или крайне слабое развитие полос «дефектов» и значениия полуширины линии G на половине высоты (15–17 см$^{-1}$) свидетельствуют о совершенстве строения и значительных размерах кристаллитов. По рентгеноструктурным даннымструктура графита приближается к совершенной.

Таким образом, графиты из разных зон метаморфизма различаются формой спектра, набором и значениями КР характеристик, которыепозволяют количественно оценить степень совершенства кристаллической структуры графита и получить представление о характере и доле различных структурных дефектов.Структурные различия графитов изруд различного типа, максимально проявленные в зоне биотита и граната, нивелируются с уменьшением дефектности структуры в ходе регионального метаморфизма. Результаты изучения графитов Приладожья методом КР согласуются с полученными ранее рентгеноструктурными данными. Однако КР дает возможность уловить различия в степени кристалличности графита вплоть до силлиманитовых субфаций, в то время как рентгеноструктурные параметры графитаостаются постоянными.

Литература

1. *Ferrari A. C.* Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. // Solid State Communications, 2007. V. 143. P. 47–57.

Эпигенно-модифицированные иттрийсодержащие цирконы из девонских конглобрекчий россыпепроявления Ичетъю

Б. А. Макеев[1], Ю. В. Глухов[1], Д. А. Варламов[2], С. С. Шевчук[1], С. И. Исаенко[1]

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

[2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

При изучении редкоземельных акцессорных минералов из псефитов пижемской свиты (D_2pg) золото-алмазно-редкометального россыпепроявления Ичетъю (Средний Тиман) были обнаружены необычные эпигенно-модифицированные иттрийсодержащие цирконы.

Данные цирконы были окрашены в нехарактерные для обычных цирконов в белёсые, коричнево-серые (кремовые) цвета, имели некоторое внешнее сходство с флоренситами Ичетъю и характеризовались присутствием в вещественном составе устойчивой примеси иттрия. В отличие от малаконов иттрийсодержащие цирконы, как и другие цирконы Ичетъю, определённо имеют кристаллическую структуру (по данным рентгеноструктурного анализа). Однако в сравнении с радиационно-окрашенными тёмно-вишнёвыми цирконами по данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) иттрийсодержащие цирконы характеризуются низкой степенью кристалличности. Соответствующие пики (202, 220, 345, 431, 995 см$^{-1}$) заметно уширены, а их максимумы сдвинуты в сторону низких частот. В спектрах КР иттрийсодержащих цирконов также имеется широкая структурированная полоса с двумя основными диффузными максимумами в области 1000–3000 см$^{-1}$, обусловленная слабоупорядоченным углеродным веществом. Анатомически иттрийсодержащие цирконы крайне неоднородны и представляют собой, по сути, мелкополикристаллический агрегат. На растровых изображениях сканирующего электронного микроскопа хорошо видна сложная “трещинно-блочная” структура. По атомной плотности на фоне более древнего “первичного” циркона отчётливо выделяются участки новообразованного “вторичного” циркона в трещинах (рис. а1, а2). В микроагрегате циркона присутствует множество микроминеральных выделений (кварц, силикаты, фосфаты) и пустот с размерами от первых единиц до нескольких десятков микрон (рис. а1–в2). В одном примере (рис. в1, в2,) в цир-

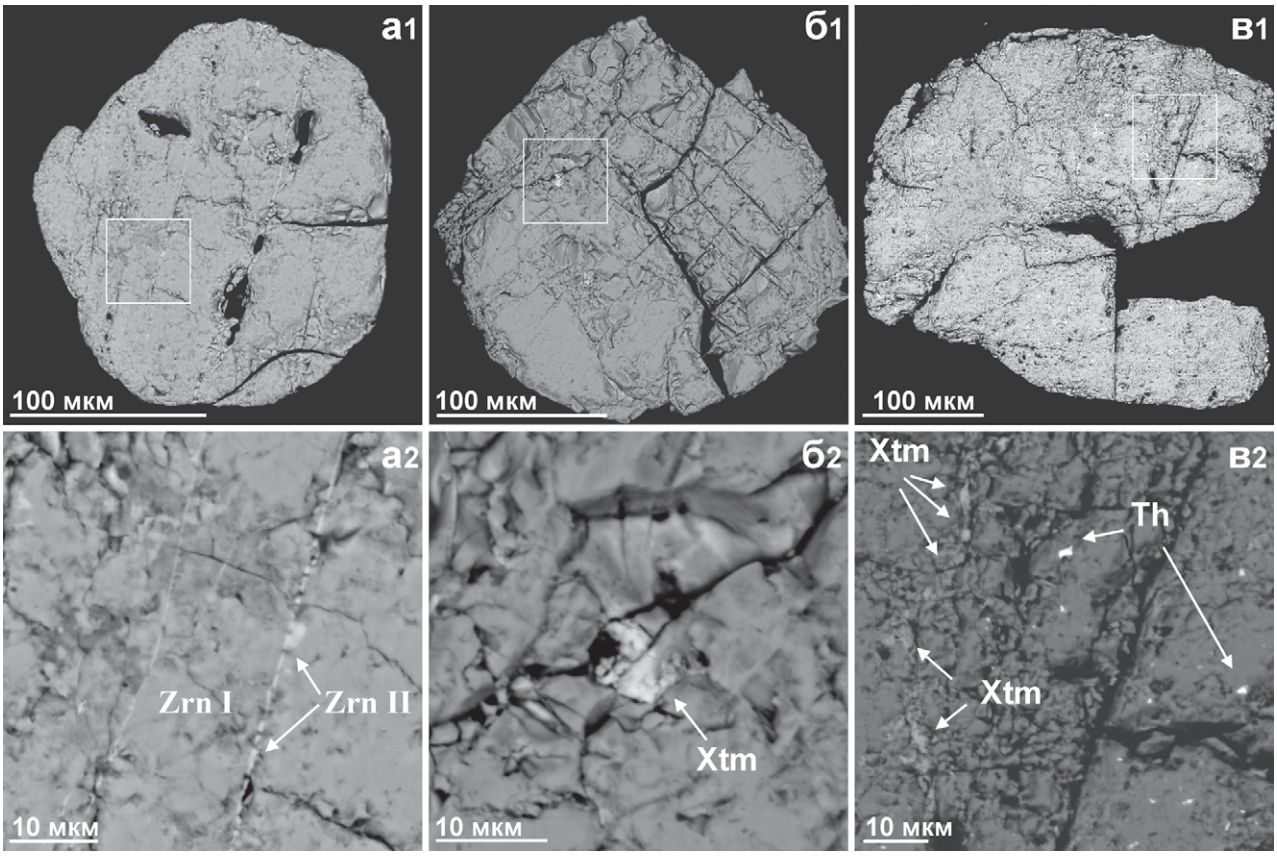
коне были обнаружены высокоториевые микрофазы (торит, торианит?).

По данным микрозондового анализа матрица цирконов почти всегда содержит гафний (до 3.5 мас. %) и иногда иттрий (от следов 1.2 мас. %). Повышенные валовые содержания иттрия в белёсокремовых цирконах непосредственно связаны с субмикронными эпигенетическими включениями ксенотима. Кроме иттрия в составе ксенотимов также постоянно фиксировалось некоторое количество тяжёлых лантаноидов от самария до лютеция (таблица). Последние суммарно достигают ~ 50% от общей массы оксидов $Y_2O_3+TR_2O_3$ в ксенотимовой фазе (атомные соотношения Y/TR варьируют в пределах 1.6–4.0). Соотношения редкоземельных элементов микроксенотимов изменчивы. Так, в нескольких примерах была обнаружена ксенотимовая фаза с необычно высоким содержанием гадолиния (до ~ 40% TR). В составе микроксенотимов также постоянно регистрируется торий (до 3.5 мас. % ThO_2). Спорадически отмечались следы скандия и кальция. В иттрийсодержащих цирконах отмечались также микровыделения монацита неодим-лантанцериевого состава.

Описываемые иттрийсодержащие цирконы Ичетью имели сложную минералогическую «биографию». Высокие содержания примесей в цирконовой матрице указывают на изначально глубинное происхождение. Судя по повышенным концентрациям тория, который первоначально мог находить-

Расчётные характеристики примесных фаз ксенотима в составе иттрийсодержащих цирконов

Номер пробы, (№ анализа в точке)	Кристаллохимические формулы
2567-ИЧЕ/138	$(Y_{0.607}Gd_{0.134}Dy_{0.079}Sm_{0.050}Er_{0.034}Yb_{0.024}Ho_{0.018}Ca_{0.016}Eu_{0.012}Tb_{0.012}Tm_{0.006}Lu_{0.002}Th_{0.004})PO_4$
2566-ИЧЕ/218 (1)	$(Y_{0.774}Dy_{0.080}Er_{0.034}Gd_{0.029}Yb_{0.024}Ho_{0.017}Sm_{0.013}Tb_{0.011}Eu_{0.004}Lu_{0.004}Ca_{0.002}Sc_{0.001}Th_{0.006})PO_4$
2566-ИЧЕ/218 (2)	$(Y_{0.769}Dy_{0.067}Gd_{0.060}Er_{0.030}Yb_{0.021}Tb_{0.017}Sm_{0.015}Eu_{0.008}Ho_{0.006}Ca_{0.004}Th_{0.004})PO_4$
2561-ИЧЕ/58	$(Y_{0.793}Dy_{0.061}Er_{0.038}Yb_{0.033}Gd_{0.031}Eu_{0.009}Lu_{0.008}Sm_{0.007}Ho_{0.006}Tb_{0.005}Th_{0.009})PO_4$
2575-ЗОЛ/496	$(Y_{0.683}Dy_{0.074}Ca_{0.056}Gd_{0.049}Er_{0.034}Yb_{0.029}Ho_{0.021}Tb_{0.013}Sc_{0.011}Sm_{0.007}Tm_{0.007}Eu_{0.006}Lu_{0.004}Th_{0.007})PO_4$
2575-ЗОЛ/508 (1)	$(Y_{0.740}Dy_{0.086}Gd_{0.046}Er_{0.034}Yb_{0.030}Sm_{0.014}Tb_{0.014}Ho_{0.011}Eu_{0.009}Lu_{0.006}Ca_{0.002}Th_{0.008})PO_4$
2575-ЗОЛ/508 (2)	$(Y_{0.754}Dy_{0.078}Er_{0.040}Gd_{0.037}Yb_{0.032}Ho_{0.018}Eu_{0.010}Tb_{0.009}Sm_{0.005}Ca_{0.003}Sc_{0.002}Lu_{0.001}Th_{0.010})PO_4$
2589-СИД/38 (1)	$(Y_{0.589}Gd_{0.118}Dy_{0.088}Ca_{0.062}Er_{0.026}Yb_{0.024}Sm_{0.017}Tb_{0.015}Eu_{0.010}Sc_{0.007}Lu_{0.006}Ho_{0.004}Th_{0.033})PO_4$
2589-СИД/38 (2)	$(Y_{0.639}Gd_{0.126}Dy_{0.105}Er_{0.038}Sm_{0.018}Ca_{0.015}Yb_{0.014}Ho_{0.010}Eu_{0.009}Tb_{0.009}Tm_{0.005}Sc_{0.004}Lu_{0.001}Th_{0.006})PO_4$
2589-СИД/38 (3)	$(Y_{0.710}Dy_{0.094}Gd_{0.054}Er_{0.045}Yb_{0.034}Tb_{0.013}Ca_{0.012}Ho_{0.010}Eu_{0.007}Sm_{0.006}Lu_{0.003}Tm_{0.002}Sc_{0.001}Th_{0.009})PO_4$



Эпигенно-модифицированные иттрийсодержащие цирконы Ичетью. Сканирующий электронный микроскоп, режим обратно-рассеянных электронов

ся главным образом в форме структурной примеси, данные цирконы могли в начале своей минералогической истории подвергаться значительной радиационной аморфизации. Однако впоследствии эти цирконы оказались в совершенно иных *P-T*-условиях (очевидно, менее глубинных) и, по-видимому, при этом подверглись воздействию метасоматоза (на последнее также указывает определённый "дефицит" примесного свинца, которого должно было быть больше вследствие распада урана и тория). В результате часть некогда структурных примесей в конце концов сконцентрировались в виде самостоятельных микроминеральных фаз, среди которых есть редкоземельные фосфаты, аналогичные акцессорным фосфатам россыпепроявления Ичетью. При этом в объёме реликтовых индивидов цирконов появились явно новообразованные участки цирконовой фазы с кристаллической структурой.

Это последнее событие в биографии циркона может быть генетически связано с тектоно-магматической (и связанной с ней металлогенической) активизацией на Тимане, сопровождавшейся рудоформирующими гидротермально-метасоматическими процессами, которые охватывали, по-видимому, в додевонское время докембрийские (метаморфические) комплексы пород Тимана. По этой причине иттрийсодержащие цирконы Ичетью – это перспективный объект для дальнейшего минералогического изучения, пригодный для датирования абсолютного возраста формирования гидротермально-метасоматической редкометальной формации на Тимане.

Исследования проведены при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 27 (проект УрО РАН 12-П-5-1027), гранта НШ-4795.2014.5, гранта РФФИ: 14-05-00592а.

Усть-Нюкжинский метеорит–2

В. И. Рождествина, А. Ф. Миронюк, Н. В. Мудровская
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *veronika@ascnet.ru*

Судя по опубликованным материалам, данный метеорит является пятым, найденный на территории Верхнего и Среднего Приамурья в пределах Амурской области. Из них 4 метеорита — железные и 1 железокаменный. Первым по времени известности был железокаменный метеорит, упавший в г. Благовещенске в 1916 г. Аэролит, согласно приведенным в газете «Благовещенское утро» данным, был использован жителями г. Благовещенска для получения железа и, по-видимому, остался неисследованным. В 1969 г. при отработке золотоносной россыпи ручья Апрельского — правого притока р. Улунга Магдагачинского района, на глубине 8 м найден железный метеорит «Апрель-ский» весом 54.5 кг, а в 1988 г. при пахотных работах вблизи деревни Сычевка (Свободненский район) найден также железный метеорит «Сычевский». Оба эти метеорита находятся в Лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН. В1991 г. при проведении геолого-съемочных работ в северо-западной части Амурской области Геолого-геофизической экспедицией Амурского геологического управлении найдены 2 метеорита. Один из них, названный Усть-Нюкжинский, геологическим управлением передан Амурскому краеведческому музею. Метеорит весит 44.2 кг и имеет редко встречающуюся дисковидную форму. Исследованиями, проведенными Лабораторией метеоритики ГЕОХИ РАН, установлено, что данный метеорит, как и другие железные метеориты, состоит из камасита и тэнита. Содержания в нем Ni около 15%. Отмечены акцессорные минералы шрейберзит $(Fe,Ni)_3P$ и элементы-примеси. Возраст Усть-Нюкжинского метеорита 4.4–4.7 млрд лет.

Второй метеорит весом 5.7 кг, найденный на левобережье р. Олекма (северо-западная часть Тындинского района), был передан в музей АмурКНИИ ДВО РАН (ныне ИГиП ДВО РАН) (рис. 1). От метеорита был отделен кусок, из которого были изготовлены аншлифы, размером 4×3 и 2×2 см. Полированные поверхности изучались методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, электронно-микроскопического и рентгеноспектрального анализов.

В результате проведенных исследований установлено, что метеорит состоит из камасита (92.2 % Fe; 5.9 Ni; 0.3 Co) со значительным количеством включений железоникелевых фосфидов. Тенит в исследуемой части метеорита не установлен. Усредненный химический состав метеорита (%): Fe – 92.45, Ni – 6.11; Co – 0.69, P – 0.38, Si – 0.055, Cr – 0.027. На уровне микропримеси установлены Sr, In, Ge, Ga, Bi, Mo, Cu, U, Th, Se, Au.

Травление полированной поверхности пятипроцентным раствором азотной кислоты в этиловом спирте выявило блочное строение. По химическому составу боки практически идентичны. Различие наблюдается в кристаллографической ориентации, особенно хорошо проявляющейся в преимущественной ориентировке включений железоникелевых фосфидов в пределах различных блоков (рис. 2). Включения фосфидов представлены двумя видами: в виде призматических кристаллов прямоуголь-

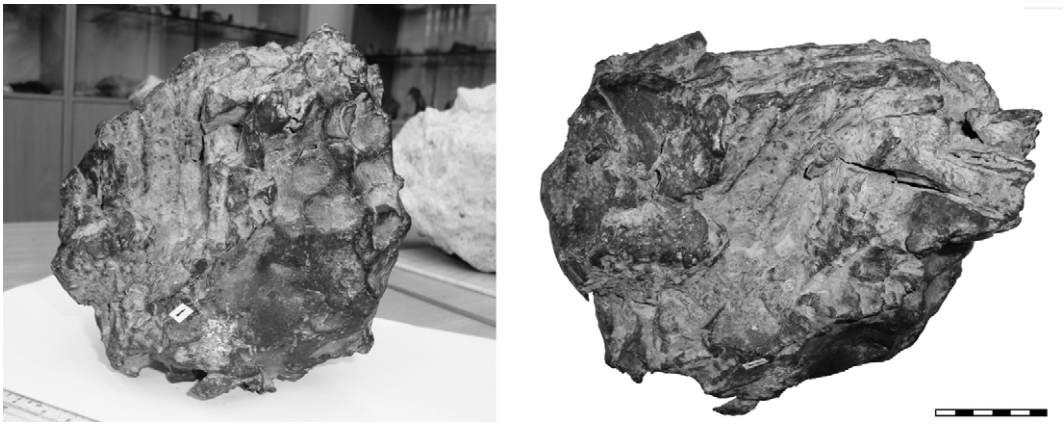
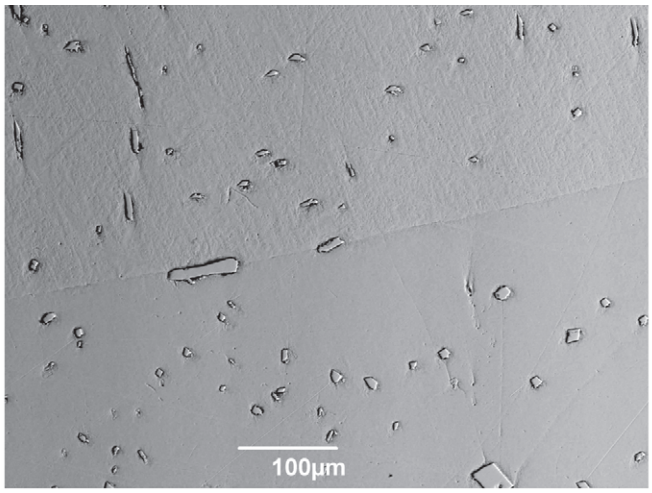


Рис. 1. Усть-Нюкжинский метеорит –2



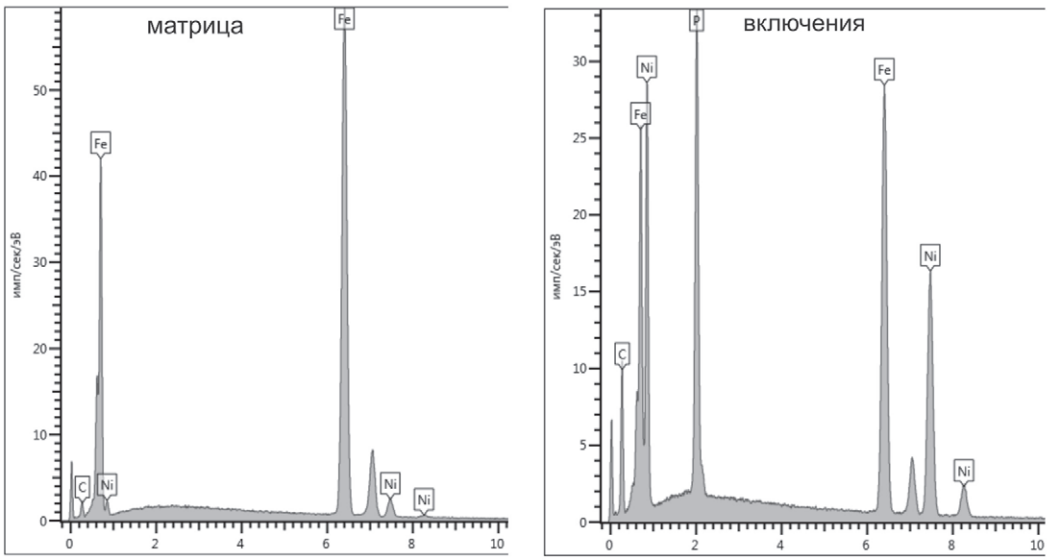


Рис. 2. Включения фосфидов в Fe-Ni матрице метеорита

ного и ромбического сечения и не имеющие строгой геометрии более крупные протяженные включения различной морфологии. Фосфиды характеризуются непостоянные соотношения между химическими компонентами. Следует отметить более высокое содержание примеси углерода в фосфидах по отношению к железоникелевой матрице. Также были выявлены единичные микровключения состава: Cr-Fe, C, Au-Cu, Au-Co, Mo. Кроме того проведены исследования минеральных фаз, извлеченных из скрытых кавернозных полостей метеорита. Кроме микрочастиц основных вышеописанных минералов обнаружены цирконы, апатиты, весьма экзотической морфологии и другие минералы.

Некоторые особенности минерального состава и условий формирования колчеданных руд южного склона Большого Кавказа (азербайджанская часть)

С. Ф. Велизаде

Институт геологии Национальной Академии наук Азербайджана, Баку; *anrugo@rambler.ru*

Главную роль в составе колчеданных руд района играют пирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит, кварц и различные карбонаты, образующие несколько генераций, слагающих ряд парагенетических минеральных ассоциаций. Второстепенные минералы представлены марказитом, мельниковитом, арсенопиритом, тетраэдритом, теннантитом, магнетитом и др. В рудах отмечаются единичные находки кобальтина, гудмундита, менегинита, фаматинита, алтаита, петцита, гессита, жозеита, висмутина, станнина и т. п. Поликомпонентные руды, слагающие сульфидные залежи, представлены несколькими минеральными типами – пиритовым (серноколчеданным), колчеданно-полиметаллическим, медно-пирротиновым, полиметаллически-кварцевым и «промежуточным», из коих наиболее распространенными являются колчеданно-полиметаллические и медно-пирротиновые руды, пространственным совмещением минеральных ассоциаций которых в различных количественных соотношениях обусловлено проявление «промежуточных» руд. Полный набор указанных типов руд характерен для Кацдагского и частично – Филизчайского месторождений. На Катехском месторождении, залежи которого состоят в основном из колчеданно-полиметаллических руд, минеральные ассоциации медно-пирротиновых руд практически отсутствуют. На Жихих-Сагаторском же месторождении, где доминирует медно-пирротиновое оруденение, серноколчеданные и колчеданно-полиметаллические руды имеют незначительное развитие. Отмеченный характер пространственного распределения сульфидной массы указывает на проявление зональности оруденения, выраженной в смене медно-пирротиновых руд колчеданно-полиметаллическими, а также в увеличении содержания свинца и уменьшении концентрации меди в рудах по мере перехода с северо-западной части региона на юго-восточную. Зональность оруденения проявляется также в пределах отдельных хорошо разведанных типовых месторождений региона, выраженная в смене одних минеральных комплексов другими и изменении содержаний основных (Zn, Pb, Cu) и сопутствующих (Ag, Cd, Эn, Bi,Se,Te и др.) компонентов руд в пределах залежей.

Рудовмещающие породы подвержены гидротермально-метасоматическим преобразованиям – окварцеванию, карбонатизации, хлоритизации, серицитизации, наблюдаемым в основном в лежачем боку сплошных залежей. Ореолы развития метасоматитов, пользующихся закономерным пространственным развитием, почти всегда совпадают с участками проявления прожилково-вкрапленных руд.

Анализ геолого-структурной позиции месторождений, условий локализации оруденения, пространственно-временных соотношений его с магматитами трех возрастных групп, являющихся продуктами толеитовой магмы, последовательности проявления рудослагающих минеральных комплексов указывает на длительный и прерывистый характер формирования колчеданных руд, образовавшихся в течение трех этапов минерализации. Первый этап характеризуется образованием гидротермально-осадочных серноколчеданных руд в парагенетической связи с породами недифференцированной формации натриевых базальтов во впадинах юрского бассейна с застойным режимом водообмена в различных геологических обстановках. Об относительно низкотемпературных (50–80 °С) условиях формирования этих руд свидетельствуют результаты термометрического исследования пирита и данные изучения его термоэлектрических свойств, выявившие дырочный тип проводимости минерала с высокими величинами (до +750 мкв/град) коэффициента термо-э.д.с. Второй этап минерализации выражен в развитии в относительно высокотемпературных условиях закрытой системы эпигенетичных гидротермально-метасоматических руд, связанных с проявлением базальт-андезит-дацит-риолитовой формации, для отложения основных промышленно важных компонентов которых ранние серноколчеданные руды служили «геохимическим барьером». Термометрические данные и выявленная электронная проводимость с величинами коэффициента термо-э.д.с., варьирующими в пределах 0–500 мкв/град, свидетельствуют о формировании этих руд в более высокотемпературных (150–160 °С) условиях по сравнению с ранними гидротермально-осадочными рудами. Существует целый ряд геологических и минералогических данных о значительной временной оторванности серноколчеданных руд и пространственно ассоциирующих с ними продуктивных минеральных ассоциаций второго этапа минерализации. Третий этап характеризуется формированием

при температурах 340–165 °С гидротермально-метаморфогенных медно-пирротиновых руд, парагенетически связанных с дифференцированной габбро-диорит-плагиогранитовой формацией. Неоднократное проявление магматизма и рудогенеза, возрастные соотношения отдельных типов магматических и рудных образований вкупе с другими геологическими данными однозначно указывают на полигенно-полихронный характер колчеданного оруденения.

Пириты Среднего и Южного Тимана

Е. В. Колониченко

РМО, Московское отделение, Москва, *evkolon@inbox.ru*

Светлой памяти
Александра Романовича Вильчика

Минерал, как тонкий чувствительный природный «организм»(?), способный запоминать, записывать, хранить и преобразовывать (изменять, сообразно изменению среды) информацию. Такое, пожалуй самое плодотворное направление Н. П. Юшкина (1936–2012), можно использовать в качестве методического руководства во многих исследованиях [1]. Не является исключением и многолетние исследования пиритов Среднего и Южного Тимана [2–4].

Самый распространенный сульфид железа в течении 2-х полевых сезонов тщательно отбирался,

Состав (%) ПСА монофракций пиритов

Элем.	Средний, Южный Тиман			СТИ FeS2	Д. Воган, Дж. Крейг, [8], 1981
	Мин.	Макс.	Ср. зн.		
Be	0.0001	0.0005	0.00016	0.074	
B	0.001	0.0015	0.0012	0.0044	
Na	0.01	1.0	0.096	0.026	
Mg	0.3	1.0	0.59	0.14	
P	0.1	0.55	0.19	0.028	
Ca	0.003	5.0	0.66	0.050	
Sc	0.003	0.006	0.033	0.045	
Ti	0.003	1.50	0.25	0.056	0.06
V	0.0005	0.05	0.0054	0.080	0.1
Cr	0.001	0.1	0.0098	0.040	
Mn	0.001	0.5	0.029	0.075	
Co	0.0007	1.0	0.0147	0.085	
Ni	0.001	0.1	0.0122	0.094	
Cu	0.0005	0.7	0.0246	0.135	
Zn	0.007	0.7	0.033	0.113	
Ga	0.0005	0.007	0.0016	0.189	0.01
Ge				0.076	0.005
As	0.0005	3.0	0.0906	0.054	5.0
Se				0.030	0.030
Sr	0.01	0.1	0.028	0.011	
Y	0.001	0.007	0.002	0.033	
Zr	0.003	0.1	0.0194	0.059	
Nb	0.005	0.005	0.005	0.013	
Mo	0.0005	0.003	0.0008	0.0045	0.003
Ag	0.0001	0.1	0.0009	0.114	0.02
Cd	0.001	0.001	0.001	0.066	0.001
Sn	0.0007	0.003	0.0011	0.070	0.04
Sb	0.00001	0.10	0.0121	0.182	0.07
In				0.134	0.001
Ba	0.0007	0.30	0.0394	0.023	
La	0.03	0.7	0.0892	0.029	
Ce	0.0000001	0.7	0.16	0.040	
Yb	0.0001	0.0007	0.0002	0.038	
W	0.005	0.007	0.0055	0.007	
Ir	0.00000001	0.000015	0.0000004	0.041	
Pt	0.00000001	0.000001	0.0000001	0.009	
Au	0.0000001	0.00001	0.000001	0.048	0.02
Pb	0.001	3.5	0.078	0.032	0.5
Hg				0.110	0.00004
Tl				0.077	0.034
Bi				0.162	0.01

препарировался и исследовался [5], включая использование компонентов долгожданной статистической теории изоморфизма (СТИ). Впервые о ней определенно высказался Г. Б. Бокий в 1940 году [6]. Н. П. Юшкин и его минералогическая школа (коллектив сотрудников) создали условия для прорастания этой новой, еще малопонятной, включая автора (докторантура 2004–2007), теории, зерна которой появились на лекциях В. М. Винокурова (1921–2010), геофаке КГУ [7].

Что дала новая теория применительно к пириту? 1) при открытии проявления коренного золота помогла определить генезис на севере Очьпарминсковольского вала, р. Димтемьель [3]; 2) подтвердить высокую перспективность открытия медных месторождений, вплоть до крупных; 3) утвердительно высказаться о коренной принадлежности платиноидов верхнего докембрия Тимана. и многое другое.

Литература

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

2. *Кочетков О. С., Колониченко Е. В.* Пириты байкалид Тимана и их золотоносность //Материалы Всероссийской конференции «Золото, платина и алмазы республики Коми и сопредельных районов». 7–19 февраля, Сыктывкар 1998, С. 34

3. *Колониченко Е. В., Вильчик А. Р.* Проявление коренного золота в Ухтинском районе «Алексеевское» // Сборник научных трудов № 5. Ухта. 2002. С. 30–33

4. *Колониченко Е. В.* Экспериментальная феноменологическая модель расчета изоморфных примесей.// XV Российское совещание по экспериментальной минералогии, материалы совещания, Сыктывкар, Республика Коми 22–24 июня 2005 г. С. 261–263

5. *Колониченко Е. В., Филиппов В. Н.* Малые сульфидные руды Среднего и Южного Тимана// Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 3. 2009. С. 10–13

6. *Шубников А. В., Флинт Г. Е., Бокий Г. Б.* Основы кристаллографии. М.:, Л.: Изд-во АН СССР. 1940. 487 с.

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

8. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. И-во «МИР». М. 1981. 575 с.

V mobilization in black shales: the example of Pay-Khoy

J. C. Melgarejo[1], J. Proenza[1], J. Perona[2], A. Camprubí[3], C. Canet [4], J. Solé [3], P. Alfonso[5], J. Tritlla[6], N. Kovalchuk[7], T. Shumilova[7], N. P. Yushkin[7]

[1]Dept. Cristal·lografia, Mineralogia, Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Barcelona, Catalonia, Spain; *joan.carles.melgarejo.draper@ub.edu*

[2]CCT, Universitat de Barcelona, Barcelona, Catalonia, Spain; *jperona@ub.edu*

[3]Depto. de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autynoma de México Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., Mexico

[4]Depto. de Recursos Naturales, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autynoma de México, Ciudad Universitaria, Delegaciyn Coyoacбn, 04510 México D.F., Mexico; *ccanet@geofisica.unam.mx*

[5]Dept. Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Edifici MN1 (EPSEM), Catalonia, Spain; *pura@emrn.upc.edu*

[6]REPSOL YPF, Madrid, Spain; *jordi.tritlla@repsol.com*

[7]Institute of Geology of Komi SC of RAS

Introduction

Yushkinite is an extremely rare vanadium sulfide ($V_{1-x}S \cdot n(Mg, Al)(OH)_2$); so far, it has been found only in one outcrop of sediment-hosted occurrences of vanadium sulfides found in the Pay-Khoy ridge, at the northern end of the Urals [1]. This area lies within the Nenets Autonomous Okrug (District), about 500 km NW of Syktyvkar, Russia. Some recent publications provide new data on the crystalline structure of yushkinite [2]; however, the conditions and environment of formation of this mineral and those of the other vanadium sulphides are poorly known. Most of the occurrences of V minerals, and in particular those of V sulphides, are related to organic matter. V may be enriched in some black shales, exceeding 300 ppm (1500 ppm in average), whereas in these black shales Fe and Mn can be very low, all suggesting low pH and possible methanogenesis at low pH [3]. Moreover, V can be transported by oil-rich fluids: significative amounts of vanadium occur in fossil fuels from Venezuela, Angola, California, Iran, Iraq, and Kuwait (> 0.1 % up to 1 % V), although Indonesian, Libyan and West African oils contain lesser amounts of

vanadium [4]. Patronite $V^{4+}(S_2^{2-})_2$) has been described in asphalt veins in Minas Ragra (Perъ). Hence, the V mineralogy can provide indirect information on the conditions of the oil formation and migration and probably on its trapping conditions.

The V mineralization of Pay-Khoy may be an excellent natural laboratory to study these processes. In a previous contribution we provided some data on stable isotopes (C and O in carbonates, S in sulphides [5]. In this paper we enlarge the data on the above isotopes, and we supply new data on the D and O isotopes in yushkinite. Hence, the aim of this contribution is to provide genetic information on these mineral associations, using samples obtained during an expedition to the Pay-Khoy area along with Dr. Yushkin, and some samples provided by the Institute of Geology of the Komi Science Center. This contribution aims to be a tribute to Dr. Yushkin's memory.

Geological setting

The Pay-Khoy ridge is a NW-SE mountain range located at the northernmost end of the Ural Mountains [6], and forms a curved orogen along with the Northern Ural Mountains, the Vaygach Island and the Novaya Zemlya archipelago. However, the Pay-Khoy ridge and Novaya Zemlya were deformed during the Cimmerian Orogeny, between the Late Triassic and Early Jurassic [7], whereas the Urals were formed during the Uralian Orogeny, during the Late Carboniferous-Permian [8].

The Pay-Khoy ridge comprises a Late Proterozoic basement composed of metamorphosed volcanic-sedimentary rocks (Upper Riphean to Vendian), unconformably covered by Paleozoic sedimentary series up to 5.5 km thick [9, 10]. The Paleozoic series has been synthetized in [11]. The basal unit of the Paleozoic series has a possible Upper Cambrian age, and consists of polymictic conglomerate, sandstone and calcarenites, followed by 2500 m of Ordovician detrital sediments, with minor chert and limestones at the top. Silurian and Lower Devonian sediments are represented by chert, shales and nodular limestones that at the top give rise to quartz sandstones, chert and carbonated shales. The range of time between Early Carboniferous (Visean) to Lower Permian is represented by 700 m of carbonaceous shales, chert, calcarenites and limestone breccias with graded bedding. Besides pyrite, barite occurs as beds interlayered within sedimentary rocks.

The Paleozoic series were deformed during the Cimmerian orogeny, producing a system of folds and thrusts trending NW-SE [12]. The deformation was produced in the epizone, and the metamorphism is anchyzonal.

Sediment-hosted vanadium mineralizations: modes of occurrence

Vanadium sulfides in the Pay-Khoy show three different modes of occurrence [6]: a) syngenetic or diagenetic in the black shales (*b*) Syn-tectonic veinlets developed the necking zones of boudinage structures; and (*c*) late, undeformed veins.

Patronite ($V^{4+}(S_2^{2-})_2$) has been described to occur as fine-grained disseminations in the Serpukhovian black shales interbedded with black calc-schists and limestones, and should represent a primary (syngenetic or early diagenetic) V mineralization [6]. Scarce fine-grained pyrite may also be present in the association.

Syn-tectonic veinlets are found in the flanks of Cimmerian folds, particularly, where less-competent organic calc-schist beds are interbedded with the patronite-bearing black shales. In this situation, boudinage structures formed in the less-competent beds, developing necking zones that are the loci of syn-tectonic veinlet mineralizations. Veinlets attain up to 4 cm in width, and their length is restricted by the thickness of the less-competent bed, usually not exceeding 1 m. These veinlets are filled by fibrous crystals developed perpendicularly to the vein walls, and consist largely of white calcite, with subordinate yushkinite ($V_{1-x}S \cdot n(Mg, Al)(OH)_2$) and Cd-rich (4.42–5.47 % wt Cd), Fe- and Mn-poor yellow sphalerite [6]; although much scarcer, sulvanite (Cu_3VS_4), chlorite and fluorite also occur. All these crystals are below 1 mm in width, but may achieve up to 4 cm in length. In many cases they are bent.

Late, undeformed veins occur either in the flanks and in the hinge lines of folds, attaining up to 20 cm in width. Vein infilling consists of randomly oriented coarse crystals (up to 5 cm across), without geodical porosity. Calcite, in the form of anhedral, white crystals, is the dominant mineral, and is accompanied by lesser anhedral milky quartz, euhedral {100}crystals of sulvanite and lesser amounts of Mn-rich reddish sphalerite and Fe-rich black sphalerite. Galena is very rare, and small contents of fine-grained pyrite may also be present.

Methodology

Sulfides (yushkinite, pyrite, sulvanite and sphalerite) and carbonates (calcite) from the two recognized modes of occurrence were carefully separated by handpicking under a binocular microscope. In addition, sulfur isotopic analyses were obtained from pyrite grains from the hosting sedimentary rocks.

CO_2 extraction was done in a Thermo Finnigan Carbonate Kiel Device III, which reproduces in an automated way the McCrea (1950) method. Calcite was reacted with phosphoric (100 %) acid at a 70 °C. The reaction time was 3 minutes for each sample. The Carbonate Device is coupled to an isotope ratio mass spectrometer Thermo Finnigan MAT-252, in which the produced CO_2 is analysed. Results were calibrated with NBS-18 and NBS-19 international standards. The analytical error was less than 0.02 for $\delta^{13}C$ and 0.06 for $\delta^{18}O$.

Isotopic analyses for sulfides were done in a Finnigan CHN Elemental Analyser, where sulfide sulfur was transformed into SO_2 at 1030 °C. The Elemental

Analyser is coupled online with an Isotopic Relation Mass Spectrometer Thermo Delta Plus XP, in which the produced SO_2 is analyzed. Results were calibrated with IAEA S1, IAEA S2, IAEA S3 and NBS-123 international standards. The analytical error was less than 1.5.

In addition, D and O analyses were done in yushkinite. The samples were introduced in siulver capsules, adding graphite as a catalyst, and the oxygen present in the sample is transformed in CO by pyrolisis at 1450 °C in a Thermo TC/EA (High Temperature Conversion Elemental Analyser). The TC/EA is connected online with the same spectrometer as above, where the CO resulting from the pyrolisis is analysed. The results were calibrated with the international standard NBS-127. The D analyses are prepared as those of O. Results were calibrated with the standard IAEA CH7, as well as with reference materials provided by the Indiana University.

Results

Stable isotope analyses revealed significant differences between the two styles of vanadium vein mineralization. Unfortunately, the extremely fine grain of patronite in the black shales did not allow us to obtain isotope data for this mineral, and therefore, we do not have data about the primary V mineralization.

Stable isotope analysis of calcite from the syn-tectonic veinlets yield a narrow range of variation for both $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$, with values around +1 ‰ and +29 ‰, respectively (fig. 1). In contrast, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values in calcite from late, undeformed veinlets show a wide range of variation. The dominant group have $\delta^{13}C$ values between −3.3 ‰ and −1.5 ‰ and $\delta^{18}O$ values 29.0 ‰ and 22.8 ‰; however, a sample yielded very low $\delta^{13}C$ values (−9.4 ‰), and $\delta^{18}O$ values of 28.5 ‰ (fig. 1).

Pyrite layers from the host sedimentary rocks returns $\delta^{34}S$ values distributed in an extremely wide range, from +28 ‰ to −74 ‰ (fig. 2). Yushkinite and yellow sphalerite from the syntectonic veinlets returned values in a narrow range around +4 ‰, and sulvanite and sphalerite from the late, undeformed veins have values between +5 ‰ and −20 ‰.

Discussion

In absence of S data from the primary V sulphides, a detailed and systematic sampling of pyrite along the geological profile of the Upper Paleozoic of Pay-Khoy should be welcome. Unfortunately, we have only some data from some pyrite outcrops from the area. The marine sulphate during the Middle Carboniferous had a $\delta^{34}S$ around 15 ‰ [13,14]. The wide range of variation of $\delta^{34}S$ in pyrite from the Paleozoic series suggests that pyrite could be produced by bacterial reduction of marine sulfate in a closed system. This could explain the occurrence of extreme negative values and some positive values of $\delta^{34}S$ in pyrite.

On the other hand, the narrow range of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in calcite from the syn-tectonic veins, and its similarity with the typical values for marine carbonates in the Serpukhovian-Bashkirian period in the Urals domain [15], suggest that the calcite in the veins was extracted without significative fractionation from the host rocks during the thrusting. The pore-fluids, saturated in HCO_3, could migrate without fractionation towards the necking domains of the boudinage areas in the flanks of the folds. Under these conditions, one expects only a few fractionation between the primary carbonates and the cements filling the veinlets. However, the slight depletion of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ respect to the marine carbonate values can also be produced by diagenetic processes, as are an increase of temperature in the case of the O and a supply of organogenic carbon to the system in the case of C. The last explanation could be invoked, in particular, in the case

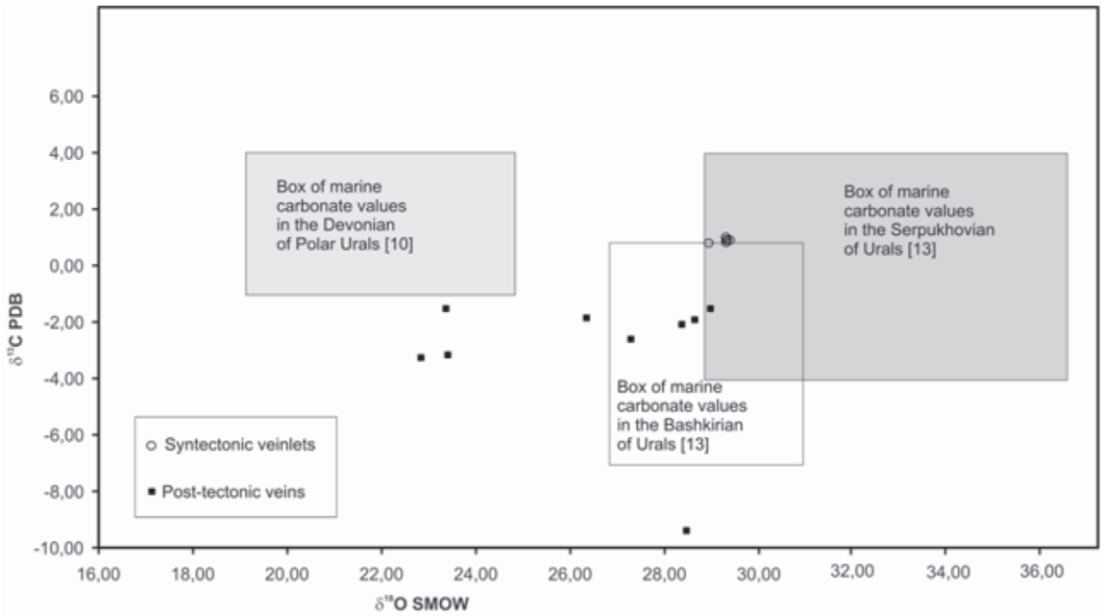


Fig. 1. $\delta^{13}C$ vs. $\delta^{18}O$ binary plot of calcite analyses from the sediment-hosted vanadium occurrences of Pay-Khoy, compared with the stable isotopic composition of the hosting carbonates (from [10, 13])

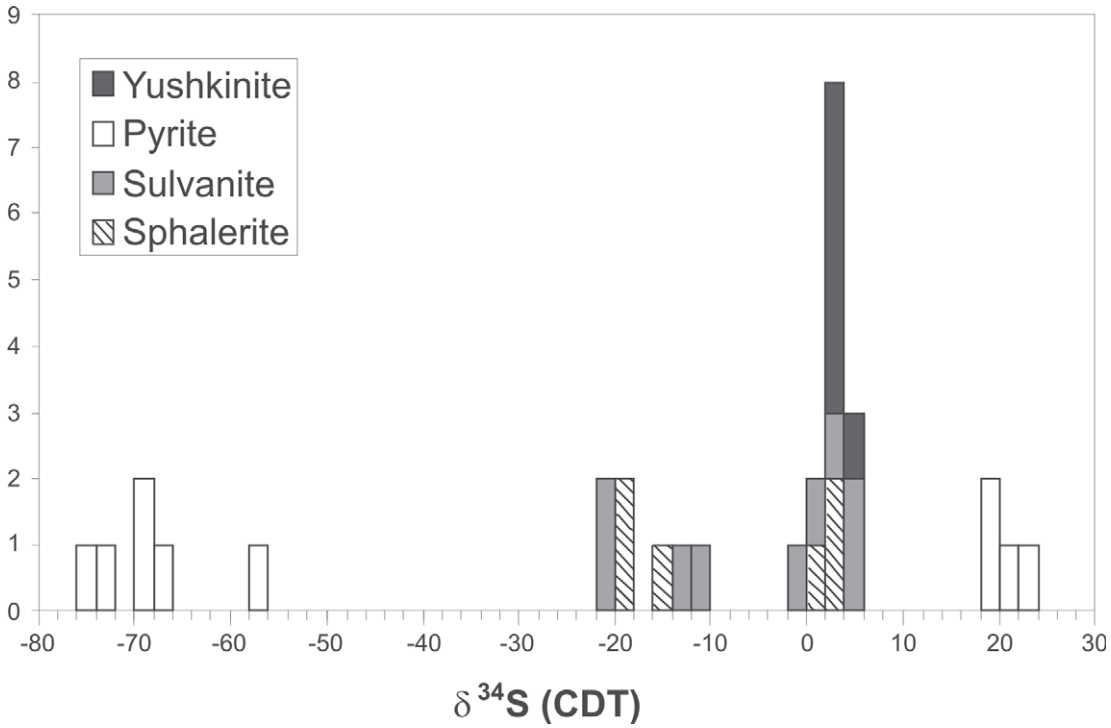


Fig. 2. Histogram of $\delta^{34}S$ of sulfides (yushkinite, sulvanite and sphalerite) from the sediment-hosted vanadium occurrences of Pay-Khoy. In addition, sulfur isotopic analyses from pyrite grains from the hosting sedimentary rocks are included

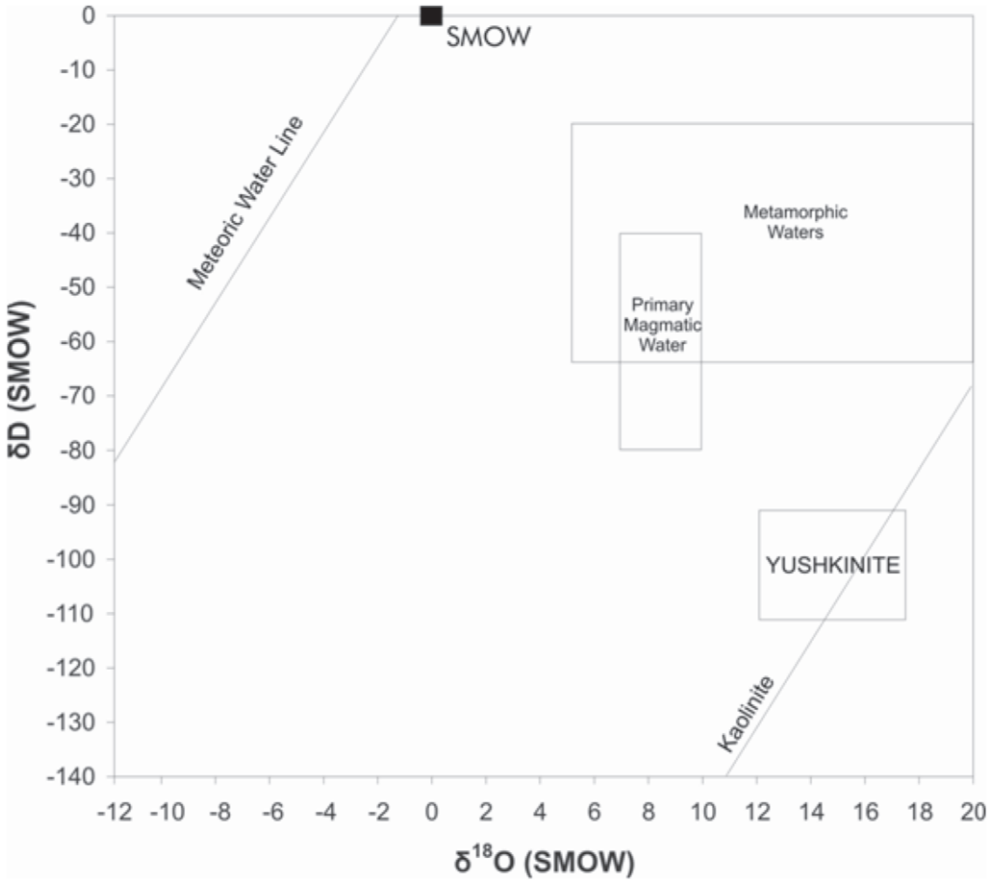


Fig. 3. Diagram of δD and $\delta^{18}O$ of yushkinite from the sediment-hosted vanadium occurrences of Pay-Khoy. In addition, the domains of metamorphic waters and primary magmatic waters are indicated

of the calcite with lowest $\delta^{13}C$ values, close to −10 ‰. However, in most of the cases the $\delta^{13}C$ values are quite close to the PDB values.

Despite the fractionation mechanisms between water and yushkinite are not studied, the resulting δD and $\delta^{18}O$ values in yushkinite could be compatible with a precipitation of this mineral from metamorphic waters. As can be seen in fig. 3, the $\delta^{18}D$ and $\delta^{18}O$ values for yushkinite plot over the kaolinite line. In absence of data about the behaviour of D and O in sulphides, these results suggest that the mechanism proposed in [6] for the genesis of yushkinite, involving reaction of sheet silicates with patronite, cannot be ruled out. Hence, it is not necessary to invoke a movement of oil for the transport and deposition of V sulphides.

The narrow range of $\delta^{34}S$ from the syn-tectonic veins suggests that these carbonates and S were produced by remobilization of sulfides from the immediate hosting beds of sedimentary rocks. The population of $\delta^{34}S$ values close to 0 ‰ cannot be interpretated as produced in connexion with magmatic fluids, since igneous rocks are lacking in the area, with the exception of some dikes of Devonian age. A thermochemical marine sulphate reduction (TSR) could produce these values taking into account the initial values of 15 ‰ in the marine sulphate. The moderate temperatures (up to 200 °C) obtained in some fluid inclusions in the yushkinite veins [6] could give support to this hypothesis. Although Fe is usually involved in the process of thermogenic reduction because remove the excess of H_2S by precipitating pyrite, in these black shales the Fe content is slow. However, V contents are high and perhaps V can be in these environments the alternative to Fe.

By the contrast, the wide variations in the post-tectonic veins suggest that S and carbonate suffered a large transport, and could be obtained by leaching of pyrite scattered in the sediments of the series.

References

1. *Makeev, A. B., Evstigneeva, T. L., Troneva, N. V.* Yushkinite, $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg,Al)(OH)_2]$, a New Hybrid Mineral. Mineral. Zh. 1984, 6(3), pp 91–97.

2. *Moëlo, Y.* Re-examination of yushkinite: chemical composition, optical properties and interlayer charge transfer. Mineralogical Magazine, 1999, 63(6), pp. 879–889.

3. *Quinby-Hunt, M. S., Wilde, P.* Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content Chemical Geology; 113 (1990), pp 297–317.

4. *Tissot, B. P., Welte, D. H.* Petroleum Formation and Occurrence, 2nd. Edn. (1984) Springer Verlag, Berlin-Heidelberg.

5. *Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Perona, J., Camprubí, A., Canet, C., Solü, J., Alfonso, P., Tritlla, J., Yushkin, N. P.* Stable isotope data on the genesis of yushkinite in Pay-Khoy. In Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Memorial Seminar 2013), pp 371–373.

6. *Koval'chuk, N. S., Makeev, A. B.* Typomorphism and Parasteresis of Yushkinite, the Pai-Khoi Anticlinorium. Geology of Ore Deposits, 2008, 50(7), pp. 503–517.

7. *Lindquist, S. J.* The Timan-Pechora Basin Province of Northwest Arctic Russia: Domanik – Paleozoic Total Petroleum System. U.S. Geological Survey Open-File Report, 1999, 99-50-G, 40 pp.

8. Nikishin, A. M., Ziegler, P. A., Stephenson R. A., Cloetingh, S. A. P. L., Fume, A. V. , Fokin, P. A., Ershov, A. V., Bolotov, S. N., Korotaev, M. V., Alekseev, A. S., Gorbachev, V. I., Shipilov, E. V., Lankreijer, A., Bembinova, E. Yu., Shalimov, I. V. Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution. Tectonophysics 268 (1996), pp 23–63.

9. *Koeberl, Ch., Sharpton, V. L., Harrison, T. M., Sandwell, D., Murali, A.V., Burke, K.* The Kara/Ust-Kara twin impact structure; a large-scale impact event in the Late Cretaceous. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 247 (1990), pp 233–238.

10. *Yudina, A. B., Racki, G., Savage, N. M., Racka, M.* The Frasnian-Famennian events in a deep-shelf succession, Subpolar Urals: biotic, depositional, and geochemical records. Acta Paleontol. Pol. 2002, 47(2), pp 355–372.

11. *Puchkov, V.* Paleozoic Evolution of the East European Continental Margin Involved in the Uralide Orogeny. In Mountain Building in the Uralides: Pangea to the Present Geophysical Monograph 132 (2002), pp 9-31.

12. *Otto, S. C., Bailey, R. J.* Tectonic evolution of the northern Ural Orogen. Journal of the Geological Society, London, Vol. 152, 1995, pp. 903–906.

13. *Grossman, E. L., Bruckschen, P., Mii, H-S., Chuvashov, B. I., Yancey, T. E., Veizer, J.* Carboniferous paleoclimate and global change: Isotopic evidence from the Russian Platform. In Carboniferous stratigraphy and Paleogeography in Eurasia. Institute of Geology and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Urals Branch, Ekaterinburg, 2002. pp. 61-71.

14. *Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., Zak, I.* The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chemical Geology, 28, 1980, pp. 199–260.

15. *Strauss, H.* The isotopic composition of sedimentary sulfur through time Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 132 (1997), pp. 97–118.

Meteorite impact on a micrometer scale: iron silicide, carbide and CAI minerals from the Chiemgau impact event (Germany)

M. A. Rappenglück[1], F. Bauer[2], K. Ernstson[3], M. Hiltl[4]

[1]Institute for Interdisciplinary Studies, Gilching, Germany; *mr@infis.org*

[2]Oxford Instruments GmbH NanoScience, Wiesbaden, Germany; *frank.bauer@oxinst.com*

[3]Faculty of Philosophy I, University of Würzburg, Germany; *kernstson@ernstson.de*

[4]Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany; *mhiltl@online.de*

Introduction: The Holocene Chiemgau impact event is considered to have produced a large meteorite crater strewn field in southeast Germany in the Bronze Age/Celtic era ([1], and ref. therein). The impact is documented by impact melt rocks and various glasses, strong shock metamorphism, geophysical anomalies and ejecta deposits, and substantiated by the abundant occurrence of metallic, glass and carbon spherules. Enigmatic carbon matter containing carbynes and diamond-like/carbyne-like carbon allotropes also testify extreme temperatures and pressures [2, 3]. From the beginning of the discovery and investigation of the strewn field, extended finds of iron silicide particles in the subsoil mainly composed of xifengite and gupeiite and obviously associated with the craters played a significant role as possible meteoritic matter. New analytical SEM, TEM and EBSD have shown that the iron silicides when going down to micrometer scales are hosting a real «zoo» of more than 30 chemical elements, extremely rare minerals and peculiar textural features.

Observations: *Iron silicides (Fig. 1, A).* — So far the minerals xifengite, gupeiite, fersilicite, ferdisilicite and hapkeite have been established to occur as a matrix of intimate intergrowth. Different from the cubic hapkeite found for the first time in the Dhofar 280 lunar meteorite [4], the Chiemgau hapkeite could be shown to be the trigonal polymorph. *Carbides (Fig. 1, A).* — The iron silicide matrix contains abundant extremely pure crystals of SiC, cubic moissanite, TiC, and (Ti, V, Fe) C, khamrabaevite. *Calcium-aluminum inclusions, CAIs (Fig. 1, B).* — The Chiemgau iron silicides contain the monoclinic high-temperature (>1.500 °C), low-pressure dimorph of $CaAl_2O_4$, mineral krotite, and the orthorhombic $Ca_2Al_2O_5$ dicalcium dialuminate high pressure phase with the brownmillerite-type structure. *Zirconium and uranium (Fig. 1, C, D).* — Zirconium (zircon or/and baddeleyite) shows as possible exsolution lamellae in iron silicide. Clusters of tiny (< 10 μm) zircon crystals coated by uranium are interspersing the iron silicide matrix. EDX spectra show the uranium to be free of any decay products

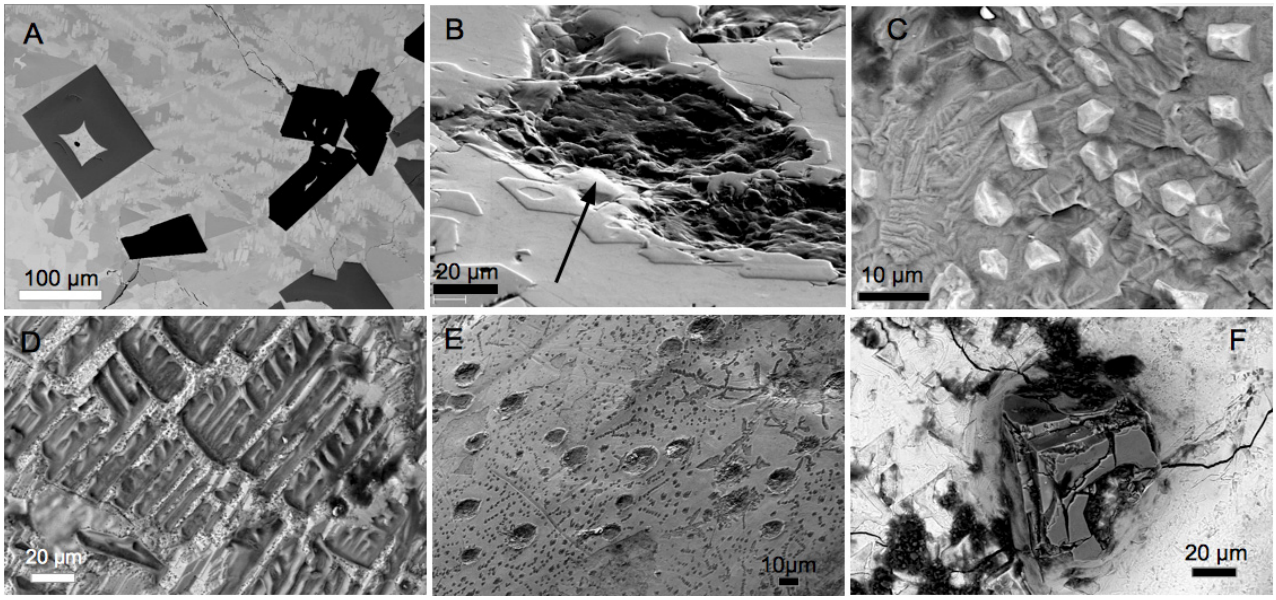


Fig. 1. A: Titanium carbide (dark gray) and silicon carbide (moissanite, black) crystals in a matrix of intergrowth of various iron silicides. B: Light edging CAIs (arrow) around black C (graphite, diamond?) film in iron silicide matrix. C: Zircon crystals in iron silicide matrix. The white tips on the crystals have been shown to be uranium. D: Zirconium (zircon or/and baddeleyite) possible exsolution lamellae in iron silicide. E: Rimmed micro-craters on the surface of an iron silicide particle. F: Strongly fractured titanium carbide crystal in iron silicide matrix. Note the open, tensile fractures pointing to dynamic (shock?) spallation

like thorium or lead. *Textural features, probable shock effects.* — Apart from the matrix intergrowth the iron silicides occur as microscopic amoebae-like and pyramidal-shaped aggregates. The surface of iron silicide particles may exhibit clusters of rimmed 10–20 μm-diameter craters pointing to a bombardment by micron-sized projectiles (Fig. 1, E). Moissanite crystals show multiple sets of closely spaced planar features reminding of shock-produced planar deformation features (PDFs). Ubiquitous open fractures (Fig. 1, F) are implying tensile character of the deformations and may easily be explained by impact shock spallation. The peculiar occurrence of uranium without its decay products may be interpreted as the result of a shock event that could have led to complete resetting of the U-Pb isotopic system.

Discussion and conclusions. – Since some time iron silicides have begun to play an increasing role in meteoritics and planetary science to name but the xifengite and gupeiite minerals in ureilites or the Fe-silicides (e. g., the hapkeite) in lunar rocks [4, 5]. As from 2014 on Earth roughly a dozen of Fe-silicide occurrences are suggested to be related with an extraterrestrial origin, the Chiemgau finds being exceptional because of the relation with a proposed meteorite impact and crater strewn field. This relation is substantiated by the many peculiar properties (xifengite, gupeiite, hapkeite, fersilicite, ferdisilicite intergrowth, extremely pure, in part larger crystals of cubic moissanite and titanium carbide/khamrabaevite, various indications of probable shock effects) and in particular by the verification of CAIs. For the iron silicide particles the intimate CAI coexistence of the high-temperature/low-pressure $CaAl_2O_4$ krotite and the high-pressure $Ca_2Al_2O_5$ phase imply a complex formation history pointing at the same time to a possibly strange impactor to have produced the Chiemgau strewn field. In this context, we remind of the Stardust findings suggesting comets with regard to formation and composition are much more complex than thought. Moreover, only recently, from the visit of the Hayabusa spacecraft to the Near-Earth asteroid (25143) Itokawa it is concluded that it was probably formed from the merger of two separate bodies of quite different composition [6]. Hence, we should get rid off the simple idea that impacts on earth are related with either stony or iron meteorites.

References

1. *Ernstson, K., Mayer, W., Neumair, A., Rappenglück, B., Rappenglück, M. A., Sudhaus, D., Zeller, K.W.* The Chiemgau Crater Strewn Field: Evidence of a Holocene large impact event in Southeast Bavaria, German // Journal of Siberian Federal University, Engineering & Technologies V. 1, 2010. P. 72103.

2. *Shumilova, T. G., Isaenko, S. I, Makeev, B. A., Ernstson, K., Neumair, A., Rappenglück, M. A.* Enigmatic poorly structured carbon substances from the Alpine Foreland, southeast Germany: evidence of a cosmic relation // 43rd Lunar and Planetary Science Conference, 2012, 1430.pdf.

3. Ernstson, K., Shumilova, T.G., Isaenko, S.I, Neumair, A., Rappenglück, M. A. From biomass to glassy carbon and carbynes: evidence of possible meteorite impact shock coalification and carbonization // Modern Problems of Theoretical, Experimental and Applied Mineralogy,Yushkin Memorial Seminar, 2013, Proceedings Volume, P. 369–371.

4. *Anand, M., Taylor, L. A., Nazaraov, M. A., Shu, J., Mao, H.-K., Hemley, R. J.* New Lunar Mineral HAPKEITE: Product of Impact-Induced Vapor-Phase Deposition in the Regolith? // 34th Lunar and Planetary Science Conference, 2012, 1430.pdf.

5. *Nazarov, M. A., Demidova, S .I., Ntaflos, Th., Brandstaetter, F.* Origin of native silicon and Fe-silicides in lunar rocks // 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014, 1090.pdf.

6. *Lowry, S. C., Weissman, P. R., Duddy, S. R., Rozitis, B., Fitzsimmons, A., Green, S. F., Hicks, M. D., Snodgrass, C., Wolters, S. D., Chesley, S. R., Pittichová, J., van Oers, P.* The Internal Structure of Asteroid (25143) Itokawa as Revealed by Detection of YORP Spin-up // Astronomy & Astrophysics, V. 562, A48, 9 p., published online 05 February 2014.

Внутреннее строение железо-марганцевых конкреций озера Большое Миассово (Южный Урал)

А. С. Никандров

Ильменский государственный заповедник УрО РАН, Миасс; *nik@ilmeny.ac.ru*

Во многих пресноводных озерах мира известны разнообразные по морфологии, химическому и минеральному составу железо-марганцевые образования (ЖМО). В конце прошлого столетия ЖМО были обнаружены в донных отложениях озера Большое Миассово, расположенного в Ильменском государственном заповеднике [1, 2].

С помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 SBU с энергодисперсионной приставкой PentaFet Precision было исследовано внутреннее строение различных морфологических типов ЖМО: кайм обрастания, корок, конкреций.

Конкреции – один из часто встречающихся видов ЖМО, типичный представитель показан на рис. 1 (образец № III-4, проба № 27). Размер образца ~1×2 см, отобран в районе мыса Страшной (южная часть озера), глубины отбора 5.5–6 м.

Особенности внутреннего строения конкреции представлены на рис. 2. Ясно видно, что в центральной части конкреции расположено ядро, по своему составу соответствующее составам горных пород, слагающих берега озера. В составе ядра установлены кварц и плагиоклаз, отмечен типичный акцессорий – циркон. На это ядро нарастает собственно конкреция (так называемая продуктивная часть), имеющая сложнозональное строение. Продуктивная часть конкреции в минеральном отношении представляет сложную смесь железо-марганцевых гидрооксидов с карбонатом и другими минералами. Среди Fe-Mn гидрооксидов установлены романешит $(Ba,H_2O)_2(Mn^{4+},Mn^{3+})_5O_{10}$, голландит $Ba(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}$, тодорокит $Na_{1-x}(Mn,Mg,Al)_6O_{12}\times 3–4H_2O$; карбонат представлен кутногоритом $Ca(Mn^{2+},Mg,Fe^{2+})(CO_3)_2$; также установлен барит $BaSO_4$.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-45-2051.

Литература

1. *Вализер П. М., Щербакова Е. П., Мороз Т. Н., Никандров А. С., Никандров С. Н.* О находках железо-марганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника (Южный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ, 2012. № 12. С. 17–19.

2. *Корнилов Ю. Б., Веретенникова Т. Ю.* Марганцевые конкреции оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Минералогия Урала-III. Т. I. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 150–152.

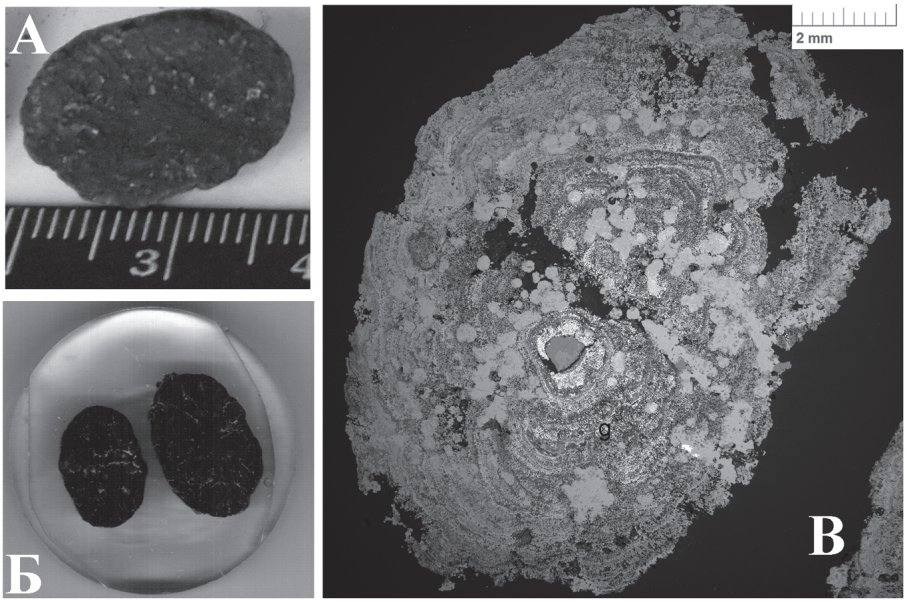


Рис. 1. Железо-марганцевая конкреция (образец № III-4, проба № 27); А – Собственно конкреция, Б – препарат (шашка) подготовленный для микрозондовых исследований, В – фото со сканирующего электронного микроскопа

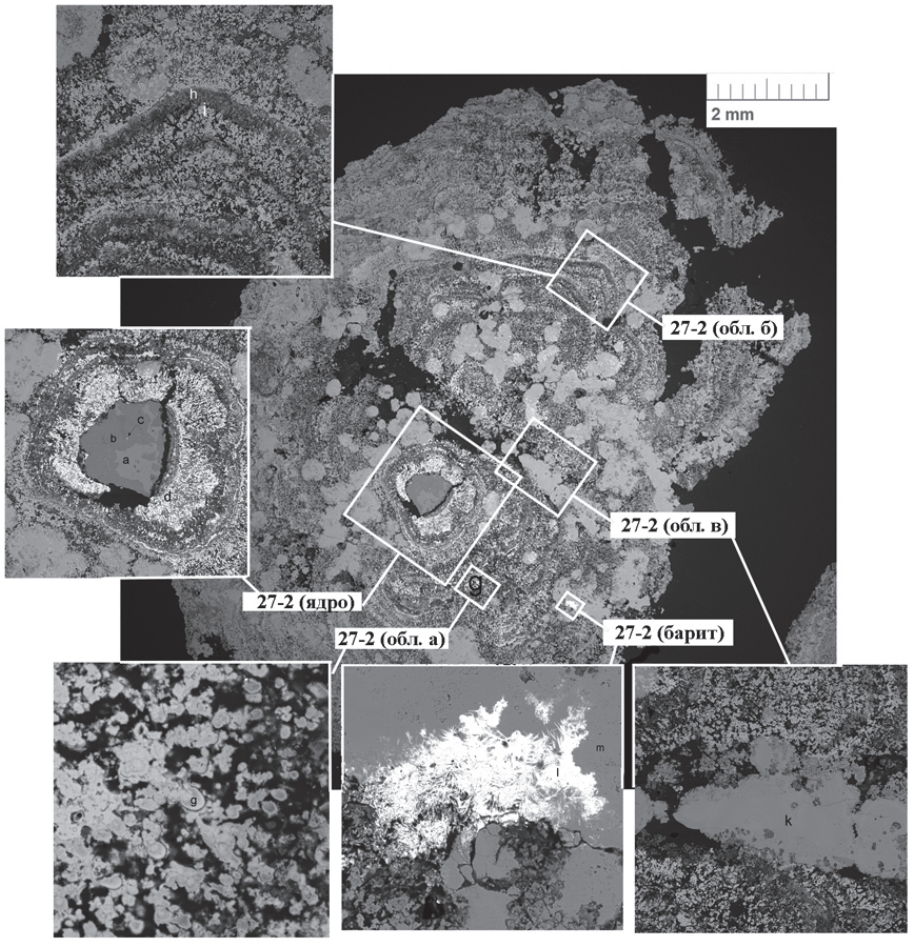


Рис. 2 Особенности внутреннего строения железо-марганцевой конкреции. Буквами обозначены: a — КПШ, b — плагиоклаз, c — циркон, d — голландит, h — голландит, I — романешит, g — романешит, l — барит, m — кутногорит, k — кутногорит

Zr-Nb минерализация в карбонатитах о. Фуэртевентура (Испания)

Н. С. Ковальчук

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

Минералы группы пирохлора и циркон являются характерными акцессориями для многих карбонатитов мира. Однако Zr-Nb минерализация в канарских карбонатитах имеет ряд специфических особенностей.

Карбонатиты о. Фуэртевентура представлены маломощными (от 1 см до 3 м) жильными телами, которые секут пироксениты, нефелиновые сиениты и другие породы базального комплекса [1]. Формирование канарских карбонатитов происходило непосредственно в ходе кристаллизации магматического карбонатного расплава [2]. Карбонатиты являются исключительно кальцитовыми и сформированы преимущественно высокостронциевым кальцитом, при существенно низком содержании апатита, флогопита, альбита, пироксена, граната, гематита, магнетита, барита, а также монацита и циркона. Акцессорные минералы представлены пирохлором, эпидотом, ильменитом, пиритом и редкоземельными минералами.

Минеральный состав редкоземельных фаз в канарских карбонатитах был изучен ранее и характеризуется огромным разнообразием, они представлены: фосфатами редких земель (апатитом, монацитом), карбонатами редких земель и Sr (бастнезитом-(Ce), паризитом-(Ce), синхизитом-(Ce), анкилитом-(Ce), дакингшанитом-(Ce), стронцианитом, карбоцернаитом), силикатами редких земель (сервандонитом-(Ce), бритолитом-(Ce), алланитом-(Ce), кайнозитом) и оксидами редких земель и Nb (эшинитом-(Ce), ниобоэшинитом-(Nd,Ce), фергусонитом-(Ce), церианитом) [3].

Дальнейшее изучение карбонатитов о. Фуэртевентура при помощи микрозондового анализа позволило установить ранее неизвестные для данного объекта минералы и наиболее полно охарактеризовать Zr-Nb минерализацию, которая в исследуемом объекте формирует три парагенетические ассоциации: циркон–бадделеит–цирконолит–виджеццит, эшинит-(Ce)–фергусонит-(Ce) и бетафит–уранпирохлор.

Циркон ($ZrSiO_4$) в канарских карбонатитах встречен в двух генерациях. Более ранняя представлена единичными крупными (размером до 1 мм), чаще раздробленными призматическими кристаллами и их обломками в ассоциации с породообразующим кальцитом. Циркон поздней генерации образует дипирамидально-призматические кристаллы и зерна неправильной формы, размером до 50 мкм и их сростки. Встречено необычное скопление выделений циркона с цирконолитом, бадделеитом и виджеццитом в ассоциации с кальцитом и адрадитом (рисунок). В целом, химический состав циркона характеризуется небольшой примесью HfO_2 (до 1.37 мас. %).

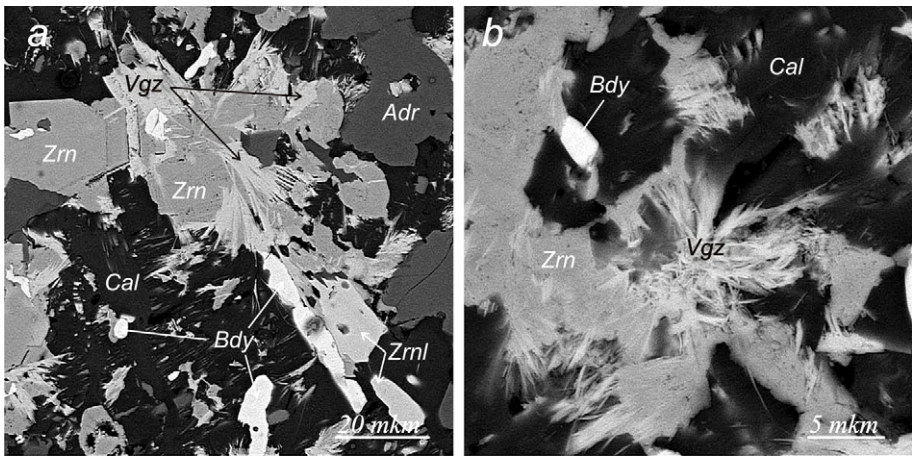
Бадделеит — оксид циркония (ZrO_2), в исследуемых карбонатитах образует удлиненно-призматические кристаллы и зерна неправильной формы. Встречается в ассоциации с цирконом, цирконолитом и виджеццитом (рисунок). Нередко содержит включения апатита. В химическом составе бадделеита отмечена примесь HfO_2 (0.91–1.34 мас. %).

Цирконолит является сложным оксидом циркония, ниобия и титана, и отвечает формуле $(Ca,Ce)Zr(Nb,Ti)_2O_7$. В канарских карбонатитах встречен впервые, он образует таблитчатые зерна, формирует сростки с цирконом, бадделеитом и виджеццитом (рисунок, *a*). Кроме того, встречается в виде включений в редкоземельном апатите в ассоциации с эшинитом-(Ce) и магнетитом. Химический состав цирконолита характеризуется низкими содержаниями редкоземельных элементов (до 6.43 мас. %) и варьирует по содержанию Nb_2O_5 (21.65–25.14 мас. %), TiO_2 (13.44–16.12 мас. %), CaO (11.06–13.00 мас. %) при постоянных значениях ZrO_2 (30.14–30.86 мас. %). Отмечается примесь Fe_2O_3 (до 8.16 мас. %) и ThO_2 (до 0.46 мас. %).

Виджеццит ($CaNb_2O_6$) очень редкий минерал, в канарских карбонатитах установлен впервые, он образует игольчатые кристаллы и веерообразные агрегаты, составляя сростки и оторочки вокруг зерен циркона, по-видимому, замещает его (рисунок). Также, виджеццит заполняет пространства между зернами циркона и образует включения в нем. Встречен в ассоциации с кальцитом, андрадитом, цирконом, цирконолитом и бадделеитом. Химический состав минерала характеризуется высокими значениями: Nb_2O_5 (64.68–77.41 мас. %) и CaO (16.06–17.26 мас. %). Кроме того, в составе виджеццита отмечены примеси TiO_2 (2.12–3.14 мас. %), Fe_2O_3 (0.38–3.85 мас. %), возможно SiO_2 (0.51–1.99 мас. %).

Эшинит-(Ce) ($(Ce,Ca)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$) образует многочисленные кристаллы октаэдрического габитуса. Часто зерна имеют округлую и клубковидную форму и располагаются пространственно вблизи выделений апатита, флогопита и магнетита. По содержанию Nb_2O_5 (40.52–51.76 мас. %) минерал близок к **ниобоэшиниту-(Ce).** В его химическом составе отмечены высокие значения (мас. %): CaO – 8.02–15.94, Ce_2O_3 – 7.49–12.07 и TiO_2 – 6.40–11.86. Кроме того, минерал содержит (мас. %): Na_2O – 1.60–3.80, La_2O_3 – 1.32–2.83, Nd_2O_3 – 0.94–2.69, Fe_2O_3 – 0.74–2.05, SrO – 0.70–1.62. Иногда отмечаются примеси Ta_2O_5 (до 1.83 мас.%), ThO_2 (до 1.66 мас. %), Y_2O_3 (до 0.59 мас. %) и Pr_2O_3 (до 0.33 мас. %). В некоторых случаях были встречены неоднородные кристаллы эшинита, включения и краевые зоны в которых обогащены Ce_2O_3 (до 22.95 мас. %), Nd_2O_3 (до 14.20 мас. %), La_2O_3 (до 6.40 мас. %), Pr_2O_3 (до 4.55 мас. %), Sm_2O_3 (до 1.68 мас. %) и ThO_2 (до 1.61 мас. %). Эта фаза диагностирована как **фергусонит-(Ce)** и по химическому составу близка формуле – $(Ce,Nd,La)NbO_4$.

Бетафит ($(Ca,U,TR)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_6(OH)$) представлен кристаллами кубоктаэдрического облика с



Электронно-микроскопические изображения Zr-Nb минералов; *Zrn – циркон, Zrnl – цирконолит, Vgz – виджеццит, Bdy – бадделеит, Cal – кальцит, Adr – андрадит*

усеченными вершинами и их обломками. В составе минерала отмечаются высокие содержания Nb_2O_5 (43.44–63.74 мас. %), UO_3 (до 26.48 мас. %), CaO (до 13.43 мас. %) и TiO_2 (5.13–14.15 мас. %), но практически полное отсутствие Ta_2O_5 (до 1.41 мас. %). В качестве примесей присутствуют SiO_2 (до 5.69 мас. %), Na_2O (до 3.57 мас. %), SrO (до 2.92 мас. %), Ce_2O_3 (до 2.56 мас. %) и Fe_2O_3 (до 1.54 мас. %).

Уранпирохлор ($(U,Ca,Ce)_2(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)$) был встречен в виде включений в бетафите. Средний химический состав уранпирохлора характеризуется значениями (мас. %): UO_3 – 40.28, Nb_2O_5 – 31.44, CaO – 5.34, TiO_2 – 4.21, SiO_2 – 2.78. Кроме того, отмечаются незначительные примеси SrO, MnO, Fe_2O_3 и Y_2O_3. Вокруг включений уранпирохлора в бетафите образуется кайма с повышенными содержаниями титана, кальция и железа.

Таким образом, выявлено, что карбонатиты о. Фуэртевентура характеризуются не только разнообразием редкоземельных минералов, в них также широко развита Zr-Nb минерализация, которая формирует три парагенетические ассоциации: циркон–бадделеит–цирконолит–виджещцит, эшинит-(Ce)–фергусонит-(Ce) и бетафит–уранпирохлор. Установлены ранее неизвестные для данного объекта минералы – цирконолит, виджещцит и уранпирохлор.

Автор выражает благодарность Т. Г. Шумиловой за предоставленный материал и научные консультации и С. С. Шевчуку за проведение аналитических исследований.

Литература

1. Mucoz M., de Ignacio C., Sagredo J. Fieldtrip Guide of Fuerteventura. IV Eurocarb EFS Workshop. Canary Island, Spain, 2003, 83 pp.

2. Шумилова Т. Г. Карбонатиты острова Фуэртевентура (Канарский архипелаг, Испания) как особый тип алмазоносных пород / В кн.: Проблемы геологии и минералогии. Отв. редактор А.М. Пыстин. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 248–261.

3. Ковальчук Н. С. Особенности редкоземельной минерализации в карбонатитах о. Фуэртевентура (Испания) // Материалы 22-й научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 71–77.

Кожимская золотоносная астроблема на Приполярном Урале

Б. А. Мальков[1], И. В. Швецова[2], В. Н. Филиппов[2], А. В. Витязев[3]

[1]КГПИ, Сыктывкар
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[3]Институт динамики геосфер, Москва

В северной части Ляпинского антиклинория находится Кожимская купольная кольцевая морфоструктура диаметром 50 км. Впервые она была изображена на карте «Морфоструктуры центрального типа территории СССР» м-ба 1: 10 000 000, составленной под редакцией В.В.Соловьёва в 1975 г. На всех последующих аналогичных картах Союза и Урала она неизменно воспроизводилась с добавлением новых кольцевых и радиальных элементов. На «Морфоструктурной карте Урала» м-ба 1:1 000 000, составленной во ВСЕГЕИ в 1983 г., её размеры существенно увеличились. Общие размеры внешнего кольца, подрезанного разломами уральских простираний, достигли 160 км, а диаметр её центральной купольной части составил 50 км. Прекрасно видна эта структура и на космических снимках «Лэндсат» разного масштаба.

Геологи разных организаций вели на Приполярном Урале многолетние научные исследования и интенсивные поиски хрусталя, золота и редких металлов. И некоторые из них отмечали рудоконтролирующую роль кольцевых и радиальных элементов Кожимской кольцевой структуры. Что касается её происхождения, то геологи считали его вулканоплутоническим или относили её к гранитно-гнейсовым куполам диапироидного типа.

Изучение морфологического спектра классических земных астроблем убедило нас в сходстве Кожимской купольной кольцевой структуры с гигантскими импактными куполами типа гранитного купола Вредефорт в ЮАР, возникшего в центре раннепротерозойской астроблемы поперечником 300 км [2, 3, 4]. Близкими оказались и размеры этих двух кольцевых структур. Однако не совпадают их возраст (раннепротерозойский у Вредефорта ~2024 млн лет, кембрийский у Кожимского купола ~520 млн лет) и структурное положение (Капваальский архейский кратон – в одном случае, Уральский мобильный пояс – в другом). Правда, район Ляпинского антиклинория в кембрии, в момент предполагаемого нами формирования Кожимской астроблемы и её центрального купола, по всем геологическим и геофизическим данным, представлял типичную платформу. Кожимский купол, как и вся астробле-

ма, имевшая вид обширной котловины, были сильно модифицированы позднейшими уральскими тектоническими процессами. Они уничтожили внешние признаки импактного события: конусы разрушения в породах мишени и жилы псевдотахилитов – автохтонных стекловатых импактитов, которые так прекрасно сохранились в куполе Вредефорт. Пока не обнаружены в кожимских породах коэсит и стишовит, присутствующие в псевдотахилитах Вредефорта. И не продатированы изотопными методами уже обнаруженные в алькесвожских отложениях позднего кембрия – раннего ордовика и кварцитах и серицитолитах обеизской свиты шокированные цирконы с явно нарушенной нормальной «цирконовой» стехиометрией [1, 6, 7]. Поиск подобных цирконов, индикаторов астероидного импакта, в породах протерозойского цокольного комплекса – сложная, но неотложная задача ближайших исследований.

Нет сомнения, что все минералы-индикаторы ударных процессов будут, наконец, найдены в Кожимской астроблеме и будет также определён изотопный возраст шокированных цирконов, адекватный времени импактного события. В случае Вредефорта на это понадобилось более 30 лет [12]. Но важно осознать, что и без этих признаков импактное происхождение крупной кольцевой структуры может быть доказано. Дело в том, что гигантские астроблемы диаметром 100–200 км обладают особым набором импактных признаков. Для них всегда характерны: крупные центральные поднятия (купола) с концентрической гнейсовидностью, кольцевые синклинали и поднятия (ринги) и, вызванный ударом астероида, триггерный магматизм: гранитный, как в ядре Вредефорта, или базитовый, как в астроблеме Садбери. Возраст триггерных магматитов, как и изотопный возраст шокированных цирконов, точно указывает время импактных событий.

Ещё в 1997–1998 гг. мы предположили [2, 3, 4], что граниты и риолиты кожимского комплекса, залегающие согласно с вмещающими рифейскими и вендскими породами в купольной структуре и в кольцевых и радиальных разломах по её периферии, являются триггерными. Из всех многочисленных определений абсолютного возраста гранитоидов мы воспользовались результатами термоионной эмиссии свинца в цирконах из малдинских риолит-порфиров и риолитов [10, 11]. Полученный возраст оказался среднекембрийским ~516–519 млн лет, что согласуется с геологическими данными о допозднекембрийском возрасте гранитов и риолитов. Возраст триггерных гранитоидов в общем случае не должен совпадать с эпохой байкальского (560 млн лет) и салаирского (505 млн лет) гранитного магматизма, потому что он вызван внешней причиной – падением астероида. Граниты и риолиты кожимского комплекса имеют, как и следовало ожидать, промежуточный возраст 516–519 млн лет, вызванный импактным «омоложением» изотопных систем в породах и минералах мишени.

Не исключено, что риолиты и их лавобрекчии на хр. Малдынырд не являются, в действительности, эндогенными породами, как мы, руководствуясь учебниками петрографии, привыкли думать. Возможно, это обычные разновидности кислых тагамитов, давно известных на Балтийском щите в ряде астроблем Карелии (Янисъярви, возраст ~700 млн лет), западной Финляндии (астроблема Лаппаярви, ~73.3 млн лет), центральной Швеции (астроблема Деллен, ~89 млн лет) и других регионов мира. «Деллениты» из астроблемы Деллен и «кярнаиты» из Лаппаярви первоначально геологами принимались за нормальные кислые эффузивные породы с некоторыми геохимическими и минералогическими странностями. Сегодня эти уникальные петрохимические и минеральные особенности, позволяют уверенно отличать тагамиты от настоящих эндогенных вулканитов. Такие индикаторные особенности тагамитов характерны и для малдинских риолитов. Это, во-первых, признаки высокотемпературной ликвации импактных расплавов. Во-вторых, резкое преобладание в породах закисных форм железа, характерное для аномально перегретых «бескислородных» импактных расплавов. В-третьих, в породной матрице белых неокисленных риолитов золоторудного месторождения Чудного на хр. Малдынырд присутствует тончайшая вкрапленность тугоплавкого палладистого золота, температура плавления которого выше, чем у чистого золота (~1060 °С). Температура плавления самого палладия 1552 °С. Такая же вкрапленность «невидимого» золота присутствует в жильных тагамитах Карской астроблемы [5].

Морфологическое сходство Кожимского купола с Вредефортом имеет более глубокий смысл, чем предполагалось вначале. Пересчёт их абсолютных возрастов на фазовременные параметры космических циклов тектогенеза (КЦТ) показал, что оба купола являются космическими родственниками, как и позднемеловая астроблема Деллен в Швеции. Все они рождены из одного потока астероидов, хотя и в разное время. Об этом говорит их синфазность при огромной разнице значений абсолютного возраста. Все они образуют единый гомологический ряд синфазных импактных событий [3].

Обнаружение первой астроблемы на Приполярном Урале неизбежно вызовет цепную реакцию открытий подобных структур в России и за её пределами, ибо существует огромный резерв уже выявленных купольно-кольцевых структур, принадлежность которых к импактным куполам можно обосновать, руководствуясь предложенными принципами. Важнейший из них: каждая криптоастроблема должна принадлежать к определённому гомологическому ряду известных астроблем [3].

Рудный потенциал Кожимской астроблемы в достаточной мере не оценён, поскольку геологи при поиске коренных месторождений золота (и других металлов) исходят из представлений об их обычных генетических типах. Одни утверждают, что на хр. Малдынырд, где уже подготовлено к промышленному освоению небольшое золоторудное месторождение Чудное, мы имеем дело с метаморфизованными россыпями золота на поверхности риолитов и в их трещиноватом плотике [8]. Другие считают золоторудную минерализацию в риолитах гидротермальной. Предложенный нами третий генетический вариант связывает золоторудную минерализацию месторождения Чудного на хр. Малдынырд с кембрийским импактным событием, вызвавшим триггерный магматизм золотоносных риолитов и риолит-порфиров, ставших благоприятным субстратом для формирования алькесвожских аллювиальных золотоносных россыпей в Кожимской импактной котловине [4]. Наиболее убедительным является заключение геологов ЗАО «Голд Минералс» [9] о том, что «месторождение Чудное является представителем особого типа золотого оруденения, которое невозможно сопоставить ни с одним из известных осадочных, гидротермальных или метаморфогенных месторождений. Оруденение характеризуется парагенезисом золота с хромсодержащими минералами, отсутствием сульфидов и слабо проявленной связью с кварцево-жильной минерализацией». Между тем, такая аномального типа золотая минерализация характерна для крупных астроблем, типа Карской [5], и гигантских, таких как Садбери в Канаде и Вредефорт в ЮАР. Кожимская астроблема с диаметром её внешнего кольца 160 км становится крупнейшей в России рудоносной импактной структурой. Попигайская астроблема диаметром 100 км теперь уступает ей своё первенство. Карская астроблема, по своей величине (D ~50–100 км), занимает почётную четвёртую позицию среди российских астроблем.

Гигантские месторождения золота и урана бассейна Витватерсранд в ЮАР, с запасами золота 100 000 т, приурочены к астроблеме Вредефорт, соизмеримой с Кожимской астроблемой. Золото бассейна Витватерсранд является продуктом ремобилизации и последующей концентрации рассеянного золота из литосферы постимпактными гидротермами. К такому же генетическому типу должны принадлежать и коренные месторождения золота в границах Кожимской астроблемы, которая, в отличие от Вредефорта, модифицирована многофазными фанерозойскими тектоническими процессами и переживает сегодня активную стадию нео-орогенеза. Учитывая, что все крупнейшие земные астроблемы уникально рудоносны, можно предположить, что известный рудный потенциал крупной Кожимской кольцевой структуры с ресурсами, по разным оценкам, порядка 80–200 т золота, будет увеличен многократно в связи с научным обоснованием и признанием импактного генезиса золотого оруденения в Кожимской астроблеме.

Кожимская астроблема находится в самом сердце уральских гор. Уральский ороген – это грандиозный тектонический рубец на золотоносной «звёздной ране». Просматривается аналогия её судьбы и гигантской рудоносной астроблемы Садбери возрастом 1850 млн лет в Канаде, которая в эпоху гренвильской складчатости 1100 млн лет назад превратилась в огромную сплющенную синклинальную структуру.

Литература

1. *Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э.* Геохимия и минералогия серицитолитов Приполярного Урала // Труды Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, Вып.121. 2007. С. 63–82.

2. *Мальков Б. А.* Кожимская криптоастроблема на Приполярном Урале // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1997. № 2. С.5–6.

3. *Мальков Б. А.* Гранитоиды в структуре Кожимской криптоастроблемы // Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 96. 1998. С. 21–32.

4. *Мальков Б. А., Малышев Н. А.* Гигантские астроблемы Евразийского севера: тектоно-магматические и металлогенические аспекты // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всероссийской конференции. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 166–167.

5. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Особенности минерального состава жильных тагамитов Карской астроблемы // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 156–160.

6. *Мальков Б. А., Филиппов В. Н.* Апоцирконовые минералы и стёкла в астроблемах и кольцевых структурах неясного происхождения // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014): Материалы минералогического семинара с международным участием. – Сыктывкар: Геопринт, 2014.

7. *Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В., Боброва Ю. А.* Золото-редкоземельная минерализация в алькесвожских псефитах участка «Руины» [Приполярный Урал] // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 12. С.2–6.

8. *Озеров В. С.* Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 28–37.

9. *Онищенко С. А., Онищенко Л. В., Ефанова Л. И., Артеева Т. А.* Золоторудное месторождение Чудное на Приполярном Урале // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XVI Геологического съезда Республики Коми. Т. III. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С.172–176.

10. *Соболева А. А.* Риолиты Приполярного и южной части Полярного Урала. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 20 с.

11. *Соболева А. А.* Вулканиты и ассоциирующие с ними гранитоиды Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 146 с.

12. Shocked zircons in Vredefort pseudotachylite and U–Pb zircon age of the Vredefort impact event / Kamo S.L., Reimold W.U., Krogh T.E., Colliston W.P. // Centenn. Geocongr. 1995: S. Afr. Land Geol. Superlatives. Int. Earth – Sci. Congr. Commemorate Centenn. Geol. Soc. S. Afr., Johannesburg, 1995. Extend Abstr. Vol. I. Johannesburg, 1995. P. 566.

3. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Генетикоинформационная минералогия

Особенности постседиментационного минералообразования в породах палеоцена (Скибовая зона Карпат)

А. В. Костюк, Е. И. Деревская
Львовский национальный университет, Львов, Украина

Скибовая зона – это первая внешняя зона Флишевых Карпат, которая находится на стыке Карпатской складчатой системы с Прикарпатским прогибом. На территории Карпат она простирается от границы с Румынией на юго-востоке к границе с Польшей на северо-западе, где дальше непрерывно простирается у Западных Карпатах к бассейну р. Вислок, а у Восточных Карпатах – к р. Быстрица. Это плоский покров с амплитудой около 30–40 км, который надвинут у северо-восточном направлении на Внутреннюю, а местами на Внешнюю зоны Предкарпатского прогиба. С юго-востока она перекрыта надвигами Кросненской и Черногорской зон. Отложения Скибовой зоны перекрываются мощной толщей аллохтона, который свидетельствует, что отложения центральной, возможно, южной части геосинклинали сорваны с их коренного залегания и перенесены на значительные расстояния. В пределах Скибовой зоны выделяют такие скибы: Береговая, Оровская, Сколевская, Парашки, Зелемянки и Рожанки [2].

Глубинная структура Складчастых Карпат характеризуется наличием двух структурных этажей: нижнего (триас-юрского) и верхнего (крейда-палеогенового). Они залегают на эпигерцинском фундаменте, который сформированный образованиями байкальской и каледоно-герцинской эпох. Палеогеновые отложения представлены палеоценом (яремчанский горизонт, ямненская свита), эоценом (манявская, выгодская, быстрыцкая) и олигоценом (менилитовая свита). Отложения палеогена представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами и известняками [1]. Породы ямненской свиты распространены в районах Быткова, Пасечной, Яремче. Мощность пород увеличивается с Северного запада на южный восток Скибовой зоны (от 30 до 200 м.)

На исследованных участках автором на основании комплексного изучения вторичных преобразований выделено разные за генезисом рудные минеральные ассоциации: зоны гипергенеза, осадочно-диагенетическую, ката- и метагенетическую (или постдиагенетическую), и гидротермально-осадочную (низкотемпературную)

Осадочно-диагенетическая представлена пиритом, халькопиритом, хризоколлой, гидроокисями железа и марганца.

Ката — и метагенетическая состоит из пирита, карбоната, кварца, серицита. Минералы заполняют цемент у породе и представлены у форме прожилковых вкрапленников.

Гидротермально-осадочная (низкотемпературная) ассоциация представлена халькопиритом, борнитом, малахитом, азуритом.

Минеральную ассоциацию зоны гипергенеза составляет ковелин, гидроокиси железа и марганца а также карбонат.

Литература

Генералова Л. В., Костюк А. В. Особенности влияния поперечных разломов на локализацию оруденения медистых песчаников в Украинских Карпатах // Междунар. науч.-практ. конфер. посвящ 80-и летию Н. Н. Трофимова, 17–18 февраля 2011 г. М.: РУДН, 2011. С. 22–23.

Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат: в 2 т. / [М. П. Габинет, Я. О. Кульчицкий, О. И. Матковский]. Т. 1.: Тектоника, вопросы литогенеза, магматизма и метаморфизма, закономерности размещения полезных ископаемых. Львов: ЛГУ, 1977. 216 с.

Флогопит в кимберлитовых породах

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС (Я), Мирный; *nnzinchuk@rambler.ru*

Флогопит — широко распространенный минерал кимберлитовых пород иногда выполняя породообразующую роль. В кимберлитах выделяется три генерации этого минерала. Первая представлена вкрапленниками таблитчатой и овальной формы размером от нескольких миллиметров до 5 см. Края вкрапленников иногда неровные, изъеденные. В редких случаях в минерале на контакте с кимберлитами образуется опалитизированная кайма шириной от долей до 1–2 мм. Размеры слюды первой генерации в отдельных кимберлитовых телах различны. Так, для кимберлитов трубок Таёжная (Малоботуобинский район), Зарница (Далдыно-Алакитский район), Университетская (Куранахское поле) характерна слюда относительно небольших размеров, а для трубок Искорка (Далдыно-Алакитский район), Светлая (Средне-Оленекский район) слюда более крупная. Флогопит второй генерации образует в основной массе кимберлитов мелкие (0.5–2.0 мм) пластинчатые и чешуйчатые кристаллы, часто с характерным флюидальным расположением. Выделяются две морфологические группы флогопита: изометричные идиоморфные псевдогексагональные таблички и удлиненные пластинки. Содержание флогопита второй генерации возрастает с юга на север Якутской алмазоносной провинции (ЯАП) – от Малоботуобинского к Средне-Оленекскому району. Третья генерация представлена чешуйчатым флогопитом с размером чешуек не более нескольких миллиметров. Контуры таких чешуек неровные, концы нередко как бы рваные. Наиболее богатые таким флогопитом кимберлитов трубок Зимняя, Комсомольская и Новинка Верхне-Мунского района. Первые две генерации флогопита окрашены в коричневый, бурый, зеленовато-бурый цвет, третья имеет бурую, желтовато-бурую, золотистую и белесую окраску. В отличие от флогопита основной массы, мегакристы этого минерала в кимберлитах встречаются относительно редко и обычно приурочены к породам диатрем. Размеры индивидов иногда достигают до 4–5 см, им свойственна темно-бурая окраска, округлая форма с корродированными краями, искривленные плоскости (001) и отсутствие включений фаз основной массы. Флогопит также входит в состав определенного типа ксенолитов глубинных пород в кимберлитах. Чаще всего здесь он является породообразующим минералом ильменит-гранатовых гипербазитов, пироксенитов, реже перидотитов, иногда образует почти мономинеральные породы – глиммериты. По особенностям морфологии и взаимоотношениям с другими минералами в ксенолитах можно выделить следующие группы флогопита: а) пластинчатые выделения с реликтами огранки, располагающиеся в промежутках между другими породообразующими минералами; б) пластинчатые и чешуйчатые образования флогопита, слагающие гнезда неправильной формы и прожилковидные обособления; в) чешуйчатые и пластинчатые образования, располагающиеся концентрически вокруг реликтов граната; г) сложные по форме выделения, замещающие гранат, моноклинный и ромбический пироксены. В глиммеритах флогопит является породообразующим кристаллы гексагональных очертаний и удлиненные пластинки, расположенные беспорядочно иногда субориентировано. В ксенолитах ильменитовых гипербазитов наиболее интенсивно флогопитизированы гранат и пироксены. Обычно замещение граната начинается по трещинам и на отдельных участках внутри зерен или по периферии на контакте с другими минералами. Разрастаясь, флогопит замещает большую часть зерна граната. Реликты последнего нередко сохраняются среди агрегатов в виде многочисленных округлых, овальных и неправильной формы зерен с изломистыми контурами. Аналогичным образом замещается флогопит и другие минералы ксенолитов, однако форма их реликтов обычно неправильная, удлиненная, реже овальная. Нередко несколько реликтов одного зерна пироксена сохраняются внутри пластинчатых кристаллов флогопита, сохраняется и одновременное погасание этих реликтов. Оригинальные формы реликтов граната образуются вследствие частичной флогопитизации крупных желваков этого минерала. Слоистое строение структуры флогопита обеспечивает возможность использовать этот минерал (как и другие слоистые силикаты) в качестве чуткого индикатора природных процессов. Ввиду того, что силы связи внутри трехэтажных слюдяных слоев значительно сильнее сил межслоевого взаимодействия, возникают различные варианты сочетания слоёв в единую структуру от полностью упорядоченного определенной политипной модификации до частично или полностью беспорядочного. Эти типы структурных состояний фиксируют различные процессы образования и последующего преобразования флогопита. Большинство изученных нами флогопитов представлены обычной для триоктаэдрических слюд модификацией 1*M*. Наименьшей степенью упорядоченности среди изученных нами образцов характеризуются магматогенные флогопиты. На их электронограммах от косых текстур первый эллипс, со-

держащий отражения $1^{-}1l$, $1^{+}1l$,$02l$, выявляющие истинную периодичность вдоль оси *c*, практически полностью размыт; второй эллипс (отражение $20l$, $13^{+}l$) представлен четкими рефлексами, свидетельствующими, что отдельные трехэтажные слои в этих структурах имеют достаточно правильное строение. Однако сочетание этих слоев в единую структуру носит полубеспорядочный характер: слои статистически смещены относительно друг друга на $\pm b/3$. Из-за отсутствия трехмерного порядка нельзя говорить о принадлежности этих образцов к определенной политипной модификации. К магматогенным флогопитам относятся также образцы, давшие очень плохие по качеству картины типа электронограмм от поликристаллов. Это многокомпонентные смеси, в которых с трудом улавливается слабая примесь флогопита.

О генетических особенностях минералов в корах выветривания кимберлитов

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС (Я), Мирный; *nnzinchuk@rambler.ru*

Сравнительное комплексное изучение кимберлитовых пород трубок Сибирской (СП) и Африканской платформы (АП) показало, что они являются одинаково неоднородными и вторичным изменениям подвергаются образования, преимущественно состоящие из различных по составу пород – магнезиально-железистых мантийного происхождения, карбонатных известково-магнезиальных отложений в первом случае и сиалических из кристаллического фундамента во втором. Выветриванию в обоих регионах предшествовали гидротермально-метасоматические процессы, которые привели к возникновению по исходным магнезиальным силикатам (оливину, пироксенам) серпентина, обычно с сохранившимися структурно-текстурными особенностями исходных пород. Вследствие кратковременности внедрения кимберлитовой магмы, мощных приконтактовых зон измененности обычно не образовалось. Значительную роль в процессе выветривания обнажающихся на дневной поверхности кимберлитовых образований сыграли ксенолиты кристаллических пород фундамента, которыми изобилуют кратерные части трубок АП и которых сравнительно мало в диатремах СП. Поскольку интенсивность и характер выветривания определяются составом исходных пород и климатом, от которых зависят и гидродинамические условия, то они резко отличаются для экваториальных и приполярных регионов, в связи с чем образовались различные по минеральному составу элювиальные продукты. Резкие сезонные изменения климата на АП и высокие температуры воздуха привели к окислению растительных остатков и тем самым обеспечили окислительный ход выветривания. Холодный гумидный климат приполярных широт СП привел к накоплению органики и к восстановительным условиям. Это отразилось на поведении железа — происходило образование оксидов в трубках АП и сидерита в диатремах СП. Гидроксиды в различной степени присутствуют везде. Образование углистой субстанции обеспечило также постоянное выделение углекислоты и связанную с ней каолинизацию всей сложенной магнезиально-железистыми силикатами породы трубок СП. Отсутствие органики в перекрытиях и наличие алюмосиликатов в обводненных кратерах трубок АП привело к возникновению в качестве конечных продуктов выветривания сапонита. Наличие последнего в некоторых якутских и архангельских кимберлитовых трубок свидетельствует о существовавших в то время подобных условий выветривания, а также о возможности их гидротермального происхождения. В верхних частях трубок АП нередко отсутствуют профиля латеритного выветривания, что можно обьяснить не только высоким положением зеркала трещинных вод (низкий пенеплен), но также обилием в кратерах кварца, который должен восполнить вынесенный в процессе гумидного выветривания кремнезем. Анализ профилей коры выветривания кимберлитовых пород СП показал, что сначала по кимберлитам образовалась смектитовая зона и в дальнейшем, под воздействием углекислоты, произошла каолинизация пород. Поскольку слоистые силикаты, содержащие тетраэдрический алюминий, с ним не расстаются даже при нагревании в HCl, то все триоктаэдрические алюмосиликаты (флогопит, хлорит и вермикулит) остаются в процессе их смектитизации алюмосиликатами с тетраэдрическим алюминием, т. е. сапонитами и бейдилитами. Большая часть флогопита замещается хлоритом и встречается только в виде реликтов среди хлоритовых чешуй. Флогопиты магматогенного происхождения характеризуются повышенным содержанием глинозема и поэтому образовавшиеся по ним хлориты содержат алюминий не только в тетраэдрических, но и октаэдрических позициях. Образовавшийся при повышенных температурах дисептохлорит в ходе выветривания, в зависимости от интенсивности прохождения процесса и наличия дополнительных компонентов, трансформируется в гидрохлорит. Вследствие присоединения протона

к оставшимся гидроксилам бруситовой прослойки и превращения их в молекулы воды, гидрохлорит трансформируется в смектит. При этом количество тетраэдрического алюминия не уменьшается. Смектит представлен сапонитом, а при наличии достатка глинозема может образоваться бейделит. В системе, богатой магнезией и бедной сильными основаниями, возникает вермикулит, в межслоевых промежутках которого находятся ионы магния. В процессе выветривания минералов группы серпентина образуется смектит, октаэдрические позиции которого выполнены теми же катионами, что и исходные минералы, только в других соотношениях. Вынос значительного соотношения магнезии восполняется окислившимся железом и извлечением кремнезема, в результате чего возникает трехэтажный слой смектита, нехватка положительного заряда которого компенсируется вхождением в октаэдры трехзарядных катионов и, в первую очередь, окислившегося железа. Поскольку лизардит и хризотил не содержат тетраэдрического алюминия, то кремнекислородный этаж должен состоять из одних кремнекислородных тетраэдров. В случае повышения щелочности раствора, часть алюминия может приобретать тетраэдрическое окружение кислорода и присоединяться к кремнекислородному этажу образующегося смектита. Трехэтажные слоистые силикаты в процессе гидротермального воздействия и выветривания претерпевают частичные изменения, вследствие которых происходит их трансформация в другие подобного же строения образования. При изменении среды от кислой на нейтральную или слабощелочную деградированные слюды, хлорит и вермикулит трансформируются в сапонит, дополняя ту часть этих новообразований, которая образуется по другим минералам.

О минералого-геохимических особенностях магматических пород в основных алмазоносных районах Сибирской платформы

М. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС (Я), Мирный; *nnzinchuk@rambler.ru*

Магматические образования, широко распространенные на территории основных алмазоносных районов Сибирской платформы (СП), представлены породами среднепалеозойского и раннемезозойского комплексов, различающихся не только по возрасту, но и петрохимическому составу, формам и условиям проявления. Среднепалеозойский магматический комплекс представлен интрузивными породами щелочно-ультраосновной кимберлитовой и трапповой формаций. Породы основного состава установлены в виде интрузий долеритов, залегающих в виде силлов. К ним относятся недифференцированные и слабодифференцированные тела долеритов и габбро-долеритов, внедрившихся в нижние горизонты карбонатных пород раннего палеозоя. В Малоботуобинском алмазоносном районе (МАР) известны также трубки взрыва пород основного состава, а также не выходящие на дневную поверхность среднепалеозойские дайковые тела долеритов, выделенные по геофизическим данным. В центральной и северной частях СП в пределах Якутской алмазоносной провинции (ЯАП) известны более 1000 тел кимберлитовых и кимберлитоподобных пород различного морфологического типа (трубки, жилы, дайки, силлы и штоки), пространственно подразделенных на восемь обособленных алмазоносных районов, в пределах которых локализовано более 25 кимберлитовых полей. Последние представляют собой пространственно сближенные группы и отдельные кимберлитовые тела, обычно близкие по возрасту, сходные между собой по вещественному составу и алмазоносности, и обладающей признаками сродства по близости структурно-тектонических условий своего формирования. Структуры кимберлитовых полей сугубо индивидуальные, зависят от совокупности региональных структурных особенностей и специфики истории геологического развития каждого конкретного кимберлитового района или поля. Раннемезозойский магматический комплекс отличается масштабностью расположения и пространственно приурочен к восточной окраине Тунгусской синеклилы. Трапповые тела интрузивной фации представлены мелко- и среднезернистыми долеритами, переходящими на контакте с вмещающими породами в афонитовые разности зоны закалки, ширина которой измеряется сантиметрами, реже – первыми метрами. Сложнопостроенные дифференцированные интрузии региона по особенностям минералогического, петрохимического и геохимического состава, пространственному положению выделены в виде самостоятельных структурных единиц. К глубинным дифференциантам траппов Тунгусской субпровинции отнесены интрузии, вскрытые бурением в междуречьях Сян-Джелтули и Марха-Моркока, где интрузивные образования имеют близкие геохимические черты.

Кимберлитовые поля центральной части СП сложены трубками, жилами и дайками, реже штоками. Представлены они порфировыми кимберлитами и кимберлитовыми брекчиями. Отличаются эти магматические образования наличием выраженной минералого-геохимической специализации, достаточно контрастной по отношению к родственным им щелочно-базальтоидным породам. Выражено это в обогащении кимберлитов Cr, Ni и Co, при более низком уровне концентрации Zn и Mn. Кимберлиты СП характеризуются относительно невысокими содержаниями щелочей. В сравнении с ультраосновными породами, для кимберлитов ЯАП показательно возрастание количеств Zr, Nb, Ge, La, Pb и Sr в 10-50 раз при резком преобладании K над Na. По отношению к лампроитам в кимберлитах выше уровень содержаний окислов Ti, K, P, F, но ниже Mg, Ca и CO_2. Минералого-геохимическая специализация кимберлитов заключается в различных соотношениях индикаторных минералов кимберлитов (пиропа, пикроильменита, хромшпинелидов, оливина, пироксенов и др.) и необычном сочетании элементов сидерофильной группы (Cr, Ni, Co, Sc) с редкими рассеянными и радиоактивными литофильными элементами (Nb, Zr, Rb, Sr, Ba, Th, U). Обогащенность литофильными элементами мантийных гранатовых перидотитов в кимберлитах и лампроитах достигает от 5–50 до 200–500 раз и выше. По сравнению с микроэлементным составом хондритов и щелочных пород других типов, кимберлиты отличаются более высоким уровнем концентрации тяжелых редкоземельных элементов и относительным обогащением более легкими формами. В пределах изученной территории выделены системы эндогенных минералого-геохимических аномалий регионального уровня, обусловленных известными и предполагаемыми кимберлитовыми полями, процессами внедрения трапповых интрузий и не менее значимым влиянием зон глубинных разломов. Наличие этих аномалий свидетельствует о существовании природной геохимической зональности карбонатных пород раннего палеозоя и об аномальности более молодых образований, включая и современные экосистемы. Выделенные региональные аномалии рекомендуются к учету при эколого-минералого-геохимическом районировании региона по степени комфортности природных условий для проживания человека и особенно информация об этих аномалиях видится весьма ценной при эколого-биогеохимическом районировании отдельных территорий СП. Важно подчеркнуть, что само внедрение кимберлитов и процессы формирования их рудных полей, денудация, размыв и рассеяние продуктов выветривания кимберлитов сопровождаются формированием эндогенных (первичных) и вторичных минералого-геохимических ореолов и потоков рассеяния минералов и химических элементов, фиксируемых в составе депонирующих сред современных ландшафтов (почвы, природные воды, донные осадки и растительность).

Микроисследования керна – ключ к пониманию постседиментационных процессов в осадочных комплексах для поисков залежей нефти и газа

Т. В. Антоновская, Л. П. Черкес, В. Н. Абрамов
Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Ухта

Микроисследования керна позволяют заглянуть в геологическое прошлое нашей планеты с целью поисков углеводородных залежей. Для более точного определения положения нефтегазосодержащих ловушек разного генезиса необходимо из имеющегося фактического материала воссоздать условия первичного образования осадков и их дальнейшего преобразования на стадиях диа-, ката- и метагенеза в ходе геологического времени с учётом меняющихся тектонических режимов и климата. Петрографическое изучение пород в шлифах в комплексе с палеотектоническими, литолого-фациальными и другими геолого-геофизическими методами является ключом к пониманию постседиментационных процессов в недрах. Метод больших шлифов (площадь шлифа – до 5×5 см), который разработали специалисты ВНИГРИ Е. С. Ромм и Л. П. Гмид , нашёл своё применение в современной нефтегазодобывающей промышленности [1]. С его помощью уточняется положение углеводородных скоплений в ловушках, расположенных в сложных тектонических условиях на глубинах, превышающих 3 км; фильтрационно-емкостные свойства низкопористых и высокотрещиноватых пород как в проницаемых, так и плохопроницаемых интервалах. Коэффициенты трещинной пористости и проницаемости принимаются во внимание при подсчёте запасов нефти и газа. Особенно они важны, когда при крайне низких значениях пористости (1–2 %) при опробовании скважин получены промышленные прито-

ки нефти и газа. Подобная картина естественна для глубин 4–6 км вблизи тектонических разломов, как, например, в Вуктыльском автохтоне Предуральского краевого прогиба юго-востока Тимано-Печорской провинции [2]. Области с низкой пористостью пород по промыслово-геофизическим данным, но высокими показателями трещиноватости, принимаются как активные при моделировании нефтегазосодержащих природных резервуаров для подготовки их к разработке.

Исследуя микролитологические и микротектонические особенности строения коллекторов и флюидоупоров (постседиментационные признаки), решаются задачи по уточнению фильтрационно-емкостных свойств пород и по воссозданию условий образования и преобразования ловушек и их заполнения углеводородсодержащими пластовыми флюидами. Для поисков ловушек, особенно неантиклинальных, не улавливаемых ни сейсморазведкой, ни промыслово-геофизическими данными, основным источником информации о недрах является керн. Казалось бы, далёкие друг от друга понятия «ловушка для нефти и газа» и «минеральное зерно» являются единой взаимопроникающей системой осадочного комплекса пород. Облик минеральных зёрен, их взаимное расположение, количественные соотношения основных, второстепенных, акцессорных и аутигенных минералов и их ассоциаций, наличие органических остатков, степень их сохранности и преобразованности и многие другие особенности минерального состава зёрен и межзернового пространства, – являются источником сведений о местоположении нефтегазонасыщенных ловушек в неинформативных по геофизике зонах.

Метод нашёл применение не только в Западно-Сибирской и других нефтегазоносных провинциях России, но и в Тимано-Печорской. Авторы исследовали среднедевонско-франский терригенный нефтегазоносный комплекс ряда месторождений юга Печоро-Кожвинского мегавала вблизи Припечорского разлома. В результате изучения минеральной составляющей пород и пустотного пространства между зёрнами в шлифах:

1. Выделены по разрезу скважин зоны трещиноватости и охарактеризованы коэффициентами, включающими объёмную плотность трещин, трещинную пористость и трещинную проницаемость. Коэффициенты используются в подсчёте запасов углеводородов.

2. Определены типы и классы коллекторов и составлены комплексные геолого-геофизические разрезы с учётом распределения коллекторов с разными фильтрационно-емкостными свойствами по стволу скважин. Материал используется при формировании модели природного резервуара, как для подсчёта запасов углеводородов, так и для передачи месторождения в разработку.

3. Выделены литотипы пород и проведён фациальный анализ по каждому изучаемому стратиграфическому горизонту на основе палеопостроений, выполненных с учётом детальной корреляции разреза скважин по промыслово-геофизическим данным и сейсморазведке, анализа кернового материала (макро- и микроисследования), результатов опробования и испытания скважин. Полученные сведения используются при моделировании резервуара для более точного определения положения залежей углеводородов по площади, что необходимо при оценке ресурсов и подсчёте запасов.

Литература

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

2. *Антоновская Т. В.* Неантиклинальные ловушки среднедевонско-турнейских отложений юго-востока Тимано-Печорской провинции (условия формирования и нефтегазоносность) / Т. В. Антоновская. СПб. : ФГУП «ВНИГРИ», 2013. 228 с.

Исследование методом ЭПР железистых кварцитов из рудника им. Ленина

Л. С. Дерский

ИГМР им. Н. П. Семененко НАНУ, Киев, Украина; *cuba@igmof.gov.ua*

Важнейшим направлением в минералогии и физике минералов в настоящее время является поиск новых нетрадиционных способов исследования и оценки полезного ископаемого, связанного с месторождением. Кварц обладает различными физико-химическими свойствами, в частности составом элементов-примесей. Поэтому важно знать закономерности распределения структурных примесей в кварце и отдельных кварцевых жил, богатых рудными компонентами. Известно, что механические и изоморфные примеси являются поисковыми признаками для кварцев различного генезиса.

Пробы джеспилитов саксаганского типа рудных полей были предоставлены из рудника им. Ле-

нина. Железистые кварциты представляют собой докембрийские осадочно-матеморфические породы. криворожской серии, которая расчленяется на три свиты. Средняя свита слагается породами железорудной формации. Она является основной рудной толщей. Железистые кварциты в основной массе представлены гематитовыми, магнетитовыми и смешанными гематито-магнетитовыми разностями. В верхних горизонтах развита зона окисления, мартизация кварцитов. На глубине 1500–1535 метров были отобраны пробы 5-го горизонта, а на 1353–1400 метрах – пробы 6-го горизонта, которые составили коллекцию для изучения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Монофракция кварца, изучаемого методом ЭПР, имела размер 0.07 мм и была промыта в кислоте.

Для регистрации спектров использовался серийный спектрометр «РЭ-1306», трехсантиметровом диапазоне (λ=3 см) при 300 K. Навеска изучаемого образца составляла 30±2 мг. В качестве внутреннего эталона использовался сигнал от иона Mn^{2+} в кристалле MgO. Записи спектров ЭПР кварца происходили в стандартных условиях для регистрации E_1-центров при измерении концентрации радиационных дефектов [1].

На спектрах ЭПР присутствуют компоненты, относящиеся к ион-радикалу SiO_3^{3-} в кварце. Этот центр хорошо изучен и описан в литературе [2]. Его природа возникновения известна. Воздействие на минерал радиации способствует появления дефектов. Одним из таких дефектов и есть ион-радикал SiO_3^{3-}, или E_1'-центр. Спектроскопические характеристики E_1'-центра в кварце известны, и их главные значения g_x=2,00024, g_y=2,00046 и g_x=2,00173 [3]. Содержание E_1'-центра в кварце разных горизонтов рудника им. Ленина очень низкое. Вероятнее всего, что выделенный кварц для исследований методом ЭПР в геологическом времени был подвержен температурной обработке. И при этом некоторое количество парамагнитных центров E_1' отожглось. Часть дефектов перешла в непарамагнитное состояние. Температурная устойчивость E_1'-центра известна и описана. Все образцы кварца отогревались до 500 °C в течение 1 часа. После отогрева все образцы поменяли окраску. Цветовая гамма коллекции была разнообразна – от бурого до светло-коричневого. В кварце из 5-го горизонта цветовая гамма представляла собой более плавный переход от алого до темно-красного. После выделения и магнитной сепарации кварц имел стандартный белый цвет. При записи спектров ЭПР после отогрева все электронно-дырочные центры отсутствовали. На спектрах ЭПР наблюдался сигнал от ионов Fe^{3+}. Этот центр в структуре кварца был описан в 1966 году Леманом и Муром. Различают три типа ЭПР-спектра от ионов Fe^{3+}. Первый тип – это когда идет замещение $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ с щелочным металлом в каналах, второй тип – $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ с протоном в каналах кварца, и третий тип – когда ионы Fe^{3+} находятся в интерстициальных псевдотетраэдрических положениях. Все эти предположения верны, если ион Fe^{3+} замещает кремний в тетраэдре кварца. Интенсивность спектра ЭПР от иона Fe^{3+} более сильная, чем в спектрах кварца светло-коричневого оттенка. Окраска кварца из коллекции после отжига зависит от состава железистых минералов, которые присутствовали на горизонте 5 и 6 в руднике им. Ленина. В нашем случае образовались железооксидные пигменты. Эти пигменты состоят из лимонита и гематита в разной пропорции. Большинство природных минеральных пигментов получаются просто путем тонкого помола природных соединений, некоторые из них подвергаются обжигу. Можно предположить, что у нас ион Fe^{3+} на спектре ЭПР не входит в структуру кварца. Ожелезненный кварц содержит малое количество гетита (α-FeOOH) и лепидокрокита (γ-FeOOH) и кальцита, при термическом отжиге переходят в простые окислы (α-Fe_2O_3, γ- Fe_2O_3, CaO). Спектр от иона Fe^{3+} дают оксиды железа. При температурной обработке кварца происходит окисление железистых минералов, и железо переходит в Fe^{3+} состояние. На спектре фиксируется именно ионы Fe^{3+} от железистых пигментов.

Литература

1. Регистрация спектров ЭПР E_1-центров при измерении концентрации радиационных дефектов в кварце // М: Всесоюз. Ин-т минерал. сырья, 1981. 128 с.

2. *Моисеев Б. И.* Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 174 с.

3. *Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В.* Радиоспектроскопия кварца. К: Наукова думка, 1987. 168 с.

Типоморфные особенности рассыпного золота из нижнемеловых аллювиальных отложений района Каневских дислокаций

М. С. Ковальчук, Ю. В. Крошко
ИГН НАН Украины; *kms1964@ukr.net, tamagoji.79@mail.ru*

Нижнемеловые континентальные отложения в пределах Каневской гляциально-тектонической напорно-ледниковой возвышенности являются продолжением Канев-Звенигродской эрозионно-тектонической палеодепрессии, которая выполнена аптнижнеальбскими континентальными образованиями – продуктом переотложения каолиновых кор выветривания. В генетическом плане континентальные отложения представлены делювиально-пролювиальными, пролювиально-аллювиальными, аллювиальными и озерными образованиями [1–3]. В районе Каневских дислокаций континентальные отложения трансформированы и сохранились в виде отдельных частей аллювиального разреза, который содержит рассыпное золото иногда в промышленных концентрациях.

Рассыпная золотоносность нижнемеловых аллювиальных отложений района Каневских дислокаций установлена А. К. Мазуром в 1973–1974 годах. В дальнейшем наличие рассыпного золота в нижнемеловом алювии была подтвержденна работами Ветрова Ю. И., Зуева А. Ф., Соловьева Г. С., Ковальчука М. С., Крошко Ю. В. Рассыпное золото в нижнемеловом алювии установлено в оврагах Дунаец, Костянецкий, Меланчин Поток, Сухой Поток. В генетическом отношении отложения представлены образованиями аллювиальной макрофации и фаций русла, прирусловой отмели, поймы. В литологическом отношении это разнозернистые (от мелко- до крупнозернистых) пески, которые содержат разное соотношение глинистого вещества, представленного каолином с незначительной примесью гидрослюды. Иногда в подошве и в средней части разреза встречаются гравий и галька (до 10 см) кварца. Мощность отложений достигает 2.8 м.

Золото установлено почти по всему разрезу, однако наибольшие его концентрации приурочены к приплотиковой части; иногда золото формирует струи в средней части разреза. Как правило, верхняя часть разреза, представленная мелкозернистыми слабоглинистими песками, золота не содержит, или содержит лишь одиночные его знаки. Установлена прямая связь между наличием и размером кварцевой гальки и содержанием, размером зерен золота, а также между глинистостью отложений и наличием золота. Так, золото всегда присутствует в отложениях, содержащих гальку кварца, и с увеличением размера галечного материала увеличивается размер зерен золота, а также его содержание в разрезе. С увеличением глинистости галечно-гравийно-песчаных образований возрастает содержание в них золота. Степень сортировки обломочного материала плохая, или вообще отсутствует.

Золото представлено комко-, конусо-, проволоко-, сердце-, гантеле-, лепешкоподобными, пластинчатыми формами, а также кристаллами преимущественно октаэдрической формы (рис. 1–6). Размер зерен золота 0.1–2.3 мм. Поверхность зерен неровная, шагреневая, гладкая, мелко-ямчастая, иногда с механическими царапинами. Кое-где встреча-

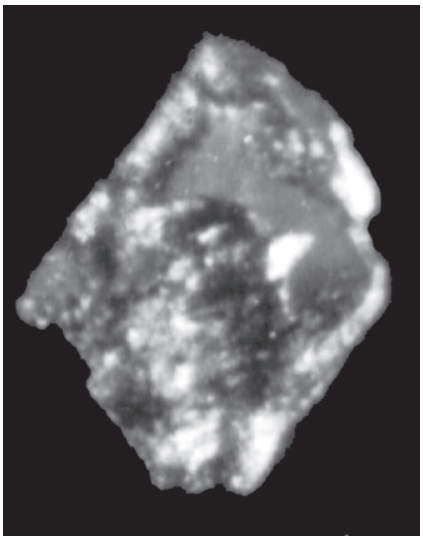


Рис. 1. Таблитчастое зерно

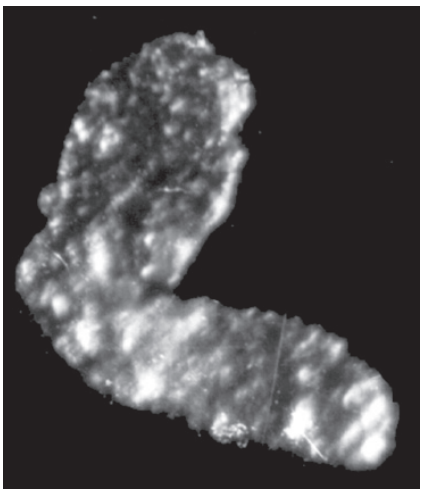


Рис. 2. Двулистник золота

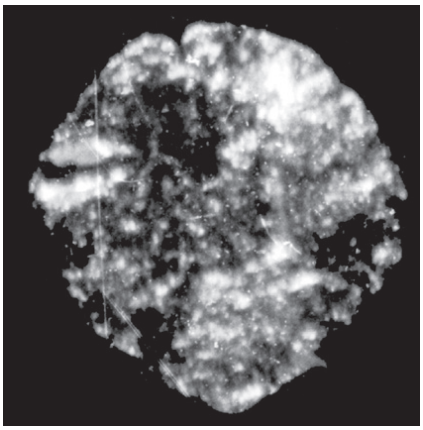


Рис. 3. Округло-пластинчастое зерно

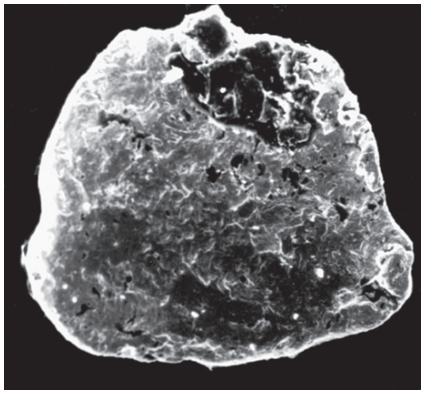


Рис. 4. Пластинчастое золото

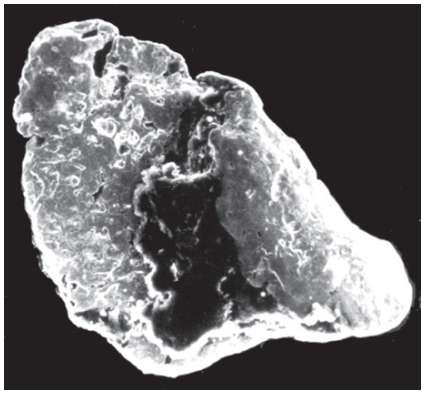


Рис. 5. Лепешковидное зерно

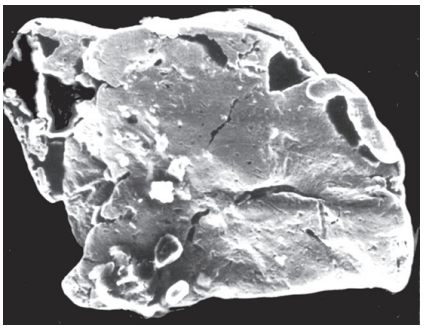


Рис. 6. Пластинчастое золото с загнутыми краями

ются зерна с механическими изгибами и перегибами краев. Часто встречается золото в сростках с кварцем, а иногда зерна покрыты пленкой гидроокислов железа и гетита. Каневское золото принадлежит к очень высокопробному 988–992. Среди элементов-примесей встречаются Ag, As, Fe, Cu, Pb, Zn, Hg, Sb, Bi, Ti, Ni. Обращает на себя внимание повышенное содержание висмута (до 1,14%) [2].

Литература

1. *Ковальчук М. С.* Літологія нижньокрейдових континентальних відкладів північного схилу центральної частини Українського щита та умови утворення в них розсипищ важких мінералів: дис. кандидата геол.-мін. наук:04.00.21. К., 1993. 230 с.

2. *Ковальчук М. С.* Мінералогія самородного золота з нижньокрейдових континентальних відкладів північного схилу центральної частини Українського щита // Геол. журн. 1995. № 3–4. С. 41–45.

3. *Ковальчук М. С., Крошко Ю. В.* Мінералогія розсипного золота з нижньокрейдяного алювію центральної частини Українського щита // Записки Українського мінералогічного товариства. К.: 2011. Т. 8. С. 130–132.

Системный подход в минералогии

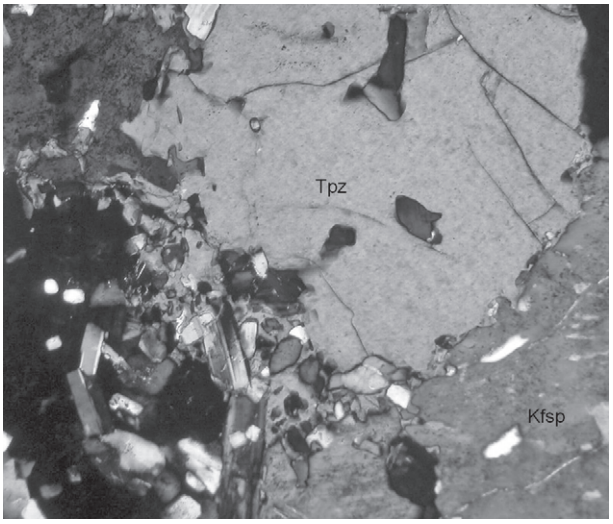
В. Л. Иванова

ДВГИ ДВО РАН, Владивосток; *verok-i@mail.ru*

Эйфория от новых аналитических возможностей вызвала появление тенденции отодвигать на задний план (а иногда и в небытие) классические минералогические методы. Эти тенденции вынуждают еще раз вспомнить, в частности, о системном подходе к изучению минеральных объектов, особенно при интерпретации генезиса.

Система, как известно, - это совокупность некоторых элементов, объединенных общей энергией, общей информацией, локализованная в определенное время на ограниченном неразрывном пространстве [1]. Минералообразующие (минеральные) системы представляют собой обособленные объемы (резервуары), заполненные минералообразующей средой, в которой происходит зарождение, рост и растворение (расплавление) кристаллов. Элементами минеральных систем являются химические компоненты, свободно мигрирующие между твердой и жидкой фазами системы. Продукты развития минералообразующих систем - парагенезисы. Является ли данный набор минералов парагенезисом можно установить только, оценив взаимоотношения между индивидами.

На рисунке приведен пример: на месторождении Тигриное в процессе грейзенизации гранит-порфира топаз развивается по калишпату. Это начало процесса. Дальше гранит-порфиры полностью превращаются в грейзены, а местами, в сплошные



Замещение топазом калишпата в гранит-порфире: часть крупного зерна и зерен в основной массе. Ник. X

топазиты. Здесь топаз и калишпат явно генерированы разными системами: магматической и литий-фтористой флюидно-пневматолитовой. Называть в данном случае грейзен топаз – кварц – калишпатовым некорректно. Далее, у ряда исследователей появляется идея объединения двух указанных минералообразующих систем, и грейзенизированные гранит-порфиры полагаются отдельной магматической фазой, хотя минералы неизмененных гранитоидов (кстати, имеющих структурные переходы от кварцевых липаритов до гранит-порфиров и гранитов на глубине) таких оснований не дают. Кроме того, при неоднократном внедрении по границам пород появились бы признаки защитной оболочки поздней обособленной системы (фазы), внедрившейся в старую структуру. Все природные геохимические системы обособлены, отделены от окружающей среды защитной оболочкой: зоной закалки, геохимическим барьером.

Развитие и взаимодействие природных систем обычно не идет до полной гомогенности, на природном объекте всегда можно найти участки в их пространстве, где законсервирована информация о прошедших процессах. На основании этой информации всегда можно провести качественные онтогенетические исследования и с помощью современной аналитики строить генетические модели, приближенные к реальности.

Выводы

1. Все сомнения относительно генезиса минералов и пород необходимо проверять поиском информационно понятных природных объектов, на которых возможна однозначная интерпретация взаимодействий минеральных индивидов и минеральных систем.

2. Можно настроить много красивых генетических моделей, но если первичная информация ошибочна, то все они будут несостоятельными

Литература.

1. *Иванова В. Л.* Природные системы и геоэкология. Владивосток. Дальнаука, 2000. 84 с.

Механизмы образования структур и типоморфизм смешанослойных фаз иллит-смектит

Г. А. Кринари, М. Г. Храмченков
К(П)ФУ, Казань
Институт геологии и нефтегазовых технологий

Трансформация смектита в иллит (т. е. иллитизация) является глобальным геологическим явлением и реализуется в пределах всей стратисферы. Было принято считать, что в её основе лежит одноактный процесс, связанный с погружением осадочных толщь, задаваемый только изменениями P, T, X параметров системы. Делались многочисленные попытки использовать соотношение компонент в смешанослойных фазах иллит-смектит как геотермометра и для оценки уровней катагенеза. Предполагалась реализация последовательности: неупорядочено смешанослойные фазы (R=0) — упорядоченные фазы с R=1 — упорядоченные фазы с R=2. Но затем выяснилось, что это соотношение может меняться в широких пределах при одних PT. Причиной служит наличие не одного, а трёх механизмов иллитизации (Кринари, Храмченков 2005, 2008): прямой переход смектита во вторичную слюду, задаваемый изменением не PT параметров, а знака Eh; рост кристаллов слюды по дислокационному механизму; кроме того, при промежуточных значениях PT в глинистых частицах могут возникать трёхмерные зоны со структурой слюды, если в ходе трансформации они нацело лишились лабильных пакетов.

Как пример, можно рассмотреть кривые зависимостей S = f (T) для ряда бассейнов, взятые из работы Шродона и Эберла (1984), на которых различия в температурах достигают 40 °C (см. рисунок)

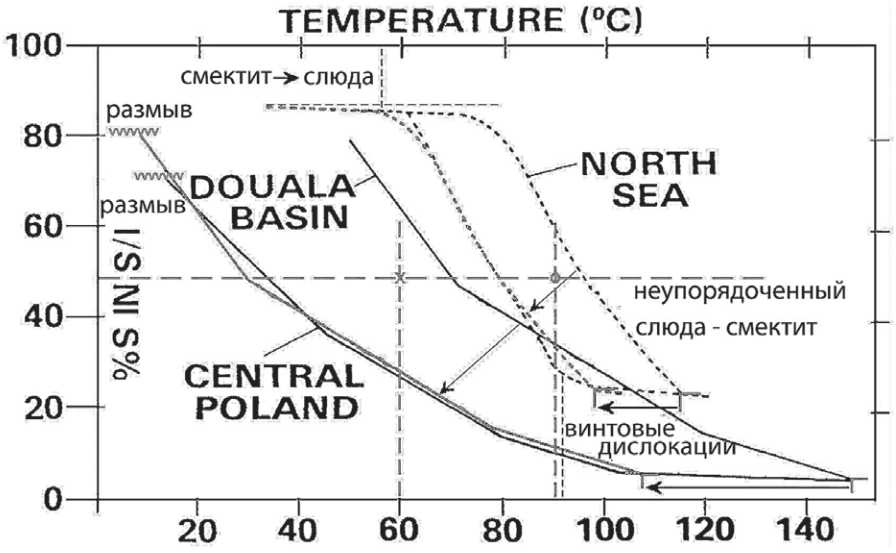
Причиной тому является существование трёх разных механизмов иллитизации (Кринари, Храмченков 2008), при каждом из них реализация избытка поверхностной энергии системы идёт с уменьшением объёма, и можно применить тождество Гиббса — Дюгема:

$$VdP = -A \cdot h \cdot d\Pi(h) + \sum_i n_i \cdot d\mu_i + A \cdot d\sigma. \quad (1)$$

Здесь μ_i — химический потенциал i-го компонента, n_i — число молей i-го компонента в системе, V — средний объём трансформированных частиц; A – их поверхность, σ — плотность поверхностной энергии, h — толщина в смешанослойных частиц межслоевого промежутка типа смектита, $\Pi(h)$ — величина расклинивающего давления в этом межслоевом промежутке. Интегрируя (1) после деления левой и правой частей на V, с учётом, что V/A = r и, используя для изменения поверхностного натяжения при развороте уравнение Липпмана, получим:

$$\Delta P = -\xi \cdot \Pi(h) + RT \sum_i \left(C_i - C_i^{(0)}\right) + \frac{q_S \Delta\varphi}{r}. \quad (2)$$

Здесь: C_i–C_i^0 — уменьшение концентрация компоненты смектита в системе; $\Delta\varphi$ — потенциал поверхности; q_S — поверхностный заряд. Значение r тогда выражает средний размер частиц вторичной смешанослойной фазы и может быть использовано как характеристика процесса. Заменяя ΔP в (2) на $\rho g \alpha \Delta T$, где ρ — плотность пород, α — геотермальный



Совпадение кривых зависимостей содержания компоненты смектита от температуры при смещении одной из двух кривых вдоль оси абсцисс; выявление на них трёх участков

градиент, можно построить график зависимости переменной ξ^{-1} от изменения температур ΔT, где ξ^{-1} отражает долю смектита в смешанослойной фазе. На стадии прямой иллитизации, в условиях низких температур и $r = const$ (при аридном литогенезе) смешанослойные фазы почти не меняют состав и возможен лишь разворот частиц. Поэтому кривые S = f (T) можно перемещать вдоль оси абсцисс на величину, заданную активностью биоценоза, а не температурой. Когда доля освобождаемой поверхностной энергии становится недостаточной, при достижении некоего горного давления и для глин раньше, чем для песчаников, взаимные развороты слоёв станут невозможными, и продолжение процесса требует повышения PT параметров. Уравнение (2) тоже работает, но при этом $r \neq const$. Из уравнения (2) видно, что мы получаем зависимость, отвечающую смещённым кривым на рисунке. Позже главным механизмом иллитизации будет рост кристаллов слюды за счёт винтовых дислокаций. При этом доля смектита в системе не должна сильно меняться и на кривых рис. 1 наблюдается ещё один плавный изгиб. Таким образом, выделяются три области, границы которые наверно можно принимать за границы уровней катагенеза: прото — мезо и мезо – апо, соответственно. Не все приведённые разрезы являются полными. Позже на объектах Польши (устное сообщение Я. Шродона) установлен размыв, что ясно фиксирует отсутствие на их кривых области низких температур. Один из разрезов в Северном Море не вскрыл границу апо-катагенеза, что может быть объяснено рядом причин: изменениями теплового потока или различиями в структуре пород разрезов.

Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами в продуктах Трещинного Тобачинского извержения 2012–2013 гг.

Г. А. Карпов[1], В. И. Силаев[2], Л. П. Аникин[1], Г. Б. Флеров[1], В. А. Петровский[2]

[1]ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; *karpovga@kscnet.ru*

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

Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия ИВиС ДВО РАН (ТТИ-50) произошло на ЮЮ-З склоне вулкана Плоский Толбачик в период 27.12.2012–09.10.2013 гг. (рис. 1). В *начальный период* эрупции происходили синхронно из двух трещин субмеридионального простирания, имеющих протяженность по 500 м. Затем извержение локализовалось в двух центрах: верхнем – *Прорыве Меняйлова* и нижнем – *Прорыве Набоко*. Через 5 дней Прорыв Меняйлова прекратил свою деятельность и в дальнейшем извержение происходило только через Прорыв Набоко, который имел в разное время до трех действующих жерл. ТТИ-50 помимо обычных динамических, морфологических и геофизических свойств, отличалось аномальными особенностями, к которым относятся: 1) заложение трещин непосредственно на теле вулкана Плоский Толбачик на большой высоте около 2100 м; 2) отличие исследуемых лав по составу и строению как от вулканитов, слагающих вулкан, так и от лав предыдущего Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг.; 3) уникально-большой расход лавы на начальной стадии извержения, достигавший 430 м^3/с; 4) значительная алмазоносность продуктов извержения.

Алмазосодержащие трахиандезибазальты ТТИ-50 характеризуются субафировой структурой и пористой текстурой. Пористость составляет порядка 20 %, размер пор варьируется от долей до нескольких мм. Явных вкрапленников не наблюдается, но встречаются единичные лейсты плагиоклаза размером до 1.5 мм. Кроме того, на фоне однородной основной массы выделяются редкие кристаллы оливина и плагиоклаза размером 0.2–0.3 мм (рис. 2). Клинопироксен встречается, но редко. Основная масса гиалопилитовая, пилотакситовая. В базисе из вулканического стекла наблюдаются микролиты оливина, плагиоклаза, энстатита, эгирина, актинолита, флогопита. Оливин и плагиоклаз представлены двумя генерациями. Зерна оливина первой генерации характеризуются идиоморфизмом, по составу отвечают Fo_{70-75}, содержат примесь CaO в пределах 0.1–0.32 мас. %. Ранний плагиоклаз варьируется по минальному составу в пределах $An_{73-80}Ort_{0.5-1.3}$. На краях его лейст имеется тонкая кайма, отличающаяся более кислым составом – $An_{62}Ort_{1.2}$. Следы магматической коррозии на индивидах этих минералов проявляются незначительно. Вторая генерация оливина – несколько более железистая, ее минальный состав – Fo_{61-77}, содержание CaO колеблется в пределах 0.2–0.42 мас. %. Состав позднего плагиоклаза – $An_{68-47}Ort_{1-4.5}$, т. е. более кислый и с большим содержанием ортоклазового минала. Клинопироксены

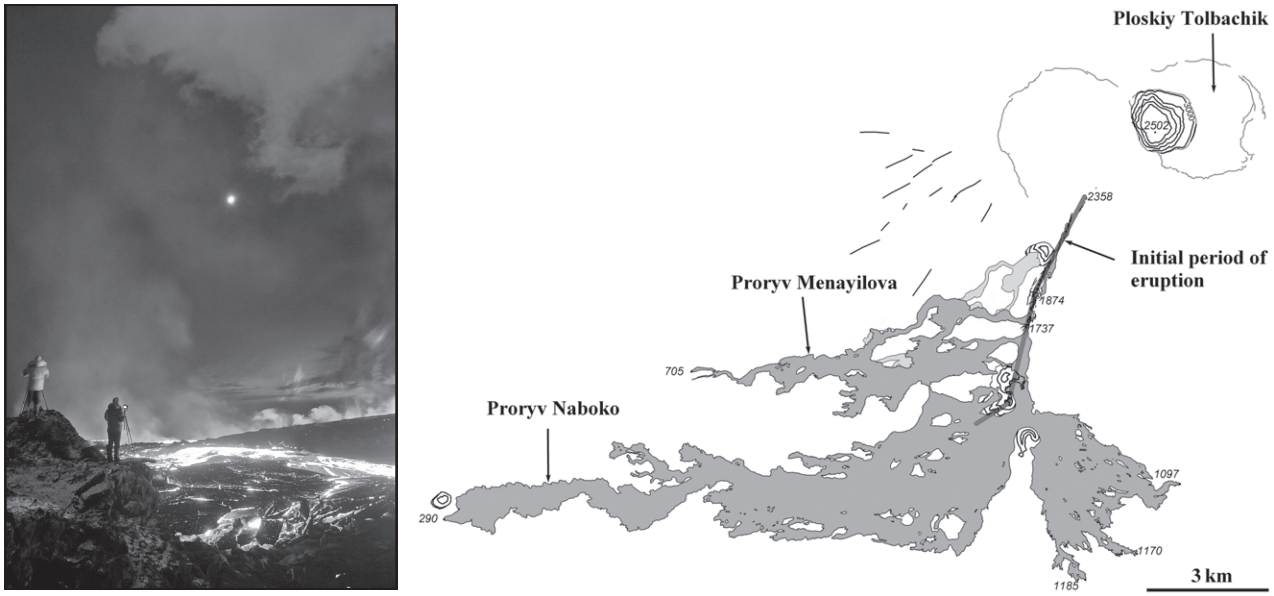


Рис. 1. Трещинное Толбачинское извержение имени 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (27.12.2012–09.10.2013 гг.). Легенда на карте справа: 1 – лавовое поле начального периода извержения; 2 – лавовые поля последующих стадий извержения (нерасчлененные); 3 – абсолютные отметки высот; 4 – старые трещины; 5 – трещины, в которых заложились прорывы извержения 2012–2013гг (прорыв Меняйлова и прорыв Набоко)

представлены авгитом с коэффициентом магнезиальности для первой и второй генераций соответственно 80–82 и 66–70 %. В качестве типоморфной примеси установлены шпинелиды необычного медистого состава (мас.%): Fe_2O_3 74.39–94.19; CuO 0–17.17; MgO 0–10.98; TiO_2 0–12.38; Al_2O_3 0.17–7.76; Cr_2O_3 0–3.06; MnO 0.38–0.85 (смесь магнетита, магноферрита, ульвита, купрошпинели, герцинита, якобсита, галаксита и хромита). Минералы первой генерации по своему составу более свойственны базальтам, а не трахиандезибазальтам. Это является аномальным фактом, который на данном этапе исследований мы объясняем магматическим гибридизмом, т. е. смешением в ходе извержения магм базальтового и андезибазальтового состава.

Необычность алмазосодержащих трахиандезибазальтов проявляется и в составе акцессорных минералов. Среди последних установлен торианит, представленный овальными зернами размером не менее 10 мкм, люминесцирующими под электронным пучком (рис. 2). Наиболее интересной является минерализация, находящаяся в порах застывших лав и в пеплах, выпавших в начальную стадию извержения [2–4]. Интересно, что в обоих случаях состав минералов оказался очень близким – самородные металлы (железо, алюминий, медь), оксиды железа, халькозин, муассанит, циркон, корунд и алмаз. Самородное железо представлено проволковидными и пластинчато-серповидными частицами размером от 60 до 900 мкм (рис. 3). Еще более сложную – стружкоподобную морфологию имеют частицы самородного алюминия с незначительной примесью магния и меди. В более массивных частицах обнаружена самородная медь с примесью никеля. Кроме того, в порах лавы и пеплах выявлены гломеровидные сростки почковидных индивидов пирита и неправильные по форме зерна корунда. Особый интерес представляют железооксидные глобулы с гладкой и полигонально-дифференцированной поверхностью (рис. 3). Как известно, такие образования часто обнаруживаются в связи с алмазоносными породами и трактуются как продукты эксплозивной стадии извержения [5, 6].

Первые кристаллы алмазов в лавах ТТИ-50 были обнаружены Л. П. Аникиным в пробах, ото-

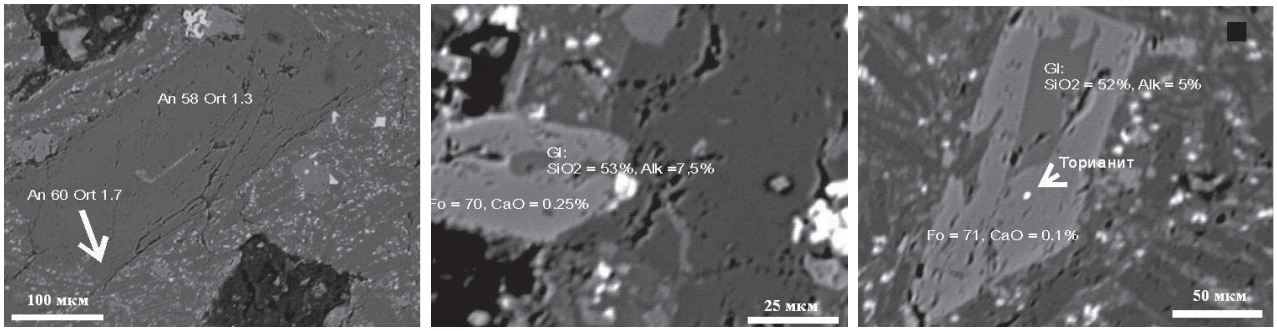


Рис. 2. Микроструктура алмазосодержащих трахиандезибазальтов: Fo, CaO – содержание форстерита и кальция в оливине; An, Ort – содержание анортита и ортоклаза в плагиоклазе; Gl – силикатное стекло

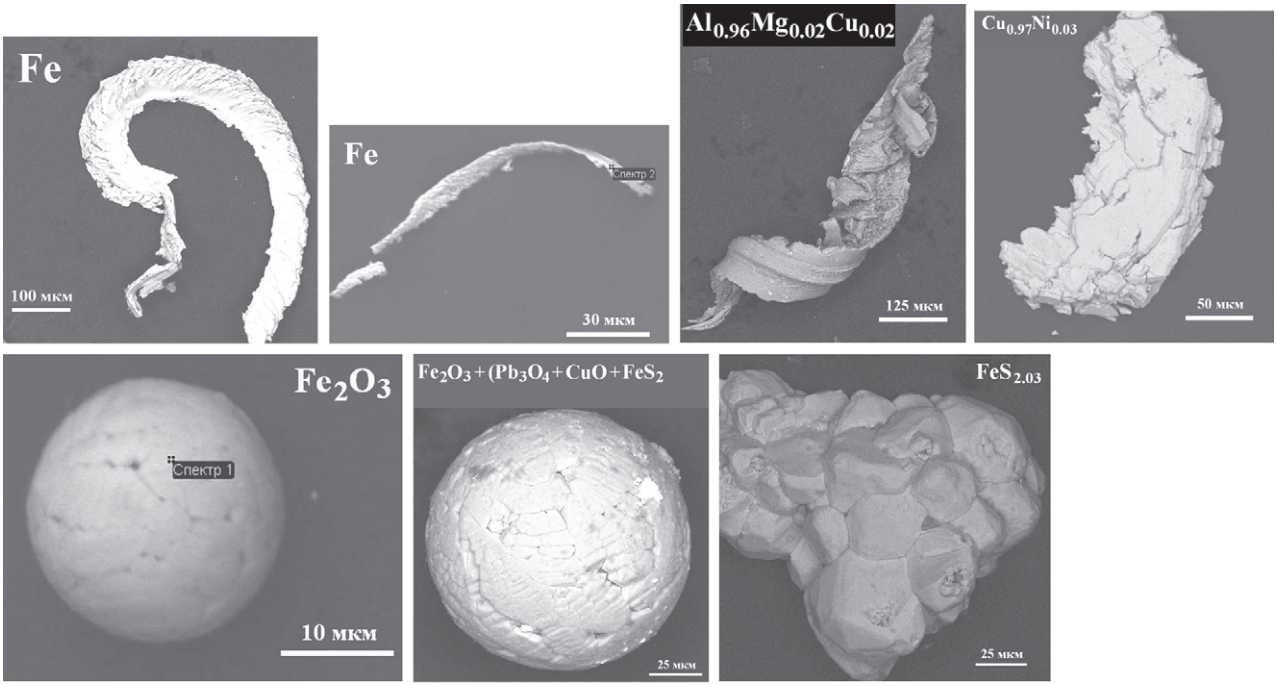


Рис. 3. Акцессорные минералы эксплозивной фации извержения – спутники толбачинских алмазов

бранных А. А. Овсянниковым и А. В. Сокоренко в январе 2013 г. Позже Г. А. Карпов выделил два алмаза из мелкой пирокластики, собранной в начале февраля 2013 г. в 120 м от работающего жерла, которое впоследствии получило название «Прорыв Набоко». К настоящему времени уже найдено более 750 зерен алмаза размером 100–700 мкм (рис. 4, а). Толбачинские алмазы представляют собой хорошо образованные монокристаллы кубооктаэдрического габитуса (рис. 4, б). На кубических гранях встречаются ямки диффузионного голодания размером 15–80 мкм и ямки травления, ограниченные плоскостями октаэдра. В режиме катодолюминисценции выявляется анатомическое строение кристаллов (рис. 4, в), согласно которому они начинали расти как октаэдры, затем появились узкие грани куба, ставшие габитусообразующими лишь к завершению кристаллизации. Часть зерен алмаза сдвойникованы по шпинелевому закону. В спектрах ИК-поглощения, полученных Е. А. Васильевым, в однофононной области наблюдаются две полосы с максимумами при 1345 и 1130 $см^{-1}$, отвечающие структурным С-дефектам. Часть этих дефектов находится в положительно заряженном состоянии N^+. Концентрация структурного азота в форме С-дефектов варьируется от 150 до 500 ppm, а в форме N^+ –от 10 до 30 ppm. В двухфононной области (1500–2660 $см^{-1}$) наблюдается вторая серия линий ИК-поглощения, обусловленных колебаниями кристаллической решетки алмаза. Линии инфракрасного поглощения на азотных дефектах А- и В1-типов, а также на водородных дефектах, типичных для большинства природных алмазов, в нашем случае не выявлены. Все это может указывать на то, что толбачинские алмазы не подвергались мантийному отжигу. В рамках международной физической классификации толбачинские алмазы относятся к типу Ib, встречаемость которого среди природных

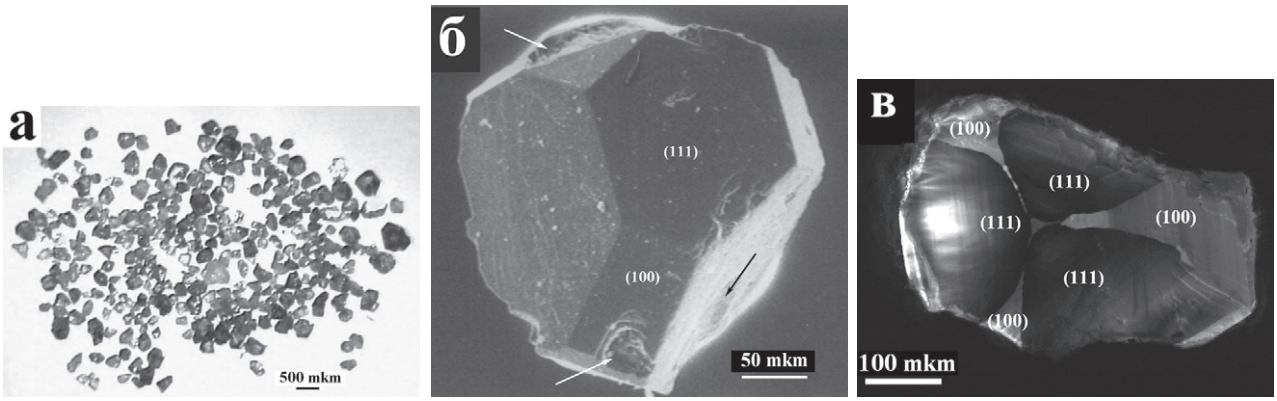


Рис. 4. Внешний вид (а), габитус (б, стрелками показаны ямки диффузионного голодания) и анатомия (в) толбачинских алмазов

алмазов составляет 1–2 %. По совокупности своих свойств толбачинские алмазы не имеют аналогов среди известных типов алмазопроявлений. Это дает основание отнести Толбачинское алмазопроявление к новому генетическому типу, которое предлагается назвать **вулкано-эруптивным** или **толбачинским** [1].

Литература

1. *Гордеев Е. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П. и др.* Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // ДАН, 2014. Т. 454. № 2 С. 204–206.

2. *Карпов Г. А., Мохов А. В.* Акцессорные самородные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки // Вулканология и сейсмология, 2004. № 4. С. 41–49.

3. *Карпов Г.А., Мохов А. В.* Микрочастицы самородных металлов, сульфидов и оксидов в андезитовых пеплах Карымского вулкана // Вулканология и сейсмология, 2010. № 3. С. 19–35.

4. *Карпов Г. А., Штеренберг Л. Е., Золотарев Б. П., Ерощев-Шак В. А.* Рудные минералы в пеплах вулкана Карымский (извержение – январь 1996г) // Вулканология и сейсмология, 1999. № 2. С. 24–28.

5. *Силаев В. И., Чайковский И. И., Харитонов Т. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф.* К проблеме атипичных и нетрадиционных минералов-спутников алмаза (на примере Урала). Сыктывкар: Геопринт, 2009. 65 с.

6. *Чайковский И. И.* Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишерского Урала. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2001. 324 с.

Типоморфные особенности золота из коры выветривания Северно-Тарапаковского рудопроявления (Криворожско-Кременчугская структура, Украина)

В. В. Сукач[1], Н. М. Гаева[2], А. В. Яговдик[3], М. С. Ковальчук[4]

[1]ИГМР им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *svital@ukr.net*

[2]Пенсионер

[3]Днепропетровское отделение УкрНИГРИ, Днепропетровск, Украина

[4]ИГН НАН Украины, Киев, Украина; *kms1964@ukr.net*

Северно-Тарапаковское рудопроявление расположено в восточном крыле Тарапако-Лихмановской антиклинали в пределах Криворожско-Кременчугской структуры зеленокаменных комплексов Среднего Приднепровья (Украина). В его геологическом строении принимают участие окисленные железистые кварциты и сланцы пятого железистого горизонта саксаганской свиты. Золоторудная зона связана с породами линейной коры выветривания, которые представлены глинисто-охристым материалом с примесью дресвы выветренных пород. Глинистая составляющая преимущественно каолинового состава с примесью гидрослюд и окислов железа. Самородное золото в коре выветривания имеет преимущественно остаточный характер, что и определяет его морфологические особенности.

В коре выветривания преобладает свободное, высоко- и среднепробне золото (проба 700–900) ярко-желтого цвета. По генетическими особенностями выделено четыре типа золота.

1. Золото, которое накапливалось за счет разрушения первичных железисто-кремнистых пород. Такое золото представлено тонкочешуйчатыми и неправильной формы плоскими зернами размером 0.05–0.2 мм (рис. 1–4). Значительно реже встречаются более крупные (до 0.4 мм) зерна комковидной и шарообразной форм.

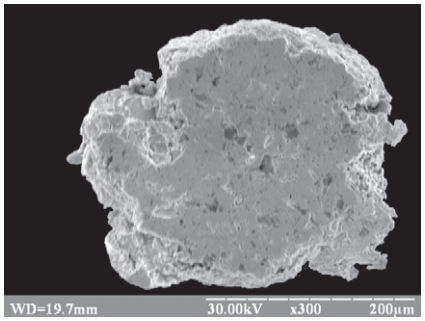


Рис. 1. Сплющенное зерно

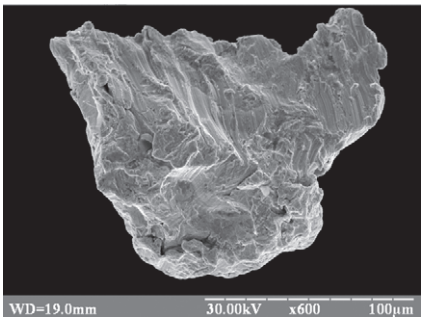


Рис. 2. Ксеноморфное зерно

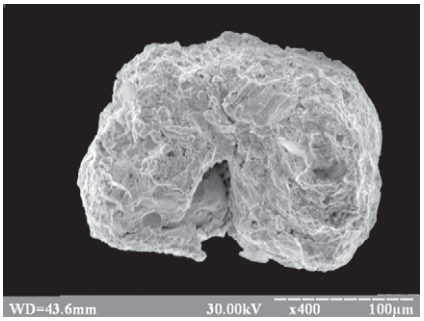


Рис. 3. Комковидное зерно

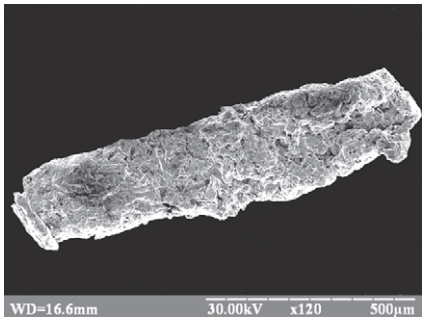


Рис. 4. Зерно сплющено-удлиненной формы

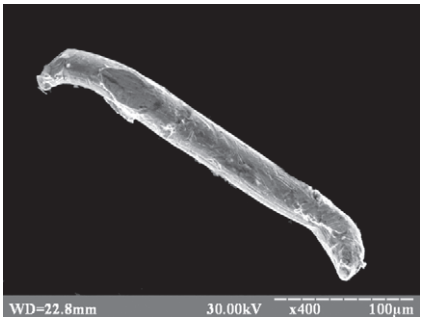


Рис. 5. Проволоковидное зерно

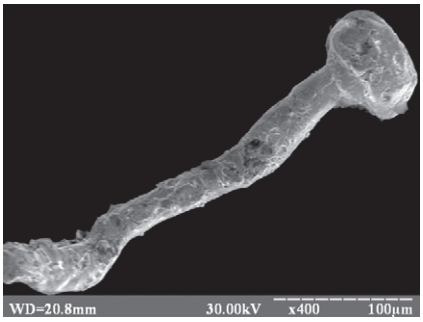


Рис. 6. Гвоздеподобное золото

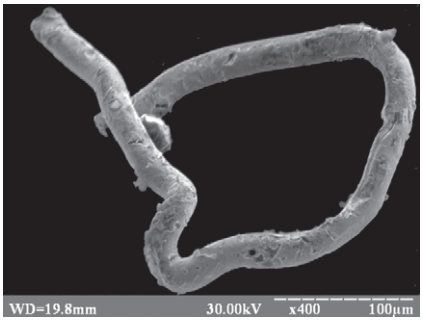


Рис. 7. Проволоковидная золотинка

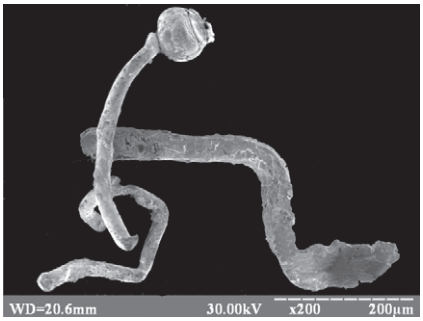


Рис. 8. Пластинчасто-удлиненные зерна и золото в виде маковой головки

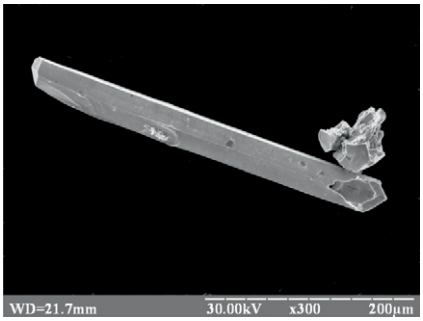


Рис. 9. Столбчатый пустотелый кристалл электрума и его обломок

2. Золото, которое накапливалось за счет разрушения карбонат-кварцевых жил. Такое золото представлено проволоко-, гвоздеподобными и неправильной формы зернами размером 0.05–1.2 мм (рис. 5–8).

3. Золото (электрум), которое образовалось непосредственно в элювии за счет циркуляции растворов, обогащенных коллоидными, или органоминеральными растворами золота и серебра. Такое золото имеет пустотелую иглоподобную, реже плоскую неправильную и столбчатую формы (рис. 9). Размер зерен до 1.0 мм.

4. Золото, которое накапливалось за счет размыва и переотложения продуктов коры выветривания. Такое золото представлено крупными, почти изометрическими, полуокатанными и удлиненными зернами, с многочисленными бороздами и неровной, мелкоямчастой поверхностью (рис. 5). Размер изометрических зерен 0.5–1.0 мм, удлиненных — 0.09–1.2 мм.

В основной зоне, исследованной по простиранию на 60 м, содержание золота колеблется от 0.1 до 39.0 г/т. Содержание золота по параллельных зонах достигает 0.76 г/т. Учитывая условия залегания, мощность и пространственно-парагенетическую связь элювия с золотоносными породами фундамента, а также содержание в нем золота, исследуемый объект может представлять собой практический интерес как самостоятельно, так и при сопутствующей разработке с железными окисленными рудами.

Типоморфные особенности рассыпного золота из аллювия левых притоков р. Черный Черемош (Украинские Карпаты)

Л. А. Фигура, М. С. Ковальчук

Институт геологических наук НАН Украины, Киев, Украина; *liuba_figura@ukr.net, kms1964@ukr.net*

Черный Череммош – речка в Українських Карпатах в пределах Верховинского района Ивано-Франковской области. Левый выток Черного Черемоша вместе с Белым Черемошем дают начало Черемошу – бассейну Дуная. Черный Черемош берет начало в районе села Беркут в пределах северо-восточного склона Чивчинских гор, которые являются составной частью Мармарошского массива Украинских Карпат. Речка имеет множество приток. Левые притоки речки Чорный Черемош практически все являются золотоносными [1, 2].

Фактический материал по морфологии и химическому составу самородного золота из аллювия левых притоков речки Чорный Черемош по-

зволил разделить самородное золото на несколько типов.

Идиоморфное золото – это преимущественно высокопробные (910 – 940) кристаллы октаэдрического, кубооктаэдрического габитуса, а также их сростки и искаженные кристаллы [1, 2]. Их размер 0.1 – 3.0 мм (преимущественно 0.25–0.5 мм). Такое золото присутствует в аллювии ручья Чемурный. Оно составляет приблизительно 7 % от всего количества рассыпного золота. Идиоморфное золото поступает в аллювый, возможно, из кварц-карбонатных и кварц-баритовых жил, связанных с мезозойским эпиметаморфическим рудогенезом в породах фундамента [2].

Второй тип — ксеноморфное золото — наиболее распространенный. Он представлен гантеле-, шаро-, комко-, сигаро-, крючковидными, таблитчастыми, пленочными и экзотическими зернами, размером 0.1–8.0 мм [1, 2]. Ксеноморфное золото составляет прблизительно 89 % от общего количества рассыпного золота. Для такого золота характерна ассиметрия форм и ассиметрия рельефа поверхности. Такое золото присутствует в аллювии ручьев Чемурный, Альбин, Добрин, Дземброня, Быстрец. Установлено низкопробное (550–600); среднепробное (600–780); и высокопробное (907–950) золото. Среди золотин этого типа встречаются зерна с отпечатками граней других минералов (руч. Добрин), зерна сохранившие рудный вид (руч. Дземброня и Быстрец), пластинки с загнутыми краями и сигаровидное золото завернутое в чешуйчатое (руч. Ильця) [2]. У большинства такого золота форма приобретенная в экзогенных условиях.

Генезис ксеноморфного золота полигенно-полихронный (поступает в аллювий из пород метаморфического комплекса, промежуточных коллекторов, минерализованых зон в породах флишевого комплекса, и вероятно неогеновых вулканитов) [2]..

Третий тип – новообразованное золото с широким диапазоном форм. Золото представлено тонкими чешуйками, пленками, высокопробными оболочками на рассыпном золоте и высокопробными прожилками в более низкопробном золоте, а также зернами неправильной амебовидной, экзотической и губчатой формы [1]. Размер золота 0.01–0.5 мм. Проба от 550 до 999. Такое золото образовалось, вероятно, в промежуточных коллекторах, четвертичном аллювии (в периоды спокойствия связанных с оледенением), в минерализованных зонах метаморфических пород фундамента [1].

Электронно-микроскопические исследования позволили установить сложное неоднородное строение золота, даже в пределах одного зерна. Поверхность зерен золота из аллювия левых притоков среднего течения речки Чорный Черемош представлена многочисленными кристаллитами преимущественно размером 0.5–0.2 мкм. Более мелкие кристаллиты выполняют пустоты между более крупными. Отдельные кристаллиты сложены несколькими субпараллельными сростками. Преобладающей формой кристаллитов является ромбододекаэдр, подчиненной – октаэдр. Поверхность большинства кристаллитов неровная, со следами травления [2].

Наличие в золоте высокопробных оболочек, структур перекристаллизации указывает на наличие периодов спокойствия (консервация в аллювии), во время которых золото извлекалось с процесса седиментогенеза. Наличие в аллювии новообразованного золота указывает на наличие золотосодержащих растворов, на миграцию золота в растворимой форме, значительных периодов консервации золота в аллювии, а также на наличие процессов вторичного золотого обогащения в областях денудации.

Литература

1. *Ковальчук М. С.* Золото з осадових комплексів Українських Карпат // Мінерал. збірник Львівськ. ун-ту, 2002. № 52. Вип. 1. С. 74 – 82.

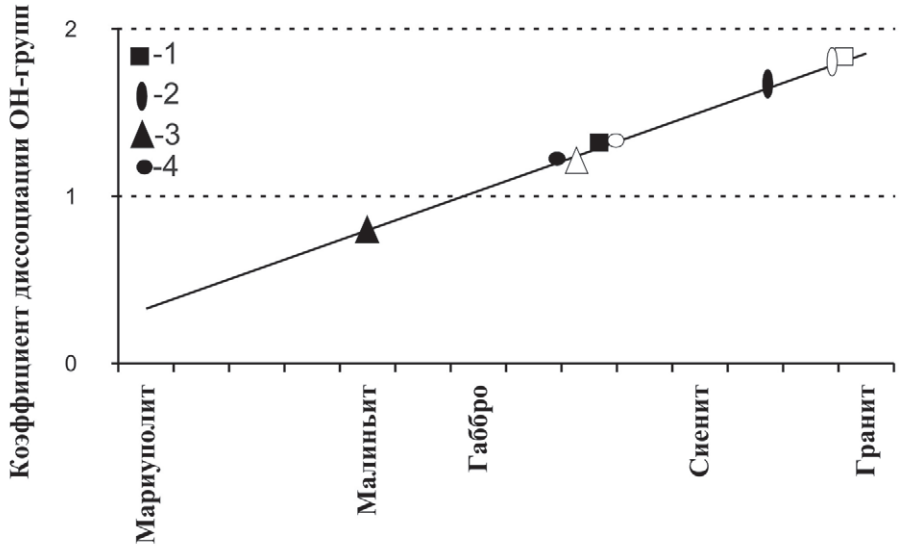
2. *Фігура Л. А.* Літологія і золотоносність четвертинних алювіальних відкладів басейну річок Чорний і Білий Черемош. Дис. канд.. геол.. наук / НАН України, ІГН. К., 2008. 173 с.

Генетикоинформационное значение летучих компонентов минералов

А. А. Кульчицкая, Д. К. Возняк

ИГМР НАН Украины, Киев, Украина; *kulchec@igmof.gov.ua*

Химический состав минералов находится в прямой зависимости от физико-химических условий геологической среды, в которых они кристаллизуются, на чем базируется создание минералогических термометров и барометров. В этом аспекте чувствительным элементом является состав летучих компонентов минералов, который закономерно реагирует на изменение параметров среды. Температура среды определяет пределы существования соединений с гидроксильной или любой другой группой, содержащей легкие летучие элементы, давление смещает температурное равновесие, а кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные свойства среды определяют тип групп с летучими



Тренд коэффициента диссоциации ОН-групп от щелочных пород к кислым и значения коэффициента для гранитов салтычанского (залитые значки) и анадольского комплексов. 1– порода в целом; 2– биотит; 3– полевые шпаты; 4– кварц

элементами. Несмотря на то, что многолетний опыт [1, 2] подтверждает существование такой зависимости, решение обратной задачи, в силу отсутствия надежной экспериментальной базы, пока что не представляется возможным. На данном этапе решение задачи ограничено сравнением состава летучих компонентов одинаковых минералов [3], пород [4], а еще лучше – одинаковых минералов из однотипных пород. При сравнении используется состав всех летучих компонентов минералов, начиная от абсорбированных в порах до адсорбированных на дефектах или занимающих структурные позиции [2].

В качестве примера успешного использования состава летучих компонентов для решения генетических вопросов, можно привести результаты изучения методом пиролизной газхроматографии гранитов с разным типом редкоземельного орудинения [4]. В Восточной части Украинского щита известны два гранитоидных комплексы – анадольский и салтычанский, породы которых обогащены акцессорными REE минералами. В гранитах анадольского комплекса доминирует монацит (фосфат REE), в гранитах салтычанского – алланит (ортит), силикат REE. Поскольку средний химический состав гранитов обоих комплексов идентичный, а фосфора в гранитах с монацитом даже несколько меньше, очевидно, что определяющим при кристаллизации акцессориев был не состав магмы. Из сравнения состава продуктов пиролиза гранитов следует, что наиболее существенно они отличаются по водонасыщению. Содержание воды, образующейся за счет гидроксилов, в салтычанском граните почти в 4 раза больше (4200 и 1100 *ppm* соответственно), что может быть следствием как более низкой изначальной температуры, так и более высокого давления в магматическом очаге. В то же время из распределения воды между температурными интервалами можно сделать вывод, что магма анадольского массива остывала быстрее, тогда как в салтычанском массиве длительно сохранялась более высокая температура, что привело к удалению из породы низкотемпературной воды. Сопоставления количества H_2 и H_2O в продуктах пиролиза, как следствия диссоциации ОН-групп, показало, что магматические расплавы гранитов отличались также по химическим свойствам. Результаты пиролиза свидетельствуют, что салтычанские граниты принадлежат к почти щелочному типу, хотя по содержанию щелочей граниты не отличаются и классифицированы как субщелочные разновидности. Это различие сохраняется для всех породообразующих минералов гранитов (см. рисунок), а особенно для полевого шпата, попадающего по рассчитанному коэффициенту диссоциации ОН-групп (отношение произведения количества H_2 и H_2O к их сумме) в поле щелочных пород. Такие же значения коэффициента получены для алланита из салтычанского гранита. Из этого следует, что по данным пиролизной газхроматографии становление гранитных массивов происходило в различных физико-химических обстановках, что при аналогичном составе магмы, привело к образованию разной REE минерализации.

Литература

1. *Кульчицька Г., Возняк Д., Остапенко С.* Закономірності вмісту та розподілу летких компонентів у мінералах // Мінералогічний журнал, 2009. Т. 31, №2. С. 48—57.

2. *Кульчицька Г.* Піролітична газова хроматографія мінералів – новий метод генетичної мінералогії // Мінералогічний збірник, 2010. №60, вип.1. С. 10—19.

3. *Бельський В. М.* и др. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської «дайки» (Приазовський мегаблок Українського щита) // Мінералогічний журнал, 2013. Т. 35, № 1. С.50—59.

4. *Кульчицька Г. О.* и др. Флюїдний режим гранітів з рідкісноземельною мінералізацією // Тезисы науч. конференции «Гранитоиды: условия формирования и рудоносность». Киев: ИГМРНАН Украины, 2013. С. 82—84.

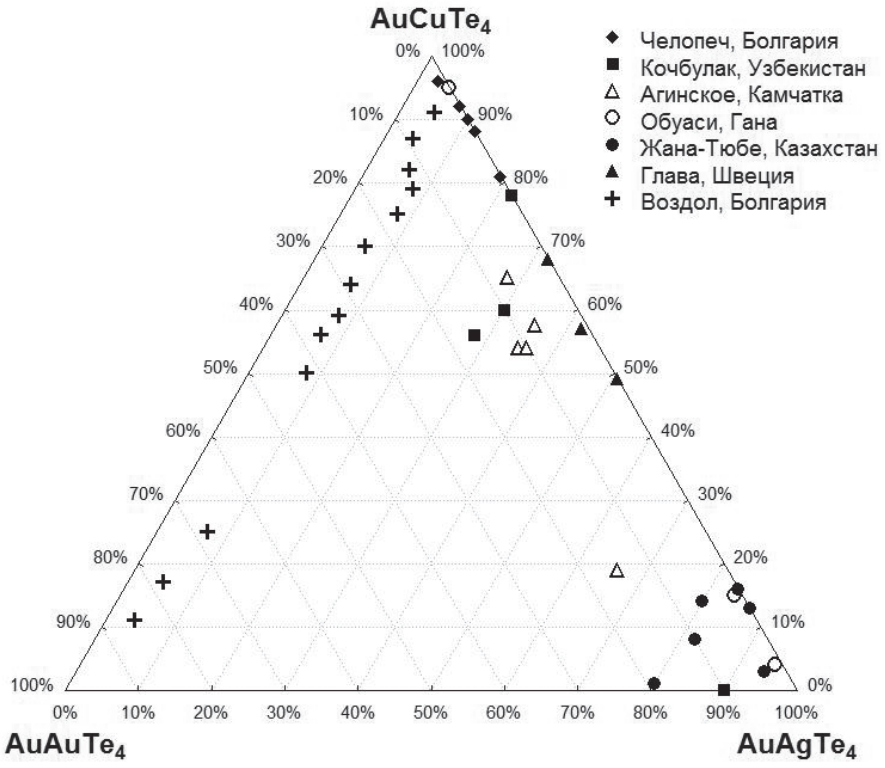
Костовит Au (Cu, Ag, Au) Te_4 и условия его образования в вулканогенных гидротермальных месторождениях золота

Э. М. Спиридонов[1]

[1]МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; *ernstspiridon@gmail.com*

Открытый в болгарском колчеданном месторождении Челопеч дителлурид Au и Cu, Георгий Терзиев назвал костовитом в честь минералога академика Ивана Костова [6]. Костовит установлен уже в 30 вулканогенных гидротермальных месторождениях золота от колчеданных до мало сульфидных – эпитермальных, обычно в ассоциации с теллуром. Лучшую сводку по находкам костовита создал Иван Бонев [4]. Модулированная структура костовита $AuCuTe_4$ близка к структуре креннерита $AuAuTe_4$ [7], близкой к сильваниту $AuAgTe_4$. Этим обусловлены вариации состава костовита от теоретического до богатого Ag [1–6] и до богатого Au (мои новые данные по месторождению Воздол, Болгария) (см. рисунок). Между Ag-костовитом и Cu-сильванитом и между Au-костовитом и Cu-креннеритом заметны разрывы по составу. Судя по ассоциациям минералов, ряд сродства металлов к теллуру: Fe, Co, Ni > Bi, Sb > Pb, Hg > Ag > Au, Cu [3 и др.]. Поэтому теллуриды Bi, Pb, Ag, Hg, Ni, Fe ассоциируют с самородным золотом и гораздо реже с теллуридами Au-Ag и Au. Теллуриды Au-Ag и Au в малых количествах развиты во многих месторождениях. Почему костовит столь редок? Потому, что во время образования теллуридов Au обычно нет реакционно-способной меди, а сродство меди к сульфидной сере значительно сильнее её сродства к теллуру.

Процесс образования костовита впервые расшифрован для руд Кочбулака [3], которые содержат срастания новообразованных костовита, теллура,



Состав костовита, Ag-костовита и Cu-сильванита по [1-6]; костовита, Au-костовита и Cu-креннерита (оригинальные данные)

голдфилдита, теллурантимонита, алтаита, теннантита, сфалерита и фаматинита с разъеденным As-тетраэдритом. Наличие теллурантимонита указывает на источник реакционно-способной Cu – тетраэдрит. Протофазы костовита Кочбулака – калаверит, креннерит, сильванит. Возможная реакция образования костовита Кочбулака: $AuAuTe_4 + 3\ PbS + 3\ Cu_{10}Zn_2AsSb_3S_{13} + 12\ Te_{p\text{-}p} \rightarrow 2\ AuCuTe_4 + Cu_{10}Cu_2Te_2Sb_2S_{13}$ (голдфилдит) + 3 PbTe (алтаит) + $2\ Sb_2Te_3$ (теллурантимонит) + $Cu_{10}Zn_2As_3SbS_{13} + 2\ Cu_3SbS_4 + 4$ ZnS (состав минералов реальный). Нередко костовит замещал сильванит, при этом сброшенное серебро фиксировалось в штютците Ag_3Te_2.

В близкого типа рудах Озерновского месторождения на Камчатке активность Te была ещё выше, замещены все As-Sb блёклые руды, развиты As-теллурантимонит и теллуриды меди, обилен селен [3]. Возможная реакция образования озерновского костовита: $AuTe_2 + PbS + 2\ Cu_{10}Zn_2AsSb_3S_{13} + 10\ Te_{p\text{-}p} + Se_{p\text{-}p} \rightarrow AuCuTe_4 + PbTe + 2\ Sb_2Te_3 + Cu_{10}Cu_2Te_2As_2S_{12}Se$ (селенистый голдфилдит) + CuTe (вулканит) + $2\ Cu_3SbS_4 + 4$ ZnS.

В рудной зоне Obuasi (Гана) костовит совместно с эндогенными гематитом и гётитом замещали сильванит [5]. Судя по минеральным ассоциациям, реакция образования костовита: $6\ AuAgTe_4 + 10$ PbS $+ 24\ CuFeS_2 + 21\ Te_{p\text{-}p} + 71\ O_2 + 0.5\ H_2O \rightarrow 6\ AuCuTe_4 + 10$ PbTe $+ 2\ Ag_3Cu_4Te_4$ (хенриит) + Cu_5Te_3 (риккардит) + $Cu_5FeS_4 + 11\ Fe_2O_3 + FeOOH + 54\ SO_2\uparrow$.

В рудах Челопеча костовит слагает срастания с теллуром и халькопиритом [6], совместно с халькопиритом замещал голдфилдит [4], который служил источником реакционно-способной Cu и части Te. Костовит возник под действием растворов с золотом. Возможная реакция образования костовита Челопеча: $2\ Cu_{10}Cu_2Te_3AsS_{13} + 2$ ZnS $+ FeS_2 + 2\ Au_{p\text{-}p} + 2\ Te_{p\text{-}p} + 6\ As_{p\text{-}p} \rightarrow 2\ AuCuTe_4 + CuFeS_2 + Cu_{10}Zn_2As_4S_{13} + 4\ Cu_3AsS_4$ (люцонит). В рудах Воздола голдфилдит замещали и костовит, и Au-костовит, и Cu-креннерит (см. рисунок).

Разнообразие процессов образования костовита – яркий пример вариативности вулканогенного гидротермального минералогенеза.

Литература

1. *Коваленкер В. А., Тронева Н. В., Кузьмина О. В.* и др. Первая находка костовита в СССР // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 1249–1252.

2. *Сахарова М. С., Лебедева Н. В., Чубаров В. М.* Первая находка на Камчатке редкого Au-Cu теллурида — костовита и Cu-сильванита // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 704–706.

3. *Спиридонов Э. М.* Условия образования As-теллурантимонита в вулканогенных гидротермальных месторождениях золота // Вестн. МГУ. Серия геол. 1994. № 4. С. 73–78.

4. *Bonev I. K., Petrunov R., Cook N. J., Ciobanu C. L.* Kostovite and its argentian varieties: deposits and mineral associations // Bull. Geol. Inst. Sofia. Ser. Geochemistry, Mineralogy and Petrology. 2005. Vol. 42. P. 1–22.

5. *Bowell, R. J., Foster R. P., Stanley C. J.* Telluride mineralization at Ashanti gold mine, Ghana // Mineral. Mag. 1990. Vol. 54. P. 617–627.

6. *Terziev G.* Kostovite, a Au-Cu telluride from Bulgaria // Amer. Mineral. 1966. Vol. 51. P. 29–36.

7. *Van Tendeloo G., Amelinks S.* High-resolution electron-microscopic study of the modulated structure of kostovite ($Cu_{1-x}Au_{1+x}Te_4$) // Acta Crystal. 1986. Vol. B 42. P. 121–130.

Перспективы использования ЭПР-спектроскопии при диагностике условий образования целестина в карстовых районах

О. Г. Столова, В. А. Гревцев, Г. Г. Сучкова

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», Казань, *olga_stolova@rambler.ru*

Карстующиеся сульфатно-карбонатные массивы пород характеризуются наличием в них мигрирующих подземных вод, являющихся рудогенерирующими растворами с богатым комплексом различных компонентов повышенных концентраций, в том числе – стронцием. При этом продуктом эволюционной самоорганизации насыщенных Sr, Ca и др. элементами водно-сульфатных растворов и их спонтанной кристаллизации при определенных геологических обстановках становится целестин $SrSO_4$ [2, 5].

Предположительно рудогенез $SrSO_4$ происходит в условиях его непрерывной и/или прерывистой кристаллизации в зависимости от степени насыщенности Sr растворов, а также – вследствие возвратно-поступательного изменения температурного режима [1] при наличие низких и, даже, отрицательных температур. Не исключены также и сезонные, переодические, вариации кислотно-щелочных параметров этих растворов, динамики их передвижения внутри массивов и агрессивности по отношению к вмещающим породам.

Что же касается рудогенерирующей деятельности подземных вод и их состава, то эта область знаний составляет свод предположительных оценок, остающихся пока на стодии незавершенных баз данных, без помощи которых весьма затруднительно реконструировать обстановку переноса стронцийсодержащих вод и кристаллизации $SrSO_4$. Именно это пока и остаётся слабо изученным звеном. Существует мнение, что подземные глубинные водные источники, объединяясь с поверхностными водотоками [2, 5], составляют общую систему подземных вод. Иногда это – сеть двигающихся в пространств потоков, водопадов, струй, грифонов и пр. источников, а иногда – стоячие воды или «колебательные системы», которые то появляются, а то – пропадают. В связи с этим ясно, что в зависимости от особенностей образующих минералы вод должна проводиться их оценка по самым разнообразным показателям. В том числе по: степени кислотности-щелочности, окислительно-восстановительному потенциалу (pH и Eh) и минерализации; газовому, солевому и ионному составу (макро- и микрокомпонентов); содержанию микробиологических и органических веществ; природным изотопам и радиоактивности; PT-параметрам; вязкости; балансу расхода воды (притоку и оттоку) и скорости перемещения. В большинстве случаев заполучить в базу данных эти показания проблематично. Поэтому-то и остается неясеным, каким образом все эти компоненты, взаимодействуя внутри вмещающей толщи пород, влияют на рудогенез целестина?

И, тем не менее, в перспективе часть неясных вопросов, можно поэтапно решить с помощью лабораторных исследований и обоснования эталонов, позволяющих отдельные звенья особенностей кристаллизации $SrSO_4$ реконструировать в значительном по объему массиве неопределенного геолого-генетического информационного поля.

Установлено [4, 7], что во многих регионах мира промышленные месторождения целестина приурочены к формациям карстово-карбонатно-галогенного ряда, в том числе в: Дагестане, Туркмении, Узбекистане, на Украине, а также в Пермской, Архангнльской, Самарскрй, и других областях России. Вероятно, поэтому можно определенным образом ограничить области оценок упомянутых ранее физико-химических параметров среды, влияющих на условия формирования и онтогению целестина, взяв за основу реально измеряемые характеристики, например, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которым изучаются дефектные центры в решетках минералов (дислокации, вакансии, микропримеси замещения и внедрения, микротрещины и др.), являющиеся своеобразным отпечатком геологических обстановок образования $SrSO_4$ и др. сульфатов.

Наши исследования ЭПР-спектров касались изучения образцов целестина и барита, отобранных на объектах из разных регионов РФ: Поволжского (Печищинский стратотип верхнеказанского подъяруса в РТ и Водинское месторождения серы с минеральными скоплениями $SrSO_4$ в Самарской обл.), а также – весьма крупного проявления этого минерала в Пинежском районе Архангельской обл., известного как «Вихтовское». Исключение составляют известковистая конкреция с барит-целестиновым ядром, из юрских отложений (Тетюшский район Татарстана) и кремниевая конкреция с ядром аналогичного состава с р. Пинеги (Архангельск. обл., обнаруженная за пределами проявления Вихтово). Помимо этого были исследованы два образца целестина (щетки кристаллов на поверхности штуфов) из серных месторождений Средней Азии в Гаурдак-Кугитанском районе и Южной Ферганы.

Как показано в работах [3, 4], в сульфатах Ca, Ba, Sr наблюдаются несколько видов парамагнитных центров (ПЦ). В спектрах ЭПР проявляются различающиеся по виду линии, обусловленные способами образования целестина и его ион-радикалов O_2^-, SO_2^-, SO_3^-, SO_4^-. Парамагнитный ион-радикала реагирует на изменения в окружающей среде, что влечет к нарушению локальной симметрии внутри его кристаллического поля и появлению дефектов. Разнообразие ПЦ и интенсивность линий спектров ЭПР прежде всего обеспечиваются естественной радиацией, что приводит сначала к выбиванию электронов из электронных оболочек атомов, которые затем, передвигаясь по кристаллу, могут быть захвачены диамагнитными «предцентрами» типа SO_2^-, SO_3^-, O_2^- и др. Всякий дефект кристаллической структуры представляет собой нарушение зарядовой электро-нейтральности (своеобразный – предцентр «precursor»). В результате образуются парамагнитные кислородные и сульфатные ион-радикалы O^-, SO_2^-, SO_3^-, SO_4^{2-}. В баритах и целестинах, как и др. безводных сульфатах, наблюдаются в основном следующие типы ПЦ:

1. SO_3^- – пирамидальный радикал, представляющий собой тетраэдр SO_4^{2-} с вакансией одного из кислородов, «захватившей» электрон, распределенный по всему ради-калу SO_3^-. В [3, 4] рассматриваются два типа радикалов SO_3^-(I) и SO_3^-(II) отличающихся симметрией, связанной с вакансией разных атомов кислорода в тетраэдре SO_4^{2-};

2. SO_4^{2-} – дырочный радикал ($SO_4^{2-} + e^+$). В зависимости от искажения тетраэдра SO_4^{2-} выделяют две разновидности SO_4^{2-} с различными схемами молекулярных орбиталей: а) SO_4^{2-} (II) в кубическом тетраэдре, наблюдающийся при температуре жидкого азота; б) SO_4^- (I) в тригонально искаженном (C3υ) или в ромбически искаженном (C2υ) тетраэдре, наблюдается в естественных образцах при комнатной температуре;

3. SO_2^- – образуется в SO_4^{2-}-тетраэдре за счет двух вакансий O_2^-, «захвативших» электрон;

4. O_2^- – дырочный центр, обусловленный «дыркой» на последней заполненной молекулярной орбитали пирамидального иона SO_m^{n-}, состоящей в основном из π — несвязывающих орбиталей кислорода, что позволяет рассматривать центр как O_2^- , а не как радикал SO_m^{n-}. Два типа центров O_2^-(I) и O_2^-(II) отличаются друг от друга позицией и способом зарядовой компенсации.

Во всех исследованных целестинах обычно наиболее интенсивно проявляются линии от «сульфатных» ПЦ типа SO_3^-(I) в области значений фактора спектроскопического расщепления g = 2,0039 – 2,0037. Наличие «кислородных» ПЦ O_2^- двух типов первого O_2^-(I) с g = 2,0090 и 2,0166 и и второго O_2^-(II) с g = 2,0070 и 2,0195, характерного для голубых и синих целестинов. Так, в окрашенных целестинах Вихтово (Архан. обл.) интенсивность линий от этих ПЦ может превышать таковую от SO_3^- в два раза, тогда как в прозрачных целестинах этого же проявления интенсивность «кислородных» ПЦ существенно меньше. Различия в спектроскопических параметрах (значения g-фактора, интенсивность и форма линий) позволяют выявлять тонкие кристаллохимические особенности, используемые в генетическом анализе минералообразования, и идентифицировать минеральный вид сульфатов (целестин, барит и их смеси). Несмотря на разнообразие наблюдаемых центров, мы остановили свой выбор на двух типах ПЦ: O_2^{--} и SO_3^-.

В таблице и на рис. 1 показано, насколько значительно могут отличаться исследуемые пробы по содержанию в них дефектных центров кристаллической структуры.

Соотношения распределения ПЦ SO_3^- и O_2^{--} в синих и голубых кристаллах целестина образует совокупность I, прозрачных – II, а в III-ей совокупности обособились три, неидентичных первым двум совокупностям, образца из конкреций в разном количестве содержащих барит. По предварительным данным в этих трёх совокупностях намечается определённая тенденция изменения характеристик ПЦ для прозрачных целестинов в пределах: SO_3^- – 17÷157 и O_2^{--} – 9÷19 и для сине-голубых: SO_3^- – 38÷76 и O_2^{--} – 45÷174. При этом различны значения и SO_3^- / O_2^{--} – 0.4÷1.1 (для I-ой) и 0.7÷14.7 (для II-ой совокупности).

Характеристики ПЦ SO_3^-, O_2^- и их отношения в целестинах и барите

Шифр обр.	Место отбора	Цвет	Относит.ед.		$\frac{SO_3^-}{O_2^{--}}$
			SO_3^-	O_2^{--}	
1	Вихтовское проявление, Архан-гел. обл.	гол.	68	153	0.4
2		гол.	52	45	1.1
4		гол.	56	98	0.6
1а		син.	76	174	0.7
1б		син.	55	65	0.9
2б		пр.	139	9	14.7
2а		пр.	84	16	5.2
16	Водинское м-ние	гол.	38	45	0.8
16а		пр.	157	19	8.3
3	Печищи	пр.	51	17	3.0
5	р.Пинега	пр.	114	45	2.5
6	Фергана.	пр.	17	10	0.7
7	Гаурдак	пр.	104	63	1.6
8	кон-я, РТ	кор.	110	30	3.7

Примечания: гол. – голубой, син. – синий, пр.– прозрачный, кор.– коричневый; м-ние – месторождение; кон-я – конкреция с $BaSO_4$.

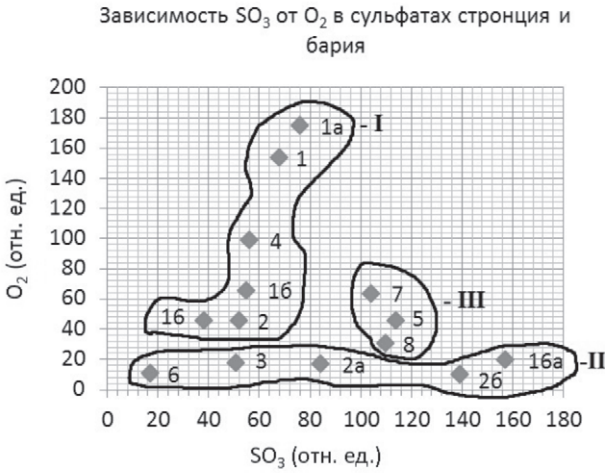


Рис. 1. Распределение парамагнитных центров SO_3^-, O_2^{--} (отн. ед.) целестинов в различных объектах РФ и СНГ (их перечень, цвет и шифр приведены в табл. 1) и образец барита (8) из ядра конкреции (обнаруженной в юрских отложениях Тетюшского р-на РТ)

На рис. 2 изображены наиболее интересные ЭПР- спектры некоторых изученных нами целестинов. Наблюдается различие в количестве их ПЦ в

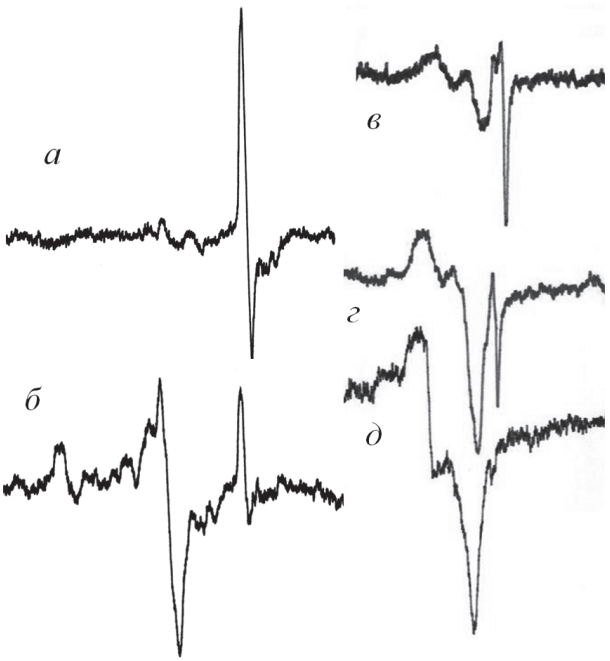


Рис. 2. Спектры ЭПР от кислородных и сульфатных ион-радикалов некоторых целестинов из разных обьектов: а) обр. 16 а, б) обр. 4, в) обр. 5, г) обр. 3, д) обр. 6 (см. таблицу)

спектрах обр. 16 а и обр. 4 (кристаллических целестинов различной окраски: прозрачного и голубого). Не чётким спектром ЭПР представлен прозрачный образец, отобранный из стратотипа Печищи, РТ (обр. 3) в виде корочек, состоящих из кристалликов целестина и покрывающих полости каверн и выпуклости выщелоченных известковистых пород, а также – из кремниевой конкреции с барит-целениновым ядром, найденной на берегу р.Пинега, Архангельской обл. (обр. 5), и щёток мелкокристаллического прозрачного целестина на известняке с одного месторождения серы Южной Ферганы (обр. 6).

Отдавая предпочтение традиции преемственности в сфере научных исследований, хотелось бы отметить важную роль акад. Николая Павловича Юшкина в изучении самых разных минералов, а в их числе – целестина и др. безводных сульфатов, с которых он более полувека назад [5] начал свою профессиональную деятельность на Шорсуйском серном месторождении и обозначил главные вехи теоретических и практических подходов в области генетики и анатомии кристаллов.

Собственно, благодаря его глубоко проработанной и аргументированной концепции о микроблочном росте кристаллов в природных гетерогенных растворах, во втором тысячелетии появились его фундаментальные работы с обозначенным актуальным направлением исследований в области ультра- и микродисперсного состояния минерального вещества на наноуровне [6]. Можно сказать, что с его подачи и мы пытаемся реализовать значимые напутствия этого крупнейшего учёного современности. На поприще ЭПР-спектроскопии, как нам представляется, наметились определённые перспективы изучения онтогении целестина и других нерудных минералов, что обнадёживает.

Литература

1. Гипогенный карст Предгорного Крыма и его геоморфологическая роль. /Авт.: А. Б. Климчук, Е. И. Тимохина, Г. Н. Амеличев и др. Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. 204 с.

2. Особенности образования скоплений целестина в пермскую эпоху: карст и стронциевые воды (Авт.: О. Г. Столова и др.)//Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. ст. Перм. гос. исслед. ун-та. Пермь, 2012. Вып. 15. С. 115–121.

3. *Столова О. Г., Гревцев В. А., Сучкова Г. Г.* Кристаллохимические особенности целестина в осадочных толщах перми, определяемые методом ЭПР-спектроскопии. (Тез. докл. VII Всерос. литолог. совещ. «Осадочные бассейны, седиментационные и пост-седиментационные процессы в геологич. истории»). Новосибирск, 2013. С. 157–162.

4. *Хасанов Р. А., Винокуров В. М.* ЭПР дефектных центров в естественных монокристаллах некоторых сульфатов. //Сб. «Физические свойства минералов и горных пород». Казань: Изд-во Казанск. ГУ, 1976. С. 70–81.

5. *Юшкин Н. П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. – Л.: Наука, 1968. С. 121–135.

6. *Юшкин Н. П.* Ультра- и микродисперсное состояния минерального вещества и проблемы наноминералогии / Наноминералогия. СПб.: Наука, 2005. С. 10–60.

Образование кобальтоносных марганцевых микрокорок в результате флюидной углеродистой деструкции силикатного вещества

С. О. Максимов, П. П. Сафронов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН; *hangar7@mail.ru*

Проблема источника рудного вещества является наиболее дискуссионной в вопросах океанического рудогенеза. Поэтому представляет интерес установленное массовое формирование рудных конденсатных микрообразований богатых Ni, Co, Mn, Pb, Ce в результате флюидной деструкции пород при вулканических процессах. Для базальтовых лав, сохраняющих длительное время текучее состояние, характерна газовая пузырчатость всегда отражающая заключительный акт взаимодействия эвакуированных объёмов газа с отвердевающей силикатной матрицей, приобретающей физические свойства вязко текучего тела или даже твёрдого вещества. При компрессии и охлаждении, с ростом химической агрессивности флюид вступает во взаимодействие с силикатным веществом, обусловливая его механическую деформацию и экстракцию породообразующих, в том числе рудных элементов. На участках размерами в первые миллиметры, иногда в первые сантиметры создаётся полость или серия пор и каналов, на стенках которых отлагаются силикатные микрофазы (слюды, амфиболы, санидины) неравновесные с веществом, вмещающего оливинового базальта. Их тонкопластинчатые, игольчатые, трубчатые формы отражают скоростной рост при проявлении газотранспортного и газоконденсатного механизмов. С дальнейшим

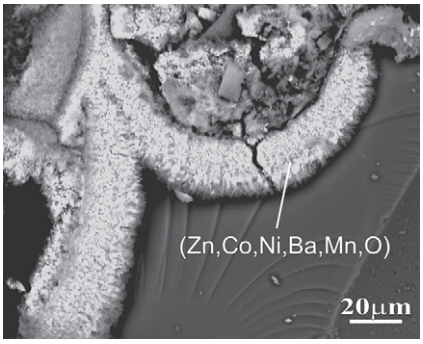


Рис. 1

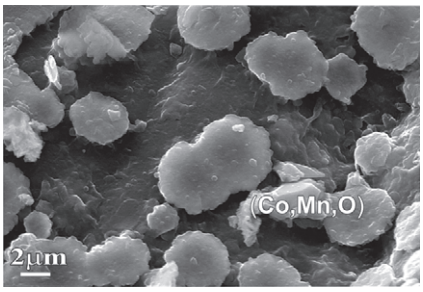


Рис. 2

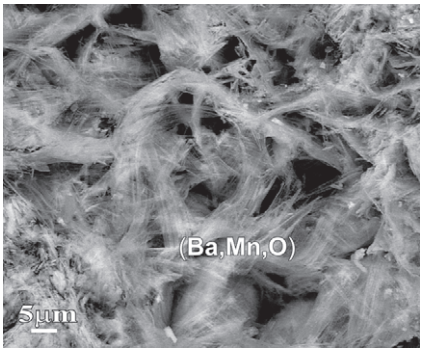


Рис. 3

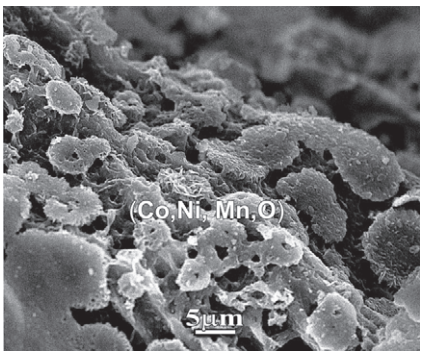


Рис. 4

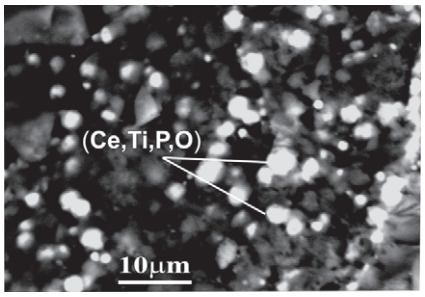


Рис. 5

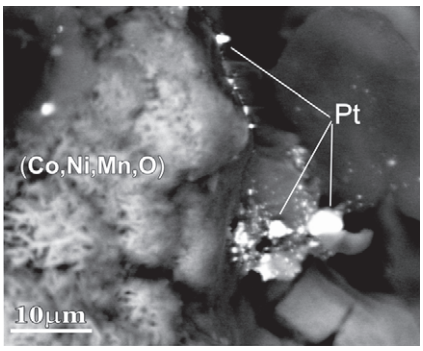


Рис. 6

охлаждением стенки пор и поверхность минералов инкрустируются кристаллами шабазита, филлипсита и пульверизируются алюмосиликатным гидрогелем, происходит осаждение сидеритового конденсата. Наконец, на заключительной стадии, в низкотемпературных условиях отлагается коллоидный железо-марганцевый оксидный конденсат с высокой концентрацией: Co, Ni, Ba, Pb, V, Ce — типовых элементов океанического рудогенеза. С помощью аналитической электронной микроскопии изучена уникальная морфология и определён состав рудных и алюмосиликатных новообразований — продуктов существенно углеродистой флюидной деструкции силикатных пород в высокоокислительных условиях. На поверхности минералов и частиц вулканического стекла происходит зарождение пучков рудных нановолокон, обычно голландитового состава (Ba- Mn гидрооксидов). По мере конденсации, рудный нановойлок уплотняется, заполняет пустотное пространство, приобретает форму компактного слоя (рис. 1). Рудные микрокорки образуются и при слиянии тончайших (десяток нанометров) округлых пластинок рудно-оксидных коллоидных конденсатов, образующих слой за слоем изометричные выделения размером 2–3 мкм (рис. 2), в свою очередь, группирующиеся в слои мощностью до первых миллиметров. Для всех рудных новообразований характерны нано-микроразмерные спутанно-волокнистые, микролитовые, тонкопластинчатые, ажурные агрегаты (рис. 3, 4), что определяет их высокую каталитическую активность и сорбционную ёмкость. Рудные конденсаты слагаются обычно высокобариевыми Fe-Mn гидрооксидами и обогащены кобальтом, никелем (до 6–9 вес. %), а также цинком, медью, ванадием, иногда содержат ураганные концентрации свинца и церия (до 20–30 вес. %). В рудном веществе проявлены эмульсионные структуры из нано-микро сфероидов фосфата и титаната церия (рис. 5), а также Ba-Mn оксидов. При флюидной углеродистой деструкции базальтов образуются никель-марганцевые гидроксидные сегрегации с эмульсионными конденсатными выделениями (50 нм–5мкм) железистой платины (рис. 6). Исключительная выдержанность и фрактальность сложнейшей морфологии рудных нано-микрообразований, но только близкого элементного состава, вероятно, отражает регулирующий механизм (своеобразное информационное поле), управляющее структуризацией центров нуклеации этой не живой материи. Все изученные рудные микрообразования относятся к высокодисперсным системам начальной наноразмерной области, обладающим высокой энергией и стремящимся к агрегированию и самоорганизации, образованию регулярных структур (Летников, 1992). Признаки самоорганизации вещества фиксируются, начиная с центров зарождения размерностью ≤ 20 нм. Выше этой области уже отчётливо проявляется регулярность структур. Аномальная обогащённость микрокорок, микросегрегаций примесными редкими металлами по сравнению с их океаническими аналогами, определяется, в том числе и размерным фактором.

Установлено, что в результате флюидной (углеродистой) деструкции практически любых силикатных пород происходит массовое формирование марганцево-гидрооксидных конденсатных нано-микрообразований, обогащённых Co, Ni, Pb, Ce, Pt, являющихся, вероятно, прямым источником рудного вещества и при океаническом рудогенезе.

Гипергенная марганцевая минерализация в амазонитовых пегматитах Ильменских гор

М. А. Рассомахин
Ильменский Государственный заповедник УрО РАН, Миасс; *Miha_Rassomahin@mail.ru*

Введение. Ильменогорский комплекс сложен различными по составу метаморфическими породами. В его пределах развиты плутонические породы от ультраосновных до кислых и щелочных (метагипербазиты, гранитоиды, миаскиты и др.). Наибольший научный интерес связан с пегматитовыми жилами (гранитными (амазонитовыми), сиенитовыми, миаскитовыми), содержащими самоцветы, минералы РЗЭ. Гипергенная марганцевая минерализация в пегматитах отмечалась многими исследователями как «дендриты марганца» и «порошковатые массы черного цвета [1], но исследований данных образований не проводилось.

Методики исследования. Аналитические исследования проводились в центре коллективного пользования Института Минералогии УрО РАН, г. Миасс. Минералы диагностированы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (автоматизированный ДРОН-2, Fe-Kα излучение, аналитик Е. Д. Зенович). Химический состав и внутреннее строение исследовались при помощи электронного микроскопа с энерго-дисперсионным анализатором Vega-3 Tescan (аналитик И. А. Блинов).

Объекты исследования и их минералогическая характеристика. Были изучены образцы с марганцевой минерализацией из амазонитовых пегматитов копей № 411 и № 63.

Копь № 411 находится в центральной части Ильменского заповедника**.** Жила мощностью до 6 метров залегает в амфиболитах. Марганцевые гидроксиды развиты по трещинам пегматита в виде пленок и дендритовидных агрегатов, а так же покрывают друзовые агрегаты берилла. Агрегаты гидроксидов марганца имеют цвет темно-бурый до черного и матовый блеск. В разрезе почки представляют собой пористый агрегат радиально-лучистого строения, сложенный пластинчатыми кристаллами до 100 мкм в длину.

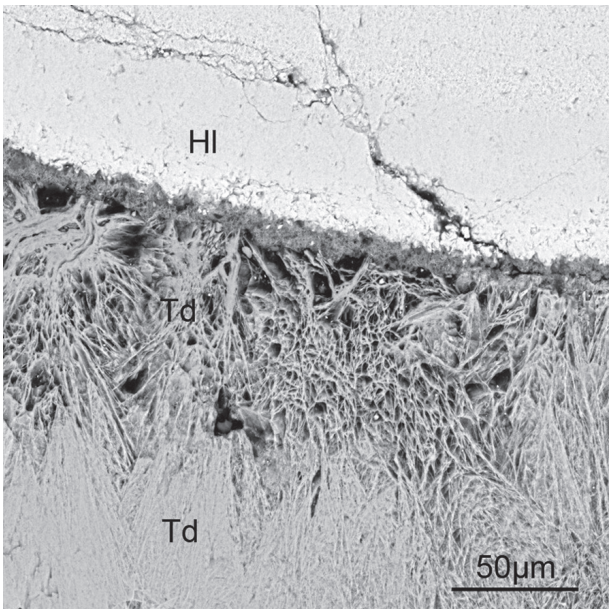
Картина рентгеновской дифракции близка эталонному спектру тодорокита (линии 9.68, 4.82, 2.41, Е (JCPDS 18-1411). Но по данным микрозондового исследования содержание бария превосходит содержания других катионов, что характерно для романешита, имеющего иную структуру. Данное несоответствие требует дальнейшего изучения. Центральные части сферолитов более крупнозернисты. Содержание бария снижается от центра к периферии (таблица).

Копь № 63 находится в южной части заповедника, заложена на жиле амазонитового пегматита мощностью до 2.5 метров, залегающей в тонкополосчатых гранито-гнейсах и амфиболитах. Характерной особенностью минералогии жилы является большое количество гельвина с содержанием марганца до 35 мас. % [2]. Корки гидроксидов марганца развиты по трещинам в графическом пегматите. Имеют буровато-черный цвет, полуметаллический блеск. Внутреннее строение корок ритмично-зональное, параллельно-шестоватое и сферолитовое. В разрезе ритмы плотного скрытокристаллического строения, сменяются ритмами рыхлых агрегатов пластинчатых кристаллов (см. рисунок). Плотная фаза представлена голландитом с содержанием бария свыше 5 мас.%, а пористый сноповидный агре-

Химический состав гидроксидов марганца, мас. %

Элемент	411-1	411-2	63-1	63-2
O	35.26	37.61	35.27	39.83
Na	–	–	0.09	0.53
Mg	0.25	0.57	0.40	1.49
K	0.33	0.33	0.64	1.37
Ca	0.50	0.70	0.51	0.68
Mn	49.15	48.33	47.76	49.33
Ba	11.02	8.30	9.71	3.07
Сумма	96.51	95.84	94.38	96.3

Примечание. 411-1. 411-2 – тодорокит. копь 411; 63-1 – голландит. копь 63 ; 63-2 – тодорокит. копь 63



Тодорокит (Td) на голландите (Hl). Копь № 63

гат – тодорокитом с содержанием бария от 3 до 5 мас % (таблица).

Дифрактограмма агрегата соответствует смеси тодорокита (линии 9.65, 4.78, 2.394 Å, JCPDS 18-1411) и минерала группы криптомелана (линии 6.98, 4.85, 3.19, 2.4, 2.16 Å, база Минкрист, запись №1089), что соответствует данным определения состава.

Выводы. В амазонитовых пегматитах Ильменских гор установлены 3 гипергенных минерала марганца: тодорокит, голландит, а также требующий уточнения диагностики минерал, структурно сходный с тодорокитом. В коре выветривания амазонитовых пегматитов происходит накопление марганца и бария при выносе железа. Источником поступления марганца, кальция, натрия и калия, вероятно, являются разрушающиеся в коре выветривания минералы пегматитов (гранаты, гельвин, слюды) и вмещающих пород (слюды, пироксены), источником бария — полевые шпаты.

Литература

1. Минералы Ильменского заповедника / Под ред. А. Н. Заварицкого. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 659 с.

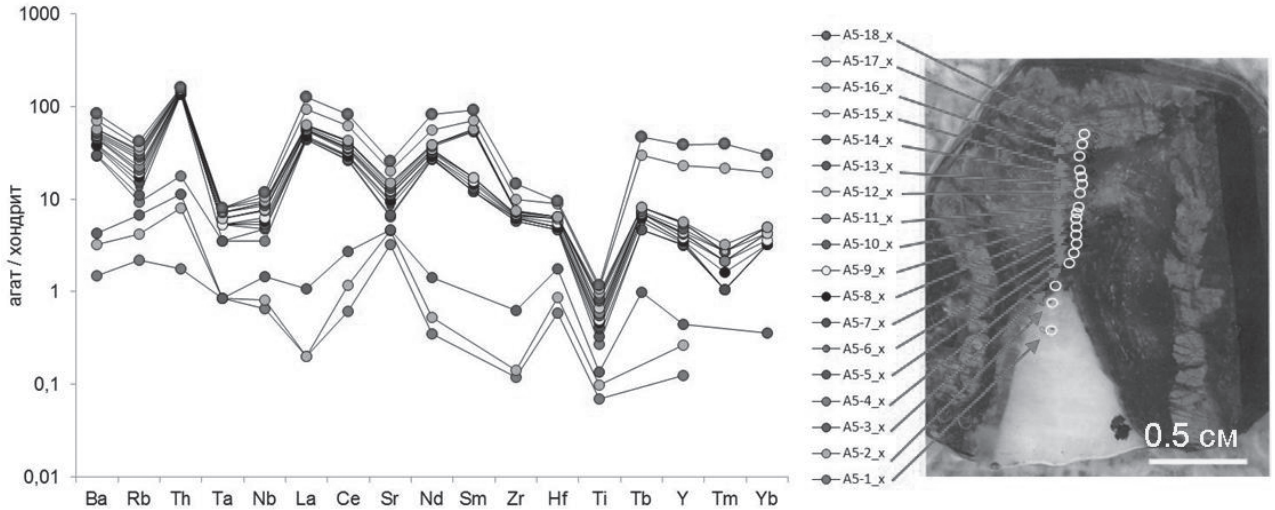
2. *Березин Б. А.* Отчет по теме: «Описание копей Ильменского заповедника». Миасс, 1938. 240 с.

Распределение элементов примесей в концентрически-зональных агатах по данным LA-ICP-MS анализа

Е. Н. Светова, С. А. Светов

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск; *ensvetova@igkrc.ru*

Изучение ритмично полосчатых минеральных образований представляет особый интерес для выяснения условий миграции химических элементов и отложения минерального вещества в различных природных системах.В настоящей работе проведен анализ распределения редких и рассеянных элементов в отдельных слоях концентрически-зональных агатов из подушечных лав суйсарского комплекса пикробазальтов, сведения о которых приведены в предыдущей статье настоящего сборника [1].Исследования выполненыметодом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием технологии лазерного пробоотбора (LA-ICP-MS).Данная методикапозволяет проводить прямое определениемикроэлементного состава твердофазных объектов с локальностью измерения до 10–20 мкм. Из небольших халцедоновых агатовых секреций (d~4 см) с облекающей текстурой, подчеркнутой пигментацией хлоритом и окислами железа, были вырезаныплоскопараллельные пластинки,в которыхпо профилю от края секреции к центрупослойно определялся элементный состав (см. рисунок). Измерения проведены на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2 (Terhmoscientific) с приставкой для лазерной абляции LA-UP-266 MACRO (лазер Nd:YAG, 266 нм). Размер пятна абляции в эксперименте составлял 40×120 мкм. Количественный анализ содержания элементов осуществлялся по внешней калибровке с использованием стандарта NIST 612. В ходе анализа выполнено оп-



Хондрит-нормализованные [2] концентрации редкихэлементов в агатовой секреции

ределение Li, Be, Mg, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Au, Pb, Bi, Th, U,РЗЭ.

Известно, что источником кремнезема при формировании агатов в эффузивахявлялись поздние гидротермальные пересыщенные кремнеземом растворы, циркулирующие по трещинам и газовым каналам в лавах на завершающих этапах вулканической активности. Отложение кремнистого вещества на стенках газовых полостей и трещин имело дискретный характер, что, по мнению многих исследователей,привело кформированию ритмичных параллельно-полосчатых и концентрических структур.

Профильное геохимического микроопробование агатов из суйсарских вулканитов показало, что наличие контрастных границ (слоев) внутри агатовых образований маркируется не только изменением состава примесных минеральных фаз, их морфологией, но и различнымиконцентрациями рассеянных микроэлементов (см. рисунок).

Для большинства элементов отмечается высокая степень обогащения первично-сформированных прослоев по отношению к наиболее поздним центральным частям агатовых секреций, в частности, для легких РЗЭ она достигает 100-кратного уровня. Такая тенденция может быть результатом химическойреакциипервых порций гидротермального раствора с базальтовым субстратом, что привело к формированию в контактных зонах слоистых участков, имеющих максимальные содержания флюид-мобильных элементов (Li, Be) и химических фаз вынесенных из породы -Mg, Ti, V, Mn, Zn, а также максимальногосодержание РЗЭ (с менее фракционированным спектром тяжелых РЗЭ). Последующие порции флюида осаждали гетерогенные по составу слои кремнезема,в меньшей степени обогащенные Mg, Mn, Fe, Ti, крупноионнымилитофильными элементами (Rb, K, Ba, Sr, Pb) и легкими РЗЭ, что,вероятно, связано с изменением химизма питающего раствора, в котором наблюдался эффект «химического истощения» по мере длительности циркуляции. На завершающей стадии агатообразования формировались кварцевые ядра, наиболее стерильные в отношении рассеянных элементов примесей, что отражает процесс самоочищения матрицы кремнезема в ходе кристаллизации.Однако для ряда элементов, таких как K, Cr, Ni, Y, Hf, Ta, Thвыявлена стабильность их содержания по всему профилю.

Литература

1. *Светова Е. Н.* Агатовая минерализация нижнепротерозойского суйсарского вулканического комплекса (Карелия, Пиньгуба Онежского озера) // Материалы минералогического семинара Проблемы и перспективы современной минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2014.

2. *Sun S. S., McDonough W. F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Saunders A.D., Norry M.J. (eds), Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. No. 42. P. 313–345.

Особенности локализации аутигенных минералов в венде на юго- и северо-западной окраинах Восточно-Европейской платформы

Т. М. Сокур

Институт геологических наук НАН Украины, Киев, Украина; *Sokur.1966@mail.ru*

Интерес к аутигенным минералам всегда вызывал и вызывает научный интерес с позиции индикаторных показателей условий породообразования в своем бассейне седиментации.

Формирование осадочных пород представляет собой весьма длительный и сложный процесс, где ведущее положение занимает тектоника и, в частности, режим колебательных движений земной коры, а так же химический состав пород, климат, рельеф местности, гидродинамика и окислительно-востановительные условия, минерализация вод и другие факторы литогенеза, т. е. определенный набор условий тесно сочетается с формированием конкретных породных ассоциаций и их количественном взаимоотношений, которые являются предметом исследования данной статьи. Объектом рассмотрена минералогическая область [4] в границах юго-западной и северо-западной окраин Восточно-Европейской платформы в поздневендское время.

Разрез верхнего венда представлен на юго- и северо-западой окраинах Восточно-Европейской платформы исключительно терригенными образованиями, где главной особенностью строения разреза является неоднократное чередование песчаников, алевролитов и глин. В зависимости от формационного характера отложений в них развиваются и специфические процессы аутигенного минералообразования.

Пиррусом Э. А. в котлинском горизонте разреза северо-западной части Восточно-Европейской платформы описан аутигенный шамозит, «...который возник, вероятно, путем преобразования исход-

ного каолинитового вещества.» [2]. Пиррус Э. А. считал, что шамозит формировался в тех участках Балтийской синеклизы, где не было условий для диагенетического образования сидерита. Это зона резкой замены глинистых алевролитов на более отсортированные алевролиты, где железоносная минерализация могла протекать только в очень ограниченных следовых количествах. Также шамозит встречен вместе с сидеритом и оолитами железа, что может свидетельствовать о резко закисных условиях и, по всей вероятности, до образования оолитовых прослоев в конкретных разрезах. Данный механизм образования шамозита Пиррус Э. А. охарактеризовал как наложенный диагенез. Позже Юдовичем Я. Э. данному явлению было дано определение – трансгрессивный эпигенез [3].

Анализ диагенетических минералов на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы выявил шамозит горизонтом ниже (редкинский), в полимиктовых песчаниках бронницких слоев могилев-подольской серии. В слоях распространен железистый цемент, развиты мелкие (тысячные, реже сотые доли миллиметра) зеленовато-бурые округлые выделения и иголчастые образования шамозита, которые образовались при окремнении кислого вулканического стекла [1].

В котлинском горизонте (каниловская серия) на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы встречен диккит на тех же уровнях, что и шамозит в северо-западной части бассейна. Проявления диккита наблюдаются вместе с сульфидной минерализацией.

В аргиллитах калюсских слоев (верхи могилев-подольской серии) достаточно широко развита галлуазитизация и карбонатные образования со структурой «конус в конус».

Аргиллит галлуазитового состава установлен В. П. Курочкой в средней части фосфоритоносного горизонта верхнего венда на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы. Детально была исследована фракция <0.001 мм. Химический состав галлуазита (в %) SiO_2 – 44.24; TiO_2 – 0.20; Al_2O_3 – 38.67; Fe_2O_3 – 2.23; MgO – 0.21; CaO – 0.67; FeO, MnO, NaO, K_2O, H_2O – не определялись. Показатели преломления ориентированных образцов 1.555–1.559 [1].

Сравнение минералогического материала (подкласс слоистых силикатов: шамозит — группа хлорита; галлуазит, диккит — группа каолинита) северо-западной части Восточно-Европейской платформы с особенностями одновозрастного осадконакопления на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы позволило сделать вывод, что несмотря на единый бассейн осадконакопления наблюдается некоторые различия в минералообразовании и степени диагенетического преобразования вещества, что явно подчеркивает региональную природу явления которая во многом зависит от специфики местных областей сноса.

Литература

1. *Лазаренко Є. К., Сребродольський Б. І.* Мінералогія Поділля. Львів. 1969. С. 347.

2. *Пиррус Э. А.* Основные процессы аутигенного минералообразования в терригенных отложениях венда и кембрия Северной Прибалтики // Аутигенные минералы терригенных отложений Прибалтики. Таллин: Ин-т геол. АН ЭССР, 1981. С. 5–21.

3. *Юдович Я. Э.* Размышления об инфильтрационном эпигенезе. Изв. Томского политехнического университета. № 1. Т. 312. 2008.

4. *Юшкин Н. П.* Топоминералогия. М.: Недра. 1982. С. 288.

Генезис гераклитов по результатам изучения в них интерметаллидов, самородных металлов и метеоритного вещества

В. И. Лысенко[1], В. А. Цельмович[2]

[1]Филиал МГУ им М.В. Ломоносова, Севастополь

[2]Геофизическая обсерватория «Борок» — филиал ИФЗ им О. Ю. Шмита РАН

Процессам холодной дегазации углеводородов в морях, океанах и на озере Байкал посвящено большое количество научных статей. Во многих случаях рядом со струйными выделениями газовых флюидов на дне находятся поля газогидратов и «оазисы жизни», а также карбонатные постройки. На значительных глубинах в полной темноте, часто в анаэробной среде, происходит переработка метана хемогенными организмами в органическое вещество. Для создания органического вещества метанотрофным микроорганизмам требуется энергия, которую они получают за счет окисления углерода метана. Углекислый газ микробного окисления является одним из компонентов строительства современных карбонатных построек. В разных физико-географических условиях встречаются постройки разной

Рис. 1

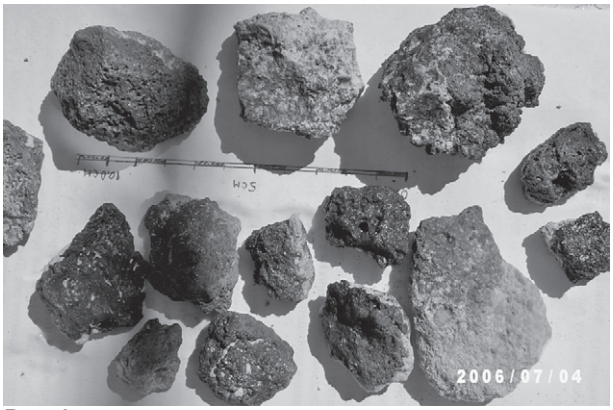


Рис. 2

морфологии, но главными факторами их образования являются постоянная подпитка углеводородных флюидов из недр и наличие сообществ метанотрофных архей. Наблюдаются следующие разнообразные связи между дегазацией, карбонатизацией и наличием жизни. Большая часть участков струйного выделения газов на шельфе и континентальном склоне характеризуется наличием бактериальных матов и процессов карбонатизации. Известны точки дегазации, где отсутствует жизнь и карбонатные постройки, что связано с их молодым возрастом. Встречаются участки дна, где есть карбонатные постройки, но нет бактериальных матов из-за прекращения выделения газов. Обычно участки дегазации приурочены к тектоническим зонам с активным сейсмическим режимом. Здесь в большом количестве встречаются разрушенные хрупкие карбонатные постройки. Этот обломочный материал из-за повышенной твердости и прочности хорошо сохраняется в осадочной толще, указывая на центры углеводородной дегазации в недалеком прошлом. Именно такой материал из карбонатно-терригенной толщи неогена получил название «гераклиты».

Гераклиты — это обломочный материал разрушения «аутигенных» карбонатных построек, связанных с палеодегазацией в неогене. Они, как, и современные «аутигенные» карбонатные постройки, характеризуются своеобразной цветовой окраской, минералогией, структурой, текстурой, морфологией, геохимией, особыми условиями нахождения в геологическом разрезе, присутствием скелетных останков микроорганизмов, высокой микро и макропористостью, пропиткой нефтепродуктами и высокой газонасыщенностью.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что гереклиты состоят из кальцита (85–95 %), доломита (1–10 %), кварца (3–10 %) и трудноопределяемой микрокристаллической части (3–5 %). При детальном изучении стало известно, что кальцит и доломит характеризуются значительной примесью железа, марганца, бария и стронция. Возможно, кальцит и магний позаимствованы из морской воды, а остальные элементы являются индикаторами дыхания недр. Доказано, что карбонаты гераклитов имеют полигенное образование. Большая часть их образования связано с деятельностью метанотрофных архей по переработке метана. Другая — является продуктом дыхания углекислого газа из недр, а остаток представлен кальцитом обломочного материала фауны.

Для изучения в гераклитах некарбонатной микрокристаллической фракции, образцы черного, серого и коричневатого цветов были растворены в уксусной и азотной кислотах. Кроме нерастворимого остатка, на поверхности раствора находилась эмульсионная пленка нефтепродуктов мощностью 1.5–2 см. Нефтепродукты имеют плотность больше единицы и представлены предположительно высокомолекулярными смолами и асфальтенами. Нерастворимый осадок имел цвет исходной породы и после просушки был изучен при помощи сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega II» с приставкой для ЭДС «Drycool». Образцы анализировались дважды: сначала фракция, выделенная после растворения в кислотах, а затем из этой же фракции при помощи неодимового магнита были выделены магнитные частицы и самородные металлы.

В состав проб входил терригенный материал поверхностных экзогенных процессов и минералы глубинных углеводородных флюидов, содержание которых составляет меньше процента от общего объёма. Терригенный материал представлен минералами глинистой группы, амфиболами, пироксенами, полевым шпатом, плагиоклазами и кварцем.

В нерастворимом осадке проб встречались единичные находки сульфидов меди и железа, но отсутствовал мельниковит, с которым некоторые исследователи связывали окраску гераклитов. По мнению авторов, темная окраска гераклитов связана с твердым углеродистым веществом, которое в значительном количестве присутствовало в материале проб. Его образование связано с окислением в по-

верхностных условиях битумов, поступающих из недр с углеводородными флюидами. Дополнительным доказательством, указывающим на поверхностное образование карбонатов гераклитов, является присутствие в пробах микрометеоритного вещества. Низкая скорость образования карбонатных построек, сопровождалась накоплением значительного количества космического вещества. Космический материал характеризуется наличием типичных магнетитовых «космических шариков», обнаруженных в сочетании с самородным железом, чистым и с примесью с примесью хрома и никеля (камасит, тэнит, аваруит), реже - материал, типичный для углистых хондритов (наномагнетит в углеродистой матрице), железо-магниевые алюмосиликаты.

В пробах были найдены микрообломки угловатой формы, циркона, ильменита, гранатов, сложных алюмосиликатов Zu, Ba, Ni, Fe и Cr, и цериевого моноцита (Ce, Nd)(PO_4). Возможно, некоторые из них имеют связь с глубинными флюидами недр, поэтому материал требует дальнейшего изучения.

Неожиданным результатом исследований гераклитов стало обнаружение в них включений самородных металлов различного морфологического облика. В пробах встречаются выделения никеля, железа, меди, висмута, серебра, олова, цинка алюминия и платины. Самородная медь наряду с пластинчатыми формами, очень часто представлена сростками ультрамикро-кристаллических агрегатов с хорошей сохранностью отдельных граней. В большом количестве в углеродистом материале встречаются нановключения самородного никеля и меди. Самородное железо в основном имеет пластичную угловатую форму, реже — проволочную и характеризуется примесями никеля, марганца, цинка и хрома. Такой состав микропримесей отличает его от метеоритного материала. Интересной находкой является угловатое плоское зерно платины с резкими извилистыми границами, одна часть которого характеризуется повышенной концентрацией никеля и железа. Найдены в пробах единичные выделения висмута, серебра, олова, цинка и алюминия. Форма выделения пластинчатая с резкими заливообразными границами. Особый интерес вызывают находки в материале проб микропластинок угловатой формы интерметаллидов меди и цинка (природная латунь), титана и железа, хрома и железа.

Находоки самородных металлов и интерметаллических соединений, позволяют высказать предположение, что в образовании гераклитов и современных карбонатных построек глубинные флюиды из мантии принимают более активное участие, чем это предполагалось раннее. Их формирование происходит на больших глубинах, возможно в мантии. Проходя через литосферу, флюиды изменяют свой температурный режим и состав, захватывая из вмещающих пород самородные металлы и их соединения. В верхней части осадочной толщи движение к поверхности осуществляется в основном за счет давления. Захваченные гидротермальными растворами ультрамикрокристаллический материал и нанофомы металлов выносились совместно с тяжелыми углеводородными компонентами и газовыми флюидами на поверхность. Этот глубинный материал вовлекался археями в сложный биохимический процесс, в результате которого образовались карбонатные постройки на границе литосферы и гидросферы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 13-07-00348.

Типоморфные особенности шпинелидов – отражение их генетической сущности

А. Н. Юричев

Томский государственный университет, Томск; *juratur@sibmail.com*

Химические и физические свойства шпинелидов заключают в себе важную информацию, необходимую для реконструкции геохимической характеристики мантийных источников расплавов, PT-режима в ходе магмогенерации и условий дифференциации первичных расплавов. Они являются наиболее распространенными акцессорными минералами высокомагнезиальных ультраосновных и основных пород. Их количество, размер и форма весьма разнообразны. В препаратам и макроскопически наблюдаются выделения от пылевидных включений в силикатах (0.001 мм) до крупных зерен (до 25 мм) и их разнообразных агрегатов. Форма зерен изменяется от совершенно округлых без каких-либо видимых следов огранки (рис., а) до хорошо ограненных кристаллов октаэдрической или более сложной формы (рис., в). Исследования показывают, что ксеноморфные зерна, окрашенные в светлые тона – от желто-зеленых до бурых, встречаются только в первичных лерцолитах и гарцбургитах. Изометрично-округлые, просвечивающие красным цветом зерна характерны для высокоглиноземистых хромовых руд, хорошо ограненные кристаллики шпинелидов октаэдрического габитуса,

обычно черные, непросвечивающие, встречаются во вторичных метасоматических породах – дунитах, жильных пироксенитах, высокохромистых хромовых рудах. Корродированные зерна и скелетные кристаллики (рис., б), замещаемые серпентинами и хлоритами, типоморфны для метаморфитов по ультрамафитам и мафитам.

Часть зерен шпинелидов в процессе эволюции их состава приобретают зональное строение, доказываемое с помощью микрозондирования. В одном зерне можно наблюдать состав исходного хромшпинелида, а также преобразованную одну или несколько фаз (рис., в–е). На основе изучения таких разностей выявлено три типа геохимической зональности со следующими вариациями состава от центра к краю зёрен:

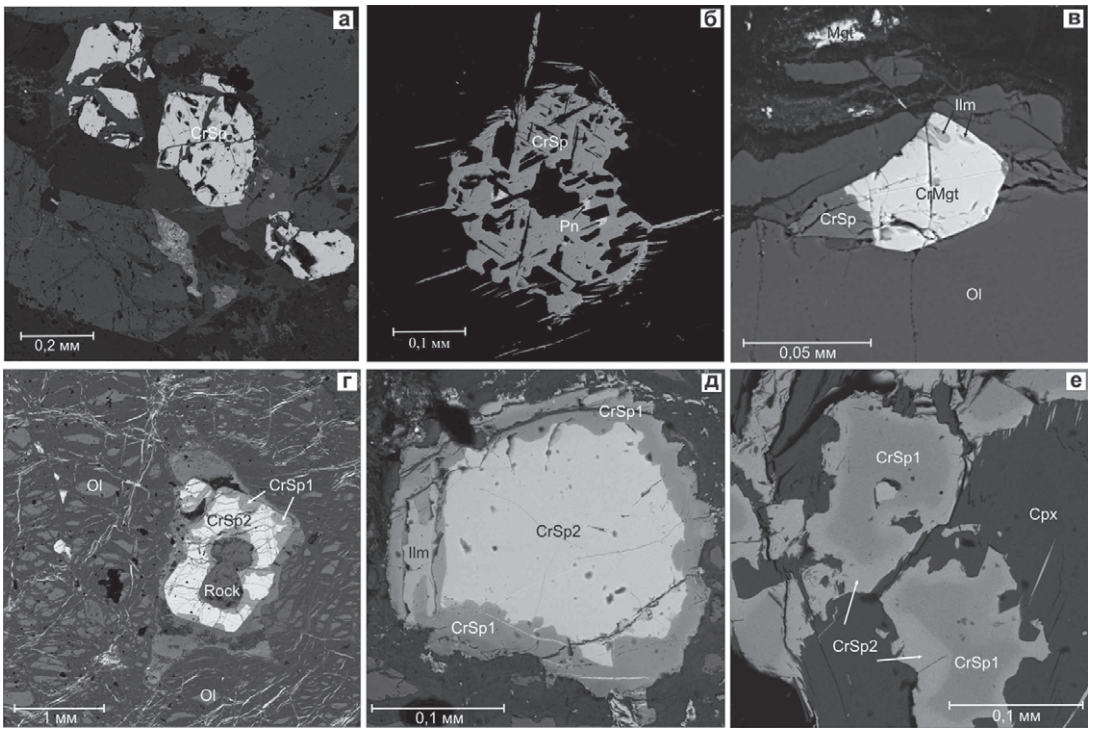
1 тип – «прямая» (рис., е), уменьшение Mg# (магнезиальность, $Mg/(Mg+Fe^{2+})$), содержаний MgO, Al_2O_3 при увеличении Cr# (хромистость, $Cr/(Cr+Al)$), Fe^{3+}# (степень окисления железа, $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$), содержаний TiO_2 и FeO_{tot} (железо общее), NiO и CoO. Данная зональность имеет метаморфический генезис и, очевидно, образовывалась в условиях умеренных температур путем выноса подвижных компонентов из шпинелей в силикатные минералы (хлорит, серпентин) без изменения первичного габитуса зерен.

2 тип – «преобразования» (рис., в), частный случай «прямой» зональности, обусловлен возрастанием степени прогрессивного метаморфизма, полной или частичной перекристаллизацией исходных шпинелидов с нарушением исходного габитуса зерен.

3 тип – «обратная» (рис., г-д), увеличение Mg#, содержаний MgO, Al_2O_3 и Cr_2O_3 при уменьшении Cr#, Fe^{3+}#, содержаний TiO_2 и FeO_{tot}. Данная зональность, очевидно, формируется в результате взаимодействия кумулусных шпинелидов с интеркумулусными силикатными минералами при становлении массивов. Однако такая зональность может иметь и метаморфическую природу и объясняться развитием процесса замещения по трещинке от центра зерна к периферии.

В процессе кристаллизации в высокотемпературных магматических условиях шпинелиды способны захватывать порции родоначального расплава, по которым можно судить о составе первичных силикатных и, в случае ликвации магмы, сульфидных расплавов. Так, например, с производными пикритовых магм связаны многие месторождения меди, никеля и платиноидов (Джинчуан, Николандия, Монткалм, Кингаш и др.).

В качестве включений в шпинелидах могут присутствовать силикатные минералы (оливин, пироксены, роговая обманка либо продукты их замещения) (рис., г), сульфиды (чаще по составу соответствующие пентландиту) (рис., б), а также структуры распада в виде пластинок ильменита (рис., в, д). Присутствие сульфидных включений в шпинелидах позволяет предполагать наличие равновесного с силикатной жидкостью сульфидного расплава, а одновременное присутствие сульфидных и сили-



Акцессорные шпинелиды: а – округлые зерна; б – корродированное скелетное зерно; в – зерно с гранями октаэдрического габитуса; в–е – зональность в зернах: в – метаморфическая «преобразования», г–д – магматическая, «обратная», е – метаморфическая «прямая». CrSp – хромшпинель; CrMgt – хромистый магнетит; Mgt – магнетит; Ilm – ильменит; Pn – пентландит; Ol – оливин; Cpx – клинопироксен

катных включений – указывает на процесс ликвации магмы на раннемагматическом этапе, и, следовательно, существовании сульфидной жидкости, которая после кристаллизации могла образовать рудную залежь.

Таким образом, приведенные выше наблюдения позволяют отнести изучение типоморфных особенностей шпинелидов к одному из перспективных направлений при моделировании их генетической природы, а также вмещающих их пород.

Петрофизические свойства и типоморфизм опалов

А. А. Бурмистров[1], М. Ю. Поваренных[2], Е. Н. Матвиенко[3]

[1]Московский государственный университет, Москва; *burm@geol.msu.ru*

[2]Институт истории естествознания и техники РАН, Москва; *mpovarennykh@mail.ru*

[3]Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва; *ematvienko@mail.ru*

Благородный опал $SiO_2 \cdot nH_2O$ принадлежит к драгоценным камням, промышленные проявления которого (в основном гидротермального поствулканического и, в меньшей степени, осадочного кьрового происхождения) издревле известны в Чехословакии и Венгрии, Бразилии, Индонезии, США, Эфиопии, Мексике, Гондурасе, России и других странах. Но его месторождения в Австралии, расположенные в основном в пустыне в пределах Великого Артезианского Бассейна в центральной части этого континента и дающие 85–90 % мировой добычи ювелирных опалов, по-праву считаются уникальными[4–9]. Ранее нами было показано [1–3 и тезисы в настоящем сборнике], что именно опалы (включая благородные) в качестве супертонкозернистых мономинеральных и простых по генезису горных пород могут являться наиболее удобными моделями для изучения явления фрустумации (первичной кусковатости).

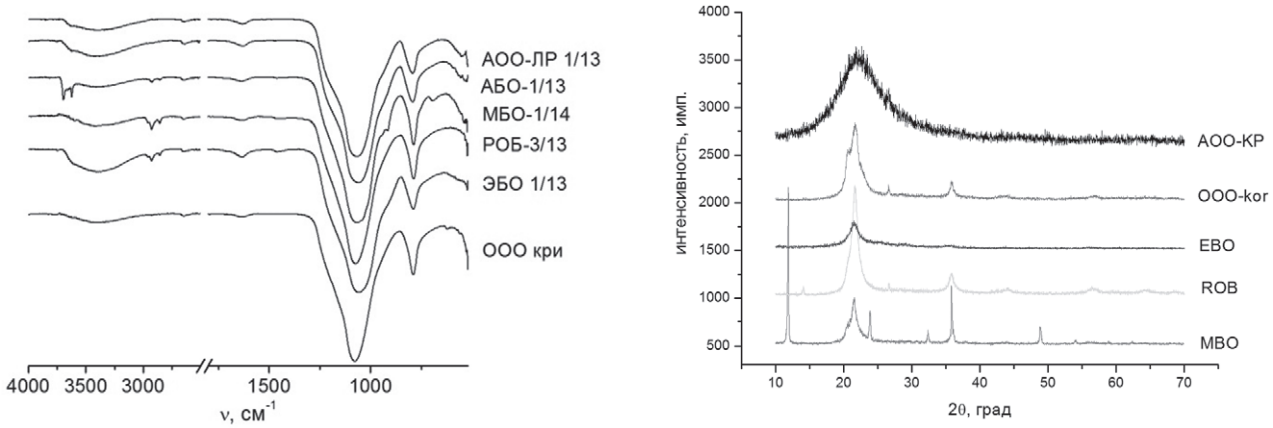
Изучены некоторые петрофизические свойства ряда образцов благородных (БО) и обыкновенных опалов (ОО) осадочного кьрового (ОК) от гидротермального поствулканического (ГВ). Измерение диэлектрической проницаемости опалов оказалось на удивление эффективным средством дискриминации как ОК- и ГВ-опалов, так и ОО, и БО в пределах одних и тех же месторождений.

I. Наиболее явственное отличие ОКопалов от таковых ГВ генезиса наблюдается по плотности (в ср. 2.04 и 1.85 г/см^3, соответственно) и, несколько в

Результаты изучения петрофизических свойств образцов опалов

№ образца	Диэлектрич. проницаемость (ε)	Плотность (d, г/см^3)	Эффективная пористость, (Пэф,%)	Тип опала	Генезис опала	Месторождение, проявление опала
АОО-LR-серый	5	2.10	<1%	ОО	ОК	ЛайтнингРидж (Новый Южный Уэльс, Австралия)
АОО-LR-1/13 (2 обр.)	5	2.10	3%	ОО	ОК	ЛайтнингРидж (Новый Южный Уэльс, Австралия)
АОБО-LR-semi	6	2.11	<1%	БО/ОО	ОК	ЛайтнингРидж (Новый Южный Уэльс, Австралия)
АОБО-LR	10	2.13	<1%	БО	ОК	ЛайтнингРидж (Новый Южный Уэльс, Австралия)
АОО-1/13(1-5)	7	2.11	<1%	ОО	ОК	Кубер-Педи (Ю. Австралия)
АОО-1/13 (3-4)	8	2.11	<1%	ОО	ОК	Кубер-Педи (Ю. Австралия)
АБО-КП4	3	2.09	<1%	БО	ОК	Кубер-Педи (Ю. Австралия)
АБО-КП2	6	2.10	<1%	БО	ОК	Кубер-Педи (Ю. Австралия)
АБО-КП1	5	2.01	2%	БО	ОК	Кубер-Педи (Ю. Австралия)
ООО-КРИ (2 обр.)	3	2.00	<1%	ОО	ОК	Харт-Маунтин (Орегон, США)
ООО-kop-1/13 (2 обр.)	6	1.93	5%	ОО	ОК	Харт-Маунтин (Орегон, США)
ОБО-1/13 (зеленый.)	7	2.09	<1%	БО	ОК	Перу
ОБО-1/13 (голубой)	9	2.07	<1%	БО	ОК	Перу
ЧБО-1/13	6	2.10	<1%	БО	ОК	Словакия, Червеница
ЭБ-1 (3 обр.)	5	1.78	5%	БО	ГВ	Эфиопия
гейзерит	2	1.59	7%	ОО	ГВ	Йеллоустон, США
УЛ-ОО-3/13 (2 обр.)	6			ОО	ГВ	Липовка (Урал)
РХО-1/13 (5 обр.)	7	1.89	<1%	ОО	ГВ	Халилово (Башкирия)
РОО-МП1/13 (бесцв.)	4	1.95	<1%	ОО	ГВ	Радужное (Приморье)
РОК-1/13(огненный)	5	1.94	<1%	ОО	ГВ	Радужное (Приморье)
ККХ-1/В	4	2.48	6%	ОО	ГВ	Кахолонг, Караоба (Казахстан)

Примечание. ОО – обыкновенный опал; БО – благородный опал; ОК – осадочный кьровый; ГВ – гидротермальный поствулканический.



Спектры ИКС и РФА опалов различного генезиса (условные обозначения см. в таблице)

меньшей степени, по эффективной макропористости (в ср. 1.5 и 3 %, соответственно)(см. таблицу).

II. Для одних и тех же месторождений опалов наблюдаются явственные отличия исследованных петрофизических свойств ОО от таковых для БО. Это находит подтверждение, например, для следующих месторождений:

1) Для месторождения ЛайтнингРидж (штат Новый Южный Уэльс, Австралия): диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{ОО} = 5$, а $\varepsilon_{БО} = 8$; плотность $d_{ОО} = 2.10$, а $d_{БО} = 2.12$ г/см^3; и эффективная макропористость $Пэф_{ОО} \approx 2$, а $Пэф_{БО} \approx <1$ %;

2) Для месторождения Кубер-Педи(штат Южная Австралия, Австралия): диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{ОО} = 6$, а $\varepsilon_{БО} = 4.5$; плотность $d_{ОО} = 2.11$, а $d_{БО} = 2.07$ г/см^3; и эффективная макропористость-$Пэф_{ОО}<1$, а $Пэф_{БО} \approx 1$ %;

3) Для месторождения Харт-Маунтин (штат Орегон, США): диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{ОО} = 4.5$, а $\varepsilon_{БО} = 7.0$; плотность $d_{ОО} = 1.96$, а $d_{БО} = 1.93$ г/см^3; эффективная макропористость$Пэф_{ОО} \approx 3$, а $Пэф_{БО}<1$ %.

Литература

1. Поваренных М. Ю. О пространственной регулярности («элементарной ячейке») горных пород // Биохимические карбонаты антропогеновых озер и источников. Пермь, 1989. С. 138–151.

2. *Поваренных М. Ю.* О фрустумации (свойстве первичной кусковатости, фрагментации) горных пород и её влиянии на их дробимость и возможность крупнокускового обогащения // Труды Годичного собр. Российского Минералогического общества. СПб, 2006. С. 168–176.

3. *Поваренных М. Ю.* Об установлении нового свойства горных пород – скрытой текстуры // Доклады АН, 2008, Том 419, № 2. С. 233–236.

4. *Ray P.*Opalisation of the Great Artesian Basin (central Australia): an Australian story with a Martian twist // Australian Journal of Earth Science: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia. 2013, Vol. 60,Issue 3,P. 291–314.

5. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск: Наука,. 1987. 173 с.

6. *Milos Gregor.* Opal mineralization of western Carpathians: mineralogy and petrogenesis. Comenius University in Bratislava.Faculty of Natural Sciences.Geological institute.RNDr. PavelUher, PHd. Bratislava, 2011. 178 p.

7. *Тишкина В. Б.* Генезисблагородногоопалавудканитах Северянскойсвиты (Приморскийкрай). Автореферат дисс. уч. степени канд. геол.-мин. наук. Вдадивосток,. 2006. 25 с.

8. *Самойлович Л. А., Балакирев В. Г. и Самойлович С. М.* Некоторые особенности микроструктуры синтетического и природного благородного А-опала // Разведка и охрана недр, 1995. № 3. С. 23–27.

9. *Сердобинцева В. В.*, *Калинин Д. В. и Восель С. В.* Формы коллоидного кремнезёма, участвующие в образовании благородного опала, и механизм окремнения его гелевых кристаллов // Геология и геофизика, 1999. Т. 39. № 8. С. 1116–1120.

О природе воды в благородных опалах различного генезиса

М. Ю. Поваренных[1], А. В. Кнотько[2], Е. Н. Матвиенко[3]

[1]Институт истории естествознания и техники РАН, Москва; *mpovarennykh@mail.ru*
[2]Московский государственный университет, химический факультет, Москва; *alknot@mail.ru*
[3]Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва; *ematvienko@mail.ru*

С помощью методов люминесценции и растровой электронной микроскопии для природных австралийских и искусственных БО впервые показано, что мозаичный узор игры цветов в них (иризации) напрямую связана с их фрустумационным (агрегативным, кусковатым) внутренним строением, обусловленным не только неоднородностью пространственного распределения монодисперсных глобул кремнезёма, но и вариациями их квазиплотнейшей кубической упаковки. Ранее было показано, что именно опалы (включая благородные) в качестве супертонкозернистых мономинеральных и простых по генезису горных пород могут являться наиболее удобными моделями для изучения явления фрустумации (первичной кусковатости) [1–2, 4, 6]. Нами проведены исследования опалов разного генезиса с помощью термического и рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, локального микрорентгеноспектрального анализа (Центр коллективного пользования, химический факультет МГУ) (см. тезисы в настоящем сборнике). Результаты термического исследования (аналитик Т. Б. Шаталова на приборе STA 409 PC Luxx с возможностью масс-спектрометрии газовой фазы на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Alolos NETZSCH, Германия) образцов благородного опала из а) Эфиопии, б) Мексики, в) Австралии обсуждаются в докладе. Условия съёмки: нагрев со скоростью 10 К/мин до температуры 900 С в динамическом токе атмосферного воздуха (расход 30 мл/мин). Интересно поведение воды при нагреве опалов [3, 5, 7].

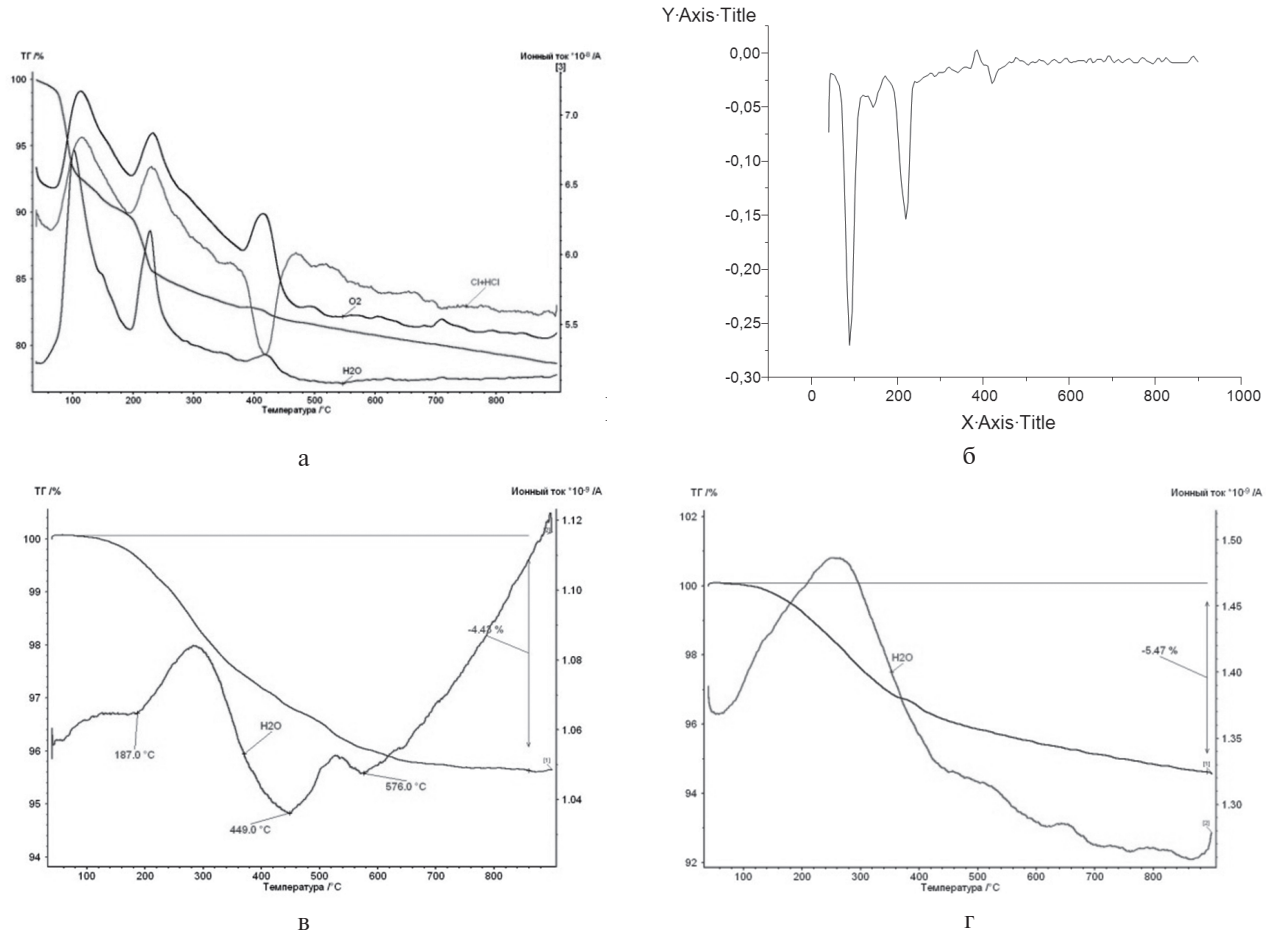


Рис. 1. Кривая ДТГ, термоволюметрии и потери веса опала ЭБ-МП-1/13– около 21% (А и Б), опала МБО-МП-1/13 – около 4.5 % (В) и опала АБО-КП-1/13 – около 5.5 % (Г)

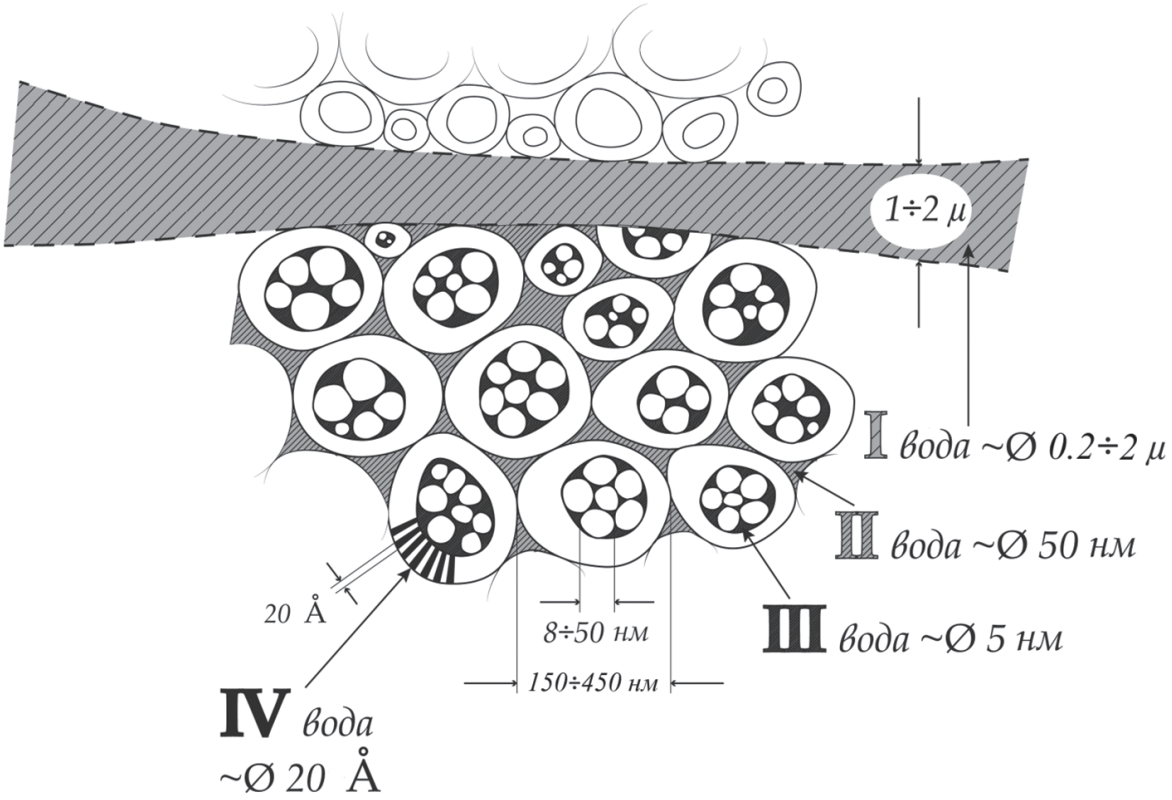


Рис. 2. Схема внутреннего строения опалов и типы воды в них (интерпретация результатов исследования ИКС и термоволюметрии).

а) Из термогравиметрической кривой (ТГ) видно, что при нагревании образец теряет массу во всем интервале исследованных температур. На начальном этапе масса изменяется довольно резко и ступенчато (общая потеря массы составляет около 15 %) в интервалах температур 60–120 °С (I тип), 120–180 °С (II тип), 180–280 °С (III тип). По данным масс-спектрометрии каждой ступени потери массы соответствует пик выделения воды в масс-спектре. Далее до температуры 380 °С идет медленная потеря массы (около 2.5 %), не сопровождающаяся заметным выделением воды. В интервале температур 380–440 °С на ТГ-кривой наблюдается незначительный набор массы (около 0.6 %). В этом же интервале температур обнаружен пик в масс-спектре воды (IV тип). Всего обнаружено четыре (4!) разных типа воды (интерпретация – на рисунке 2-схеме). Оценка соотношений описываемых типов воды по графику рис. 1, Б (расчёт площадей соответствующих пиков): **5:1:3:1**. Кроме того, в масс-спектрах обнаружены пики, отвечающие массовым числам 32 и 36, что может свидетельствовать о выделении кислорода и хлора. При этом, в интервале температур 380–440 °С хлор поглощается. Можно предположить, что в данном интервале температур происходит образование новой минеральной фазы (по-видимому, состава $\mathbf{SiCl_4}$).

б) В мексиканском «огненном» опале также обнаружено 4 типа воды (рис. 1, В): 60–140 °С (I тип), 160–340 °С (II тип), 475–560 °С (III тип), 610–690 °С (IV тип). Оценка соотношений описываемых типов воды: **8:2.5:2:1**. Общее количество воды – 4.4 %. Ни выделения кислорода, ни хлора (как в эфиопском опале) на масс-спектрах не обнаружено.

в) В австралийском благородном опале (сорт «грей») также обнаружено 4 типа воды (рис. 1, Г): 60–150 °С (I тип), 190–340 °С (II тип), 450–570 °С (III тип), > 600 °С (IV тип). Оценка соотношений описываемых типов воды: **3:4.5:1:2**. Общее количество воды – 5.5 %. Ни выделения кислорода, ни хлора (как в эфиопском опале) на масс-спектрах не обнаружено.

Литература

1. *Бурмистров А. А., Поваренных М. Ю., Кнотько А. В., Матвиенко Е. Н.* Стадиальность становления внутренней структуры обыкновенного опала (месторождение благородного опала, район Кубер-Педи, штат Южная Австралия). Нанотектоника // Мат. Междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 2013. С. 63–66.

2. *Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н., Рассулов В. А.* О фрустумации наиболее простых по минеральному составу и генезису горных пород на примере благородных опалов // Мат. Междунар. Минералогической конф. «Юшкинские чтения». Сыктывкар, 2013. С. 363–369.

3. *Кульчицкая А. А., Возняк Д. К., Калиниченко А. М., Павлишин В. И.* О природе воды в опале // Минералогический журнал, 1995. Т. 17, № 1. С. 56–70.

4. *Поваренных М. Ю., Рассулов В. А., Иньков В. Н., Коваленко С. А., Вересов А. Г.* Выявление первичной кусковатости (фрустумации) горных пород с помощью лазерной ультразвуковой эхоскопии, фотолюминесценции и ряда других методов изучения вещества // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2008. № 6. С. 223–232.

5. *Плюснина И. И.* Эволюция сорбционных свойств генетического ряда опал – кварц // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317, № 3. С. 710–713.

6. *Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н., Рассулов В. С.* О скрытой текстуре (фрустумации) наиболее простых по минеральному составу и генезису горных пород // Мінерал. журнал (Ukraine), 2014. Т. 36, № 1. С. 88–100.

7. *Айлер К. Р.* Химия кремнезёма. В 2 ч. М.: Мир, 1982.

Минералого-термобарогеохимические критерии прогнозирования медно-висмутового и серебро-полиметаллического оруденения в Адрасман-Канимансурском рудном поле (Северный Таджикистан)

М. М. Фозилов

Горно-металлургический институт Таджикистана, Таджикистан

Детальные минералого-термобарогеохимические исследования позволили выявить ряд критериев оценки медно-висмутовых и серебро-полиметаллических руд, которые могут быть использованы при поисках и прогнозировании скрытого оруденения как в пределах рудного поля, так и на других объектах региона.

Оценку оруденения можно производить по выявленной на месторождениях рудного поля минералогической зональности. Так, для наиболее глубоких горизонтов месторождений рудного поля характерны минеральные комплексы медно-висмутовых руд с серебром. Минералы серебро-полиметаллических руд занимают среднюю часть, а серебро-свинцовых слагают верхние горизонты. Кроме того, в наиболее высоких частях рудных тел развита баритовая минерализация, которая отсутствует в нижних горизонтах месторождений. В связи с этим на-личие ассоциаций минералов серебро-свинцового минерального комплекса и баритовой минерализации является показателем слабо разви-того эрозионного среза и перспективности оруденения на глубину, при благоприятных структурных факторах. Напротив, наличие в поверхностных выходах рудных тел ангидрита может указывать на нижнерудный уровень эрозионного среза, так как ангидритовая минерализация развита в глубоких горизонтах месторождений, гипсометрически ниже зон развития продуктивных ассоциаций.

Установленное на месторождениях рудного поля закономерное изменение температурных параметров по вертикали, с прямой температурной зональностью и палеотемпературным градиентом 6–12 °С на 100 м глубины, также можно использовать для определения уровня эрозионного среза и оценки перспективности оруденения на глубину. Минералотер-мометрическими исследованиями было установлено, что интервалы температур образования минералов фланговых зон параллелизуются с температурами, характерными для средних и нижних горизонтов центральной части месторождения. Это свидетельствует о том, что фланговые зоны подвергнуты более интенсивным процессам эрозии и следовательно, не являются перспективными на глубину.

Как оценочные критерии можно использовать и некоторые типоморфные особенности отдельных минералов, в частности флюорита — минерала повсеместно сопровождающего на месторождении Большой Канимансур и Тарыэкан серебро-полиметаллическое оруденение. К этим типоморфным признакам относятся смена габитусных форм кристаллов флюорита, качественные и количественные характеристики элементов-примесей в нем, а также закономерное распределение этих элементов в зависимости от раз-личных факторов минералообразования.

Наблюдается также закономерное уменьшение, иногда на целый порядок, одних элементов примесей — Ag , Cu , Fe , In , Cd и As (например, в галените и сфалерите) из нижних горизонтов мес-то-рождений к верхним, от ранних генераций к поздним, от высокотем-пературных разностей к низкотемпературным и увеличение других — Ba , Sr и

Th (например, во флюорите, кальците и барите) в этом направлении.

Информативными также являются морфологические особенности включений в минералах и агрегатное состояние рудообразующих растворов при оценке продуктивных минеральных ассоциаций в пределах рудного поля. Так, для минералов продуктивных стадий характерно широкое развитие включений неправильной формы гетерогенного про-исхождения (одновременно присутствуют существенно газовые, нормальные и разнонаполненные газово-жидкие включения), свидетельствующие о резких изменениях термодинамических параметров в период формирования серебро-полиметаллического оруденения.

Как дополнительные оценочные критерии можно использовать постадийное изменение качественного и количественного состава минералообразующих растворов. Установлено, что растворы в период каждой стадии минералообразования на месторождениях рудного поля отличаются не-которыми своими индивидуальностями, выражающимися, прежде всего в количественных соотношениях микрокомпонентов. Так, во время формирования продуктивных ассоциаций состав растворов носил преимущественно хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный характер с преобладанием в катионной части щелочных и щелочноземельных элементов, а для растворов допродуктивных стадий характерно существенное преобладание гидрокарбонат-иона. Кроме того, состав газовых компо-нентов минералообразующих растворов является хорошим индикатором глубинности горизонтов месторождений. Так, в составе растворов включений минералов из верхних горизонтов месторождений установлено сравнительно высокое содержание азота и минимальное количество углекислого газа. В целом, сравнительно высокое содержание азота в составе растворов может свидетельствовать об относительно небольшой глубине формирования месторождений.

Типоморфизм минералов благородных металлов природных и техногенных объектов Южного Урала

С. К. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа

Приводятся результаты исследованиятипоморфных особенностей самородного золота и минералов элементов группы платины в разнообразном по происхождению природном и техногенном минеральном сырье ряда объектов Южного Урала.

В тяжёлой фракции минералогических проб из бурых железняков медноколчеданного месторождения Бакр-Узяк обнаружены мелкие 0.01–0.1 мм выделения самородного золота и амальгамы золота, обладающей белёсым оттенком золотисто-жёлтого цвета. Самородное золото и природная амальгама золота идентифицированы по результатам рентгенографического анализа. Самородная медь из бурых железняков, отличается слабой золотоносностью; рентгенографическое исследование не обнаружено совместных фаз меди и золота. Природная амальгама золота из окисленных руд медноколчеданного месторождения Бакр-Узяк близка по составу к фазе — $Au_{0.81}Hg_{0.19}$ (рентгеновская плотность ρ=17.854 г/см^3).

Рентгеноструктурный анализ позволил, идентифицирован куприт (Cu_2O), плотная плёнка которого покрывает поверхность выделений самородной меди (Cu), препятствуя её контакту с раствором при гидрометаллургическом способе извлечения меди, существенно снижая эффективность кучного выщелачивания. Реликтовый золотоносный пирит (FeS_2) отличается несколько повышенными значениями параметра d/n, по сравнению с эталоном, что вызвано, вероятно, наличием значительных концентраций элементов-примесей.

Исследование с помощью растрового электронного микроскопа самородного золота из бурых железняков позволило установить морфологические типы выделений минерала и установить широкое развитие плотных, часто сплошных «рубашек» гидроксидов железа на поверхности выделений, что, снизит технологические показатели кучного выщелачивания золота, впервые применённого на Урале НПФ «Полиметалл» (1996) на бурых железняках Западно-Озёрного месторождения. Гипергенные плёнки гидроксидов железа снижают плотность агрегатов самородного золота, что резко снижает эффективность гравитационных методов обогащения, и препятствуют оптимальному ходу процесса гидрометаллургии.

Амальгама золота техногенной природы установлена в эфельных отвалах (отходах более ранней переработки) россыпных месторождений долины р. Авзян. Ранее для извлечения самородного золота тонкого и пылевидного классов старатели Урала традиционно использовали технологию амальгамации, в настоящее время запрещённую в связи с экологическими требованиями. Рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать амальгаму золота, отвечающую по составу фазе Au_6Hg_5 (рентгеновская плотность ρ=16,872 г/см^3).

Наряду с техногенной амальгамой золота в пробах обнаружено и самородное золото, поверхность частиц которого участками или нацело, покрыта плёнкой техногенной амальгамы золота, обладающей, как показало исследование на растровом электронном микроскопе, специфической коррозионной структурой поверхности.

В составе самородного золота из техногенной россыпи, кроме основы, представленной фазой Au, присутствуют фазы, близкие по параметрам эталонамсостава Au_6Hg_5, Au_5Hg_8.

В металлургических шлаках Баймакского золотомедного завода основная масса техногенного золота представлена чешуйками изометричного, дробевидного габитуса с шероховатой, шагреневой поверхностью и размерами от 0.25×0.1 мм до 0.05×0.05 мм.

Идентификация техногенного самородного золота из шлаков произведена рентгеноструктурным анализом. Рентгенографическое исследование выделения техногенной самородной меди из шлаков выявило наличие в ней включений отвечающих по составу фазе Au_3Cu (рентгеновская плотность r=17.167 г/см^3).

Рентгеноструктурный анализ минералов комплексной россыпи бассейна р. Урал позволил выявить важные в генетическом отношении минеральные фазы: туламинита Pt_2FeCu в сростках с хромпикотитом $(Mg,Fe)Cr_2O_4$; самородного иридия (Ir – ASTM фаза 44) с примесью ферроплатины (Pt_3Fe – ASTM фаза 542); самородного иридия в сростках с серпентином $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$; рутенистого осмия (OsRu –ASTM фаза 17714) с примесью фазы форстерита $Mg_2[SiO_4]$; иридистого осмия $Os_{13}Ir_7$ (ASTM, фаза 15233)с примесью фазы форстерита $Mg_2[SiO_4]$; рутенистого иридия (ASTM фаза $Ir_{53}Ru_{47}$), самородного осмия (Os – ASTM фаза 137). Рентгеноспектральный анализ показал, что иридосмин из россыпи содержит существенные количества (мас. %): рутения (8.53–9.56) и незначительные примеси меди (0.42–0.6) и железа (0.31–0.42).

В древних конгломератах хребта Шатак установлено магнитное самородное золото, ассоциирующее в цементе с золотоносными гематитом и магнетитом-.Магнитностьзолотинвероятно обусловлена многочисленными субмикронными включениями кристаллов магнетита, что приводит к потерям металла при обогащении и в процессе пробоподготовки.

Эффективность исследования природного и техногенного минерального сырья достигается комплексированием современных прецизионных методов анализа: рентгеноструктурного, рентгеноспектрального, растровой электронной микроскопии и др., способных решать генетические, технологические, экологические задачи, особенно, на стратегически актуальном сегодня, наноуровне структурнойорганизации вещества.

Тагамиты (?) в Заонежье как критерий обнаружения центральной части мишени астроблемы ОНЕГО

В. В. Куликова[1], Ю. К. Калинин[2], В. С. Куликов

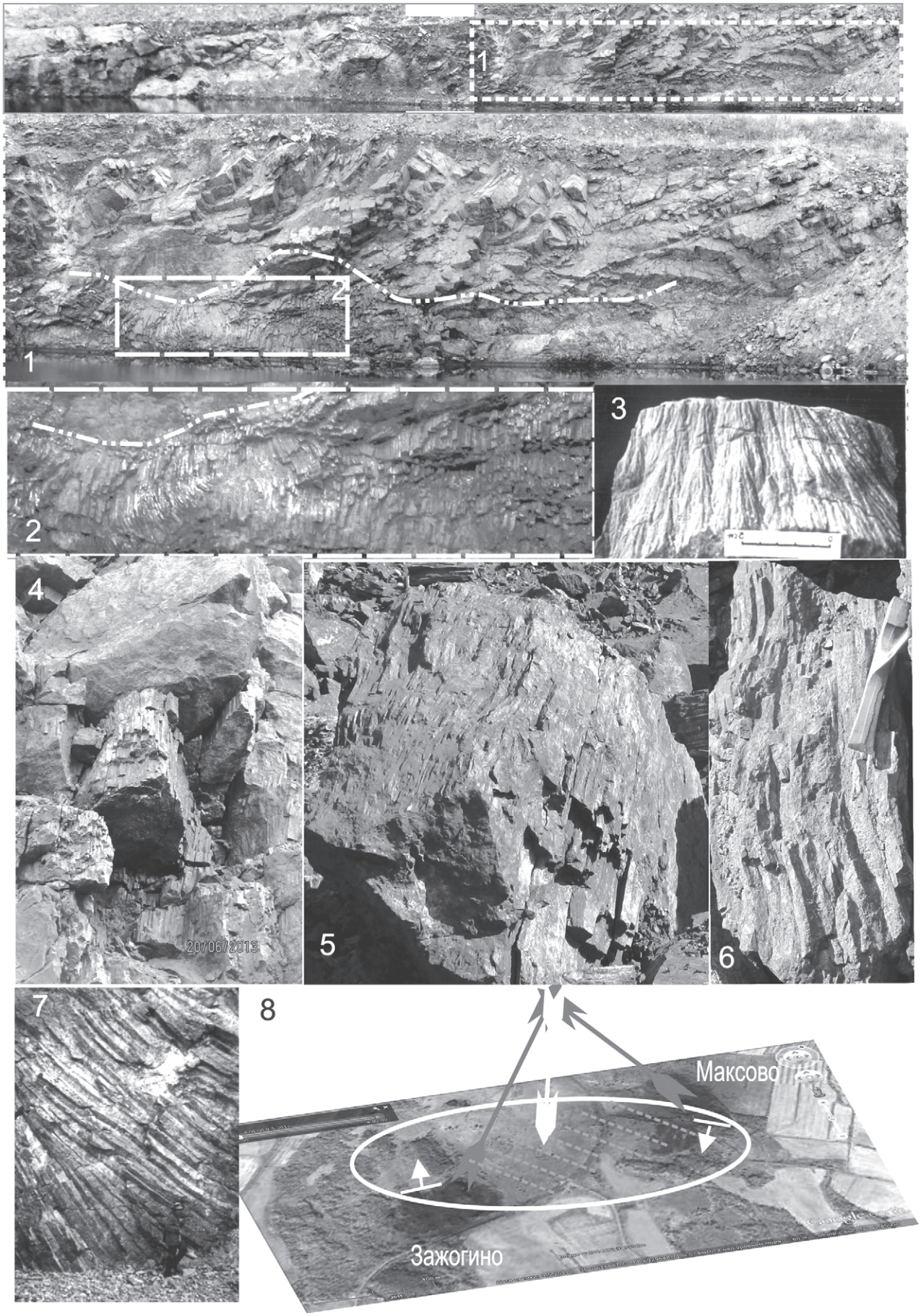
[1]Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; *vkulikova@yandex.ru*

[2]ООО НПК «Карбон-Шунгит», Петрозаводск; *shungitnpk@onego.ru*

В пределах месторождений шунгитов Зажогино и Максово известны небольшие участки специфических структур стекстурами породвесьма дискуссионного происхождения (см. рисунок). Они располагаются среди тектонизированных раздробленных и рассланцованных базитов и шунгитовых пород (рисунок: 1, 2, 4), перекрытых рыхлыми корами выветривания (зювиты-?), предположительно девонского возраста. По внешним данным и соотношениям между собой эти породы сопоставимы с комплексом зювиты – тагамиты, детально изученным в Карской и Папигайскойастроблемах (рисунок: 4–5)[2–3 и многие др.]. Вещественный, особенно химический, состав изучаемого комплекса в настоящее время вызывает оживленные дискуссии среди авторов заметки.

Ранее нами выполнены и опубликованы некоторые петрографо-химические исследования отдельных «столбиков» этих образований. В Карской астроблемеваловыйхимическийсостав, атакже аномальные петрографические особенности «андезитовыхлав» и «туфобрекчий» тагамитов и импактных стёкол усреднен и отвечает среднему составу осадочных пород мишени – полимиктовых песчаников и алевролитов, преобразованными обломками которых насыщены продукты застывания импактного расплава [2 и др.].

Авторыданного сообщения в течение ряда лет работают надидентифицией выделяемой ими импактной структуры – астроблемы ОНЕГО [1, 2 и др.]. Кроме обнаруженных нами «космогенных» минералов существенное значение для реконструкции структуры и меетанализ расположения конусов тагамитов конусов разрушения, подобных известным природным примерам (рисунок: 7 и 3). На карьерах Зажогино и Максовона отдельных участках находятся конусовидные тела, в среднем, высотой до 1 м и диаметром 80 см, сложенные шунгитовыми



Тагамиты в шунгитах месторождения Зажогино (рис.: 1–2) и Максово (рис.: 4–6) в сравнении со структурами встряхивания (рис.: 3) и тагамитами (рис.: 7) Карской астроблемы. Схема местоположения объекта, создавшего ударную волну (8)

индивидами в виде столбчатой отдельности разной размерности. Вершины«конусов» ориентированы в одном направлении (рисунок: 1–6).

На основании анализа всего комплекса данных предложена модель определения местоположения источника распространения ударной волны по направлениям вершин конусов тагамитов (рисунок: 8), а также положение предполагаемой залежи «бокситов» (?).

Определена стратегия комплексных исследований выделенной синформной наложенной структуры как мишени астроблемы ОНЕГО.

Литература

1. История Земли в галактических и солнечных циклах /В. В., Куликова, В. С. Куликов, Я. В. Бычкова, А. Ю. Бычков. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2005 . 250 с.

2. *Мальков Б. А., Андреичев В. Л.* Алмазоносные тагамиты Карской астроблемы //Вестник. № 3. 2010. С. 5–11.

3. *Михеева А. В.* Каталог импактных структур // Электронная версия на сайте http://labmpg.-sscc.ru/Impact/.

4. Минералогическая кристаллография. Морфология и анатомия кристаллов. Кристаллогенезис

Анти-Харкер: определение, классификация и матричные преобразования петрографических структур

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

Парадоксом современной петрографии является неопределённость её предмета – горной породы. Иначе говоря, петрограф знает много горных пород, поименованных в «Петрографических словарях» по признакам менее-более определённых химического и минерального состава, структуры и текстуры, формы залегания в земной коре. Но горная порода не определена в петрографии с той математической точностью, с какой определён кристалл в геометрической кристаллографии. Кажется перспективным представление о горной породе как пространстве с определёнными элементами и отношениями. На этом пути строго определяется категория петрографической структуры, средствами матричной алгебры строятся классификация и теория преобразований.

Ранее [1] показано, что горная порода как связный агрегат минеральных зёрен последовательно представима как топологическое, толерантное, измеримое, метрическое и частично упорядоченное пространство. Последнее означает, что она интерпретируема как пространственно распределённая случайная функция, значение которой в каждой точке (т.е. апостериорная вероятность минерального вида в каждом зерне) вычисляемо по коррелированному окружению. По-видимому, это представление фундаментально в том смысле, что охватывает все горные породы. В отличие от кристаллографии, оно не нуждается в противопоставлении идеального образа и его природного воплощения.

Распределение вероятностей p_{ij} бинарных межзерновых контактов в n-минеральной горной породе представим в виде алгебраического формализма:

$$\sum_{i,j=1}^{n} p_{ij}\, m_i m_j = [m_1 \;\; m_2 \;\; \cdots \;\; m_n] \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ p_{n1} & p_{n2} & \cdots & p_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \cdots \\ m_n \end{bmatrix}$$

Из него следует важность симметрической матрицы P_{ij}, в которой записана организация горной породы из минеральных зёрен или, иначе, которая реализует горную породу как многозначное отображение в себя минеральных зёрен из некоторого видового набора.

$$\sum_{i,j=1}^{n} p_{ij}\, m_i m_j = \{m_i\}_1^n \xrightarrow{P_{ij}} \{m_i\}_1^n$$

В матрице P_{ij} угадываются коэффициенты квадратичной формы от n переменных, где n – число минералов в горной породе. Из этого следуют идеи: (1) сопоставить горной породе её структурную индикатрису – поверхность, определённую указанной квадратичной формой; (2) определить петрографическую структуру через тип индикатрисы. Определение: Петрографическая структура – инвариант организации n-минеральной горной породы, фиксируемый (алгебраически) диагональной формой матрицы вероятностей P_{ij} межзерновых контактов и (геометрически) индикатрисой – соответствующей квадратичной поверхностью в n-мерном пространстве.

Тем самым классификация петрографических структур сведена к классификации квадратичных форм. Структурными индикатрисами могут быть лишь центральные квадратичные поверхности. Более того, для n-минеральных горных пород существуют ровно n структур. Предложенный подход решает проблему А. Харкера: «Горные породы различных типов часто связаны непрерывными переходами, так что никакая искусственная классификация с резкими разделительными границами не может истинно представлять факты природы» [2]. Всякая петрографическая структура устойчива относительно некоторых непрерывных вариаций вероятностей p_{ij} межзерновых контактов. И это не противоречит её скачкообразному изменению на резких (других не бывает) границах классификации. Они определяются соотношениями Харди-Вайнберга, известными в биологии как условия равновесия конкурирующих аллелей.

Возможны преобразования петрографических структур двух видов – в пределах класса и между ними. Преобразования 1-го типа известны в алгебре как преобразования подобия. Для любых двух состояний $[P_{ij}]$ и $[{}^*P_{ij}]$ горной породы с одной структурой найдётся связывающее их невырожденное преобразование [Q]: $[{}^*P_{ij}] = [Q]^T [P_{ij}] [Q]$. Преобразования подобия образуют мультипликативную группу. Описание преобразований 2-го типа – нетривиальная задача, понятная геометрически. Например, как преобразовать эллипс в гиперболу, эллипсоид – в двуполостный гиперболоид? Идея состоит в том, чтобы описать переходы между специальными представителями классов. Для этого служат диагональные ± 1 матрицы, тоже образующие мультипликативную группу. Переход от специального представителя к любому другому в классе есть преобразование подобия.

Литература

1. *Войтеховский Ю. Л.* 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: Изд-во K & M, 2011. 204 с.

2. *Harker A.* Petrology for students. Cambridge: University Press, 1908. 336 p.

Химия, геометрия и симметрия в реализации кристаллических структур

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

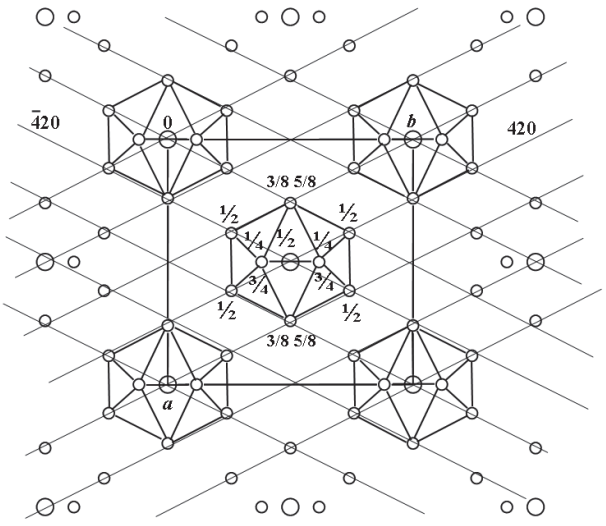
ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск; *borisov@niic.nsc.ru*

Отмечаемый ныне всем разумным населением Земли Год Кристаллографии отдает дань науке, изучающей самую стабильную форму существования материи — кристаллическую. Избавившиеся от «лишней» кинетической энергии атомы испытывают взаимнное притяжение, образуя конденсированные фазы. Конечный этап — кристаллизация - идет с выполнением трех основных условий: 1) комплементарности упаковки атомных группировок со стремлением к минимальному объему; 2) когерентности в общем расположении атомов, создаваемой их упорядочением семействами параллельных равноудаленных плоскостей (стоячими плоскими волнами упругих колебаний [1]); 3) реализации максимальной пространственной симметрии, сокращающей число степеней свободы системы материальных частиц с достижением при этом минимума энергии.

Все многообразие атомов — по массе, размерам, химическим связям — вынуждено удовлетворять этим условиям, по возможности проявляя свою индивидуальность в рамках коллективного порядка. Условия определяют и ряд стабильных — типовых — атомных конфигураций, по которым распределяется значительная часть кристаллических структур. Это, в первую очередь, конфигурации, близкие к идеальной *F*-кубической, к идеальной *I*-кубической и к гексагональной с упорядоченными вакансиями [1]. В каждой из них разные группировки атомов (например, катионы и анионы) могут быть упорядочены разными или одинаковыми системами кристаллографических плоскостей с образованием пространственных подрешеток, к узлам которых приближены данные атомы. Стабильные конфигурации сохраняются даже при существенных отклонениях состава атомов от идеального. Например, в структуре кубического галхаита $(Hg,Cu)_6(Cs,Tl)(As,Sb)_4S_{12}$ [2], в элементарной ячейке, состоящей из 8 *F*-кубических подъячеек как для катионов, так и, отдельно, для анионов, вместо 32 катионов их только 22, вместо 32 анионов — 24.

Жесткое условие когерентности, обеспечивающее дальний порядок, проявляется в упаковке стабильных кластерных атомных группировок, образовавшихся при химических взаимодействиях еще в предкристаллизационной фазе. Так, в структуре минерала менецезита $Ba_2MgZr_4[BaNb_{12}O_{42}]\cdot 12H_2O$ [3] кластерная группировка $[BaNb_{12}O_{42}]^{22-}$ включает катионную конфигурацию в виде 12-вершинника Nb вокруг центрального Ba с симметрией *m*3. Эта симметрия и заполненные тяжелыми катионами Nb и Ba плоские сечения кластеров определяют взаимную их упаковку. На проекции этой кубической структуры (см. рисунок) заполненные катионами сечения кластеров образуют единые семейства кристаллографических плоскостей (420) и ($\bar{4}$20), распределяя кластеры в пространстве на удалении в d_{420} друг от друга во всех направлениях. Остальные катионы и молекулы воды размещаются в пространстве между катионными кластерами и связанными с каждым 42-мя анионами кислорода. Добавим еще, что конфигурация всех катионных позиций в 1/8 части элементарной ячейки менецезита воспроизводит структурный тип β-W, который повторяется и в катионном каркасе гранатов, объединяя геометрию и симметрию структур самых разнообразных соединений.

Примеры многочисленной группы структур сульфидов тяжелых металлов с близкими по пара-



Менецезит. У центрального кластера $[BaNb_{12}]$ *I*-ячейки обозначены *z*-координаты атомов Nb и Ba (большой кружок)

метрам псевдогексагональными катионными подрешетками были рассмотрены нами в [4]. Ведущую роль в упорядочении атомов играют там зеркальные плоскости симметрии, которые при удалении друг от друга на ~ 2 Å, образуют семейство кристаллографических плоскостей, фиксирующих на себе все атомы структуры.

Исследовать особенности пространственной организации конкретной структуры, определяющие ее облик, найти ее «скелетные» подрешетки для различных комбинаций атомов и отметить реализованную в итоге симметрию призван метод кристаллографического анализа [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-05-00030.

Литература

1. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 112 с.

2. *Васильев В. И., Первухина Н. В., Борисов С. В., Магарилл С. А.* Новые данные о составе и кристаллической структуре галхаита $(Hg,Cu)_6(Cs,Tl)(As,Sb)_4S_{12}$. ЗРМО, 2009. Ч. 138, № 2. С. 83–92.

3. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Феномен когерентной сборки в типовых структурах гетерополиниобатов. ЖСХ, 2014. Т. 55 (в печати).

4. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В.* Кристаллография минералов и законы атомного упорядочения. ЗРМО. 2013. Ч. 142. № 4. С. 118–126.

Периодические цепи связей и морфология кальцита

В. И. Ракин[1], С. С. Потапов[2]

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

[2]ИМин УрО РАН, Миасс; *spot@ilmeny.ac.ru*

Согласно общепринятым представлениям прочность решетки кальцита определяется в основном ионными связями между Ca и CO_3-комплексом. В треугольной группировке CO_3^{2-} реализуется так называемая резонансная структура ковалентных связей, в которой две нескомпенсированные связи кислорода равномерно распределяются по трем атомам кислорода, и обуславливают существование единой подрешетки кислорода в структуре кальцита. Согласно расчетам в рамках теории функционала локальной электронной плотности, эффективный заряд ионов кальция и карбонат-комплекса составляет 1.76 (см например [1]), что связано с перекрыванием электронных облаков Ca и O и на этом основании можно говорить о небольшой степени обобществления валентных электронов. Однако направленная связь между кальцием и ближайшим атомом кислорода возникает при условии диссимметризации структуры, например на поверхности кристалла. Возникновение направленных сильных связей на поверхности кристалла дает возможность более детально использовать теорию периодических цепей связей (ПЦС) П. Хартмана и В. Г. Пердока [2, 3], которая для ионных структур обычно не достаточно эффективна. Расчеты структуры кальцита по теории ПЦС, предпринимавшиеся и ранее, но базировались на анализе связей катион-анион только в первой координационной сфере [4]. Было установлено лишь небольшое число F- и S-граней, что, по нашему мнению, не согласуется с наблюдаемыми фактами. Однако, если учесть более удаленные атомы, а также принять во внимание направленные связи C-O и Ca-O можно выделить несколько наиболее узких периодических цепей сильных связей с чередованием близких друг к другу атомов и комплексов: линейную L по направлениям (в индексах Бравэ) $<10\bar{1}1>$ структуры, плоские пилообразные Z_1 – по $<01\bar{1}2>$ и Z_2 – по $<11\bar{2}0>$, отличающиеся шириной цепи (2.495 и 2.024 Å соответственно), колебательную V – по направлению $<10\bar{1}4>$ (сечение – 1.927×2.495 Å^2) и одну из винтовых E – по <0001> (2.495×2.881 Å^2).

Анализ структуры кальцита с учетом пяти выделенных ПЦС показывает, что в плоскости спайного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ реализуются четыре наиболее значимые непараллельные цепи связей – 2L, Z_1 и Z_2, поэтому данные плоские сетки в полной мере являются F-гранями. К F-граням также можно отнести пинакоид {0001} (3 Z_2-цепи), отрицательные ромбоэдры $\{01\bar{1}2\}$ (L, Z_2-цепи) и $\{02\bar{2}1\}$ (2Z_1, Z_2, V-цепи), гексагональную призму II рода $\{11\bar{2}0\}$ (L, Z_1, V, E-цепи), гексагональную призму I рода $\{10\bar{1}0\}$ (Z_2, E-цепи), положительный скаленоэдр $\{21\bar{3}1\}$ (L, V-цепи), и положительный ромбоэдр $\{40\bar{4}1\}$ (Z_1, V-цепи). S-грани, содержащие цепи сильных связей расположены по кристаллографическим зонам. Точками пересечений этих зон являются перечисленные выше F-грани. Зона положительных и отрицательных ромбоэдров характеризуется Z_2-цепями связей (индексы Бравэ зоны совпадают с направлением данной цепи – $<11\bar{2}0>$). Три опоясывающие кристалл внеосевые зоны, представляющие главным образом положительные и отрицательные скаленоэдры содержат L-, Z_1- и V-цепи (индексы зон совпадают с соответствующими направлениями ПЦС). Ось зоны призм (E-цепи) совпадает с тройной осью кристалла.

Частота встречаемости простых форм зависит не только от типа грани – F или S, но и от величины трансляции соответствующей ПЦС в плоскости грани. Если выделить наиболее вероятные S-грани, в плоскостях которых трансляции ПЦС не превышают 20Å, то они будут включать до 20 ромбоэдров, около 40 скаленоэдров, не более 3 бипирамид и несколько дигексагональных призм. Именно эти S-грани, совместно с F-гранями представляют наиболее часто встречающиеся простые формы кальцита [5].

Таким образом, многообразие плоскогранных форм кальцита мы связываем с тем, что на заключительных стадиях кристаллизации или растворения при стремлении к термодинамическому равновесию первичная неплоскогранная неравновесная форма кристалла в соответствии с предельным термодинамическим принципом минимума поверхностной энергии ограняется фрагментами плоских граней. Среди них наиболее вероятны F-грани и S-грани с минимальной трансляцией ПЦС. Образующиеся мелкие плоские грани не отражают особенности роста или растворения, а соответствуют локальному минимуму свободной энергии при данном облике кристалла. Взаимодействие кристалла со средой отражается в первичных криволинейных неравновесных динамических формах кристаллов [6]. Наблюдения округлых форм кальцита в природе (пещерного кальцита, кальцита гидротермальных жил Приполярного Урала) и обширная статистика [5] позволяют сделать вывод, что основным типом неравновесной формы роста и растворения монокристаллов кальцита, является поверхность цилиндра.

Литература

1. *Skinner A. J., LaFemina J. P., Jansen H. J. F.* Structure and bonding of calcite: A theoretical study / Am. Min. 1994, V. 79. P. 205–214.

2. *Hartman P., Perdok W. G.* On the relation between sructure and morphology of crystal. I. / Acta Crystallogr., 1955a, V. 8. P. 49–52.

3. *Hartman P., Perdok W. G.* On the relation between sructure and morphology of crystal. II. / Acta Crystallogr., 1955б, V. 8. P. 525–529.

4. *Раменская М. Е.* Взаимодействие кристалла со средой: структурно-геометрический анализ М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2008, 238 с.

5. *Whitlock H. P.* Calcites of New York/ Albany. Univ. of the State of NY. 1910. 190 p.

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

Определение индекса кристалличности кварцитов по спектрам инфракрасного поглощения

М. В. Коровкин, О. С. Разва, А. М. Ануфриенкова, Л. Г. Ананьева

НИ Томский политехнический университет, Томск; *mvk@tpu.ru*

По своему происхождению кварциты Антоновской группы месторождений (Россия, Западная Сибирь) относятся к осадочно-метаморфическим отложениям и являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидрослюдисто-серицитового ряда. В результате метаморфизма кремнистой биогенной толщи происходила кристаллизация аморфного кремнезёма и появление кристаллической фазы а-кварца [1]. Нами предпринята возможность оценки степени преобразования кварцитов путём определения индекса их кристалличности по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения, различными способами. Расчёт индекса кристалличности производился по методике И.И. Плюсниной [2], учитывающей изменение параметров двойного пика ИК поглощения 800...778 $см^{-1}$, а также по методике индийских ученых V. Ramasamy e.a. [3], предложивших использовать отношение интенсивностей пиков ИК поглощения при 778 и 695 $см^{-1}$. Расчёт индекса кристалличности производили по формуле: $Ki = a/b$, где a / b – отношение величины пика 778 $см^{-1}$ к пику 695 $см^{-1}$.

ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR–8400S) в интервале 300–4000 $см^{-1}$. Образцы кварцитов были отобраны из рудных тел месторождений «Сопка-248» и «Белокаменка» Антоновской группы.

Мелкокристаллический белый кварцит месторождения «Сопка-248», отличающийся достаточно высокой чистотой, характеризуется наименьшими расчётными значениями индекса кристалличности 2,21, полученными разными методами. С увеличением глубины, а также от центральных участков рудного тела к периферии кварциты изменяют свой химический состав и цвет; степень кристалличности их также повышается. В локальных участках, особенно в зонах повышенного дробления, изначально химически чистые кварциты под влиянием гипергенных процессов ухудшают свои качественные характеристики; степень их кристалличности возрастает. Кварциты месторождения Белокаменка характеризуются немного большими значениями индекса крис-

Индекс кристалличности кварцитов

Место-рождение	Образец	***Ki*** (по методике [2])	***Ki*** (по методике [3])
Сопка-248	Кварцит белый	2.21	2.21
	Кварцит серый с примазками оксидов железа	2.52	2.42
	Кварцит сероватого цвета с примазками глинистого вещества	2.66	2.49
	Кварцит черного цвета с периферийного участка	2.75	2.50
	Яшмовидный кварцит буровато-вишневого цвета с черными прожилками	5.6	2.55
Белокаменка	Кварцит серого цвета	2.55	2.41
	Кварцит белого цвета, сахаровидный	3.27	2.47
	Кварцит белого цвета, прозрачный	3.8	2.67

талличности. Возможно, что рассчитанные по предлагаемой методике значения индекса кристалличности кварцитов могут быть для сравнительного анализа кварцевого сырья только в пределах одного месторождения.

Расчётные значения индекса кристалличности кварцитов, приведенные в таблице, отличаются по абсолютным величинам, полученным разными методами; однако закономерное их изменение, отражающее степень метаморфизма, сохраняется. По нашему мнению, метод V. Ramasamy [3] более достоверно отражает степень преобразования кварцитов, поскольку данные пики относятся к разным типам симметрии в кварце: колебание с частотой 695 $см^{-1}$ относятся к симметрии типа A_2, а колебание, дающее полосу при 778 $см^{-1}$ относится к симметрии типа E [4].

Литература

1. *Коровкин М. В., Ананьева Л. Г., Анциферова А. А.* Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектрометрии // Известия Томского политехнического университета, 2012, Т. 320, № 1, С. 16–18.

2. *Барсанов Г. П., Плюснина И. И., Яковлева М. Е.* Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона / Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, Вып. 28, С. 3–33.

3. *Ramasamy, V., G. Suresh.* Mineral Characterization and Crystalline Nature of Quartz in Ponnaiyar River Sediments, Tamilnadu, India // American-Eurasian Journal of Scientific Research, 2009, V.4 (2), P. 103–107.

4. *Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С.* Колебательные спектры сложных окислов. Ленинград: Наука, 1975, 296 с.

Кристалломорфология циркона в Атласе кристаллических форм В. Гольдшмидта

И. В. Квасница

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев, Украина; *ikvasnytsya@gmail.com*

Основы кристалломорфологии циркона были созданы в период, охватывающий конец 18 столетия, 19 столетие и начало 20 столетия. Результаты гониометрических исследований циркона, полученные в то время многими минералогами и кристаллографами, были обобщены В. Гольдшмидтом в Атласе кристаллических форм, в 9 томе за 1923 год [3]. В этом томе кристаллографического справочника приведены 13 таблиц с 158 изображениями кристаллов циркона, а в текстовой части изложены перечень установленных простых форм на кристаллах циркона, данные о географии находок этих кристаллов, охватывающей почти все континенты и многие страны, и литературные источники.

В.Гольдшмидт разделил все установленные простые формы на кристаллах циркона на главные, редкие и малодостоверные. В число 11 главных форм отнесены: {001}, {010}, {110}, {011}, {112}, {111}, {221}, {331}, {131}, {141} и {151}. В число редких и малодостоверных форм вошли: {130}, {031}, {041}, {051}, {071}, {113}, {559}, {14.14.25}, {554}, {332}, {553}, {774}, {11.11.6}, {773}, {552}, {16.16.5}, {551}, {881}, {991}, {355}, {455}, {766}, {655}, {544}. Все выше указанные главные формы составляют различные комбинации на рисунках кристаллов циркона в Атласе [3].

Проведенный нами анализ распространенности главных форм на этих кристаллах циркона позволяет установить морфолический ряд их важности (рис. 1): {111}, {110}, {010}, {131}, {331}, {011}, {221}, {151}, {141}, {001} и {112}. Ранее подобный ряд важности простых форм циркона вывел И.И.Шафрановский [2]: {111}, {110}, {010}, {131}, {331} и {011}.

Анализ частоты и степени развития главных форм на кристаллах циркона, изображенных в Ат-

ласе, показывает, что доминирующими являются следущие формы (рис. 2): {111}, {110} и {010}, менее значимы {131}, {011}, {331} и {221}. Пинакоид встречается редко, тем не менее на некоторых кристаллах хорошо развит. Согласно концепции периодических цепочек связи П. Хартмана и В. Пердока [4, 5, 7] как раз первые две формы есть структурно наиболее важными, принадлежащими к так называемым F-граням. Среди габитусных типов кристаллов циркона в Атласе преобладают призматические и дипирамидально-призматические кристаллы, дипирамидальные кристаллы относительно редкие (рис. 3).

Недостатком Атласа является отсутствие геологической привязки кристаллов циркона, только в редких случаях указывается на россыпной источник минерала. Возможное устранение этого недостака по литературе далекого прошлого весьма сложно. Вместе с тем насколько фундаментальной работой стал и остается этот справочник по кристалломорфологии циркона можно судить о том, что в последующие десятилетия 20 столетия [2] и вплоть до наших дней в 21 столетии данные о геометрической кристаллографии этого минерала пополнились незначительно за счет установления нескольких

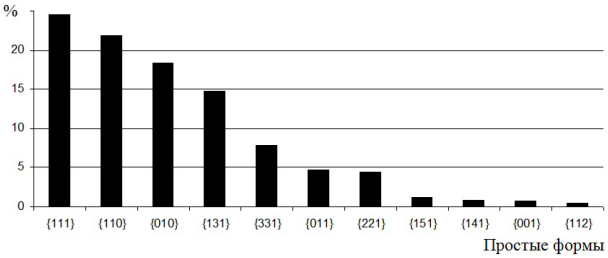


Рис. 1. Распространенность простых форм на кристаллах циркона

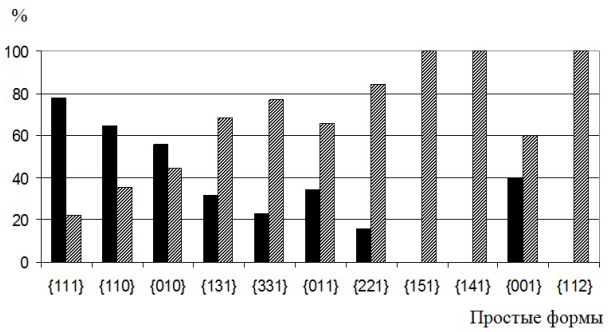


Рис. 2. Частота и степень развития простых форм на кристаллах циркона: черным цветом показаны габитусные формы, серым цветом – второстепенные формы

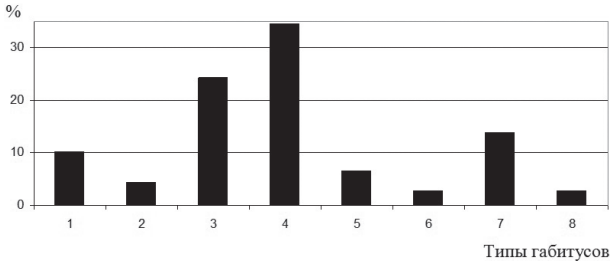


Рис. 3. Распространенность габитусных типов циркона: 1 – призматический цирконовый {110}-{111}, 2 – призматический гиацинтовый {010}-{111}, 3 – призматический гиацинтово-цирконовый с участием разных дипирамид, 4 — дипирамидально-призматический {110}-{010} с участием разных дипирамид, 5 – дипирамидальный {111}, 6 – дипирамидальный {011}, 7 – дипирамидальный с участием разных дипирамид и призм, 8 – иные комбинационные

простых форм, к тому же второстепенного значения по степени развития.

Детальный анализ кристалломорфологии циркона из Атласа В.Гольдшмидта необходим для разработки типоморфизма формы его кристаллов и создания современного кристаллогенетического определителя минерала. Поскольку хорошо известные ныне кристаллогенетические схемы и морфологические классификации циркона (например, по И. Костову [1], Дж.Пюпину [6] и др.) не учитывают всего разнообразия кристалломофологии циркона, даже представленного в Атласе.

Литература

1. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.

2. Минералы. Справочник. Том 3, вып. 1. Силикаты с одиночными и сдвоенными тетраэдрами. Отв. редактор Чухров Ф.В. М.: Наука, 1972. 882 с.

3. *Goldschmidt V.* Atlas der Krystallformen. Band IX. Heidelberg: Carl Winters Universitatsbuchhandlung, 1923. Tafeln 101–113; Text, P. 145–154.

4. *Hartman P.* The morphology of zircon and potassium dihydrogen phosphate in relation to the crystal structure // Acta Cryst., 1956. V. 9. P. 721–727.

5. *Hartman P., Perdok G.* On the relationship between structure and morphology of crystals // Acta Cryst., 1955. V. 8. P. 525–529.

6. *Pupin J. P.* Zircon and granite petrology // Contrib. Mineral. Petrol., 1980. V. 73. P. 207–220.

7. *Woensdregt C. F.* Structural morphology of alkali feldspars and zircon and oriented intergrowths causing asterism in gemstones // Geologica Ultraiectina, 2012. V. 72. P. 1–139.

Метамиктизация Приазовского бритолита

А. Е. Гречановский, Е. Е. Гречановская
ИГМР НАН Украины, Киев, Украина; *grechanovsky@gmail.com*

Бритолит (Ca, Ln)$_5$ [SiO$_4$]$_3$F (Ln= REE +Y) – мало распространённый силикато-фосфат редких земель и кальция, структурный аналог апатита. Встречается он преимущественно в породах, связанных с поздним магматическим процессом (пегматитах) и метасоматозом. На УЩ бритолит описан в мариуполитах Октябрьского массива, метасоматитах Южно-Кальчицкого массива, карбонатитах Черниговской зоны, сиенитах Ястребецкого штока, Азовском Zr-REE месторождении и Анадольском рудопроявлении [1, 2]. На Азовском Zr-REE месторождении (Восточное Приазовье) бритолит является рудообразующим минералом — главным концентратором REE и иттрия и имеет магматическое происхождение. Он кристаллизовался одним из первых и является сингенетичным с цирконом [2]. Измененный бритолит гетерогенен и представляет смесь фаз бастнезита, монацита и кварца, часть из которых существует в аморфном или криптокристалическом состоянии [2]. Параметры элементарной ячейки первичного бритолита: a = 0.9671 нм; c = 0.7106 нм.

На Анадольском рудопроявлении («ортитовая дайка») бритолит является распространённым минералом алланитовой руды, составляет не менее 10 % общего её состава и встречается в виде включений в алланите. Рентгеновские исследования показали кристаллическое состояние бритолита с параметрами элементарной ячейки: a = 0.9635 нм; c= 0.7052 нм.

Состав бритолита ($Ca_{10-x}REE_x$) [$P_{6-x}Si_xO_{24}$]·$(F,OH)_2$ определяется изоморфизмом $Si^{4+} + REE^{3+} \rightarrow P^{5+} + Ca^2$. Он имеет гексагональную элементарную ячейку (простр. гр. P6$_3$/m) с параметрами a = 0.94–0.97 нм и c = 0.67 – 0.7 нм. Два типа позиций атомов кальция M1 (Ca1) и M2 (Ca2) в структуре апатита с координацией (6O+3O) и (6O+F) могут быть частично заполнены атомами металлов M = Na, Sr, Mn, Y, REE, Th, U. Крупные катионы с валентностью +1 и +2 преимущественно размещены в позиции M1, меньшие з валентностью +3 и +4 — в позиции M2. Для M^{3+} наблюдается тенденция к стехиометрии M1: M2 = 2:3, что согласуется с соотношением количества этих позиций в структуре, а также с большим размером позиции M1 [3].

Кристаллохимическая специфика минерала (гетеровалентный изоморфизм, присутствие в структуре SiO_4-тетраэдров, примесей радиоактивных элементов Th и U, дефектность структуры) являются причиной нестабильности бритолита при изменении PT-параметров среды. При радиоактивном облучении бритолит, в большинстве случаев, является рентгеноаморфной «фазой». Вхождение ThO_2 в структуру бритолита происходит при замещении кальция на торий (уран) по схеме $Th^{4+}+2Si^{4+}\rightarrow Ca^{2+}+2P^{5+}$.

Оригинальная методика атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения была применена для теоретического расчета параметров элементарной ячейки бритолитов. Для этого было проведено моделирование суперячейки 4x4x4 (2688 атомов) соединений $Ca_4Ce_{3.5}Nd_{1..5}La(SiO_4)_6F_2$ и $Ca_{5.2}Ce_{2.1}Nd_{1.2}La_{1.1}Y_{0.4}(SiO_4)_{4.8}(PO_4)_{1.2}F_2$, которые воспроизводят бритолиты Анадольского рудопроявления и Азовского Zr-REE месторождения. Оригинальный подход, изложенный в работе [4] и реализованный в программе Binar2.0, позволяет в рамках ячейки конечных размеров максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в макроскопическом кристалле. Расчёты проводились с помощью программы GULP 3.4.9 на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

Результаты показывают, что в первом случае параметры ячейки составляют a = 0.98 нм; c = 0.69 нм, а во втором a = 0.97 нм; c = 0.69 нм. Эти результаты совпадают с экспериментальными в пределах ошибки 0.01 нм.

Полученные результаты указывают на то, что главным фактором увеличения параметра a в бритолите является вхождение редкоземельных элементов. Большее значение этого параметра в первичном бритолите Азовского Zr-REE месторождения по сравнению с Анадольским рудопроявлением связано с радиационным воздействием (рассчитанная доза D=7.4×10^{18} α-расп/г). При такой дозе происходит полная метамиктизация бритолита. Поэтому главной причиной метамиктизации бритолита Азовского Zr-REE месторождения является радиационное воздействие.

Литература

1. *Вальтер А. А., Еременко Г. К.* Акцессорные фосфаты нефелиновых сиенитов Приазовья // В кн.: Минералогия и геохимия южно-восточной части УССР. К.: Изд-во АН УССР, 1963. С. 14–27.

2. Мельников В. С., Гречановская Е. Е., Груба В. В. и др. Гетерогенность бритолита Азовского месторождения (Восточное Приазовье) // Минерал. журн. (Украина), 2007. Т. 29, № 3. С. 14–24

3. *Oberti R., Ottolini L., Ventura G. D., Parodi G. C.* On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data // Amer.Miner, 2001. V. 86, N 9. P. 1066–1075.

4. *Еремин Н. Н., Гречановский А. Е., Талис Р. А., Урусов В. С.* Практическая реализация современных методов компьютерного моделирования твердых растворов минералов // Сборник «Теория и практика современной науки». М.: Изд.-во «Спецкнига», 2012. Вып. 7, Т. 1. С. 70–80.

Аморфизация циркона $ZrSiO_4$ по данным компьютерного моделирования

А. Е. Гречановский[1], В. В. Радчук[2], А. Б. Брик[1]
[1]ИГМР НАН Украины, Киев, Украина; *grechanovsky@gmail.com*
[2]ИТГИП НАН Украины, Киев, Украина; *valentyn.radchuk@gmail.com*

Акцессорный циркон является минералом, который широко используется при определении возраста горных пород. Циркон является распространенным минералом в разных по составу породах, и характеризуется отсутствием родства к «обычному» свинцу, что обеспечивает радиогенную природу свинца в этом минерале. Другим применением циркона может быть использование его структуры как одной из перспективных матриц для утилизации долгоживущих высокоактивных радиоактивных отходов [1].

К настоящему времени выполнено много работ по изучению радиационных эффектов в цирконе методом рентгенофазового анализа [2]. Однако в этой области знаний остается много нерешенных вопросов. Поэтому для изучения повреждения минералов под действием альфа-распада наряду с экспериментальными исследованиями проводят компьютерные модельные эксперименты. Целью данной работы является исследование накопления повреждений в цирконе в зависимости от дозы автооблучения.

Экспериментальные данные, полученные за последние два десятилетия, показывают, что наиболее корректной моделью для описания повреждений структуры циркона является модель «прямой аморфизации» [2]. В соответствии с этой моделью любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Уменьшение доли кристаллической фазы при каждом α-распаде можно описать уравнением

$$f_a = 1 - \exp(-B_a D) \qquad (1)$$

где f_a – массовая доля аморфной фазы, B_a – масса образца, переходящего в аморфное состояние при одном α-распаде, D – доза облучения (расп./г).

Для моделирования накопления повреждений в цирконе в зависимости от дозы автооблучения был рассмотрен фрагмент циркона 10^3x10^3x10^3 Å^3. В рамках модели допускается, что после каждого б-распада формируется «сфера повреждения» с радиусом 23 Å, содержащая около 5000 смещенных атомов, внутри которой формируется аморфная зона [2]. Предполагается, что пространственное распределение таких сфер подчиняется статистическим законам. Методом Монте-Карло была рассчитана часть фрагмента циркона, находящаяся в аморфном состоянии. Сравнение экспериментальных данных [2] с расчетными данными показывает, что во всем интервале доз облучения степень аморфизации воспроизводится с высокой точностью (рис. 1). Также

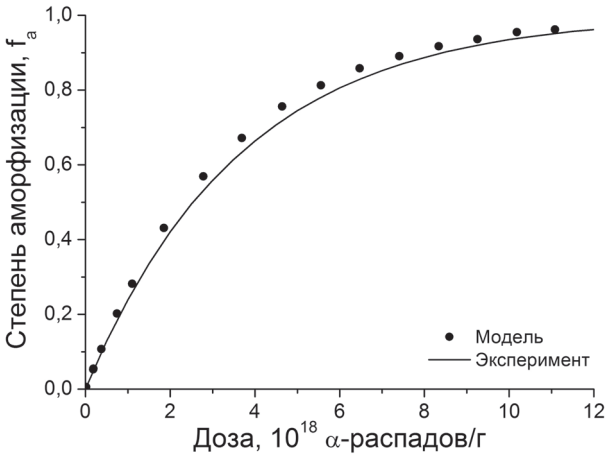


Рис. 1. Зависимость степени аморфизации в цирконе от дозы авторадиации. Сплошная линия – экспериментальные данные [2], точки – расчет

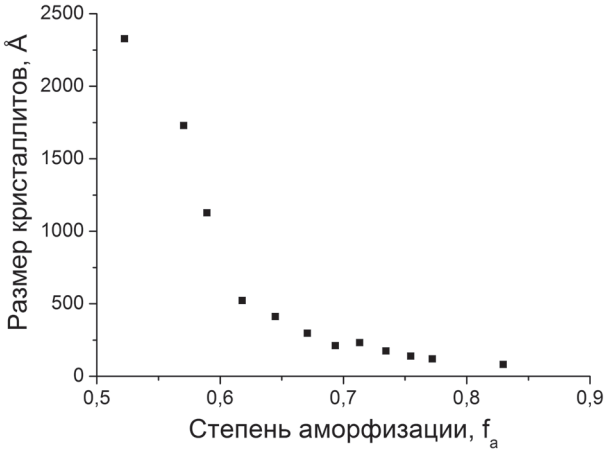


Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов в цирконе от степени аморфизации.

Полученные нами результаты согласуются с экспериментальными данными [3] и показывают, что в интервале f_a=0.5÷0.6 происходит резкое уменьшение размера кристаллитов. Это связано с так называемым перколяционным переходом, при котором аморфные области уже начинают перекрываться между собой

в рамках данной модели была рассмотрена зависимость размера кристаллитов от степени аморфизации (рис. 2).

Литература

1. *Ewing R. C., Lutze W., Weber W. J.* Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // J. Mater. Res, 1995. V. 10. P. 243–246.

2. *Rios S., Salje E. K. H., Zhang M., Ewing R. C.* Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys.: Condens. Matter, 2000. V. 12. P. 2401–2412.

3. *Пономаренко А. Н., Брик А. Б., Гречановский А. Е.* и др. Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // Мінералогічний журнал, 2009. Т. 31, № 2. С. 20–38.

Особенности кристаллической структуры высокожелезистого шюллерита из Каленберга (Айфель, Германия) и его взаимоотношения с минералами группы лампрофиллита

С. М. Аксенов[1, 2], Р. К. Расцветаева[1], Н. В. Чуканов[3]

[1]ИК РАН, Москва; *aks.crys@gmail.com*
[2]ГЕОХИ РАН, Москва
[3]ИПХФ РАН, Черноголовка

Группа лампрофиллита включает семь минеральных видов и ряд политипных разновидностей. Основным структурным элементом этих минералов являются *HOH*-пакеты, образованные октаэдрическим *O*-слоем и примыкающими к нему гетерополиэдрическими *H*-слоями [1]. Большая часть находок этих минералов (представленных в основном лампрофиллитом, реже – баритолампрофиллитом) связана с интрузивными агпаитовыми породами. Наши исследования щелочных базальтов Айфеля (Германия), выполнявшиеся на протяжении ряда лет, выявили широкую распространённость минералов группы лампрофиллита в поздних пневматолитовых ассоциациях (ранее все эти минералы диагностировались как баритолампрофиллит) и показали, что лампрофиллит и баритолампрофиллит в базальтах Айфеля отсутствуют, а все лампрофиллитоподобные минералы здесь являются новыми высокофторными, Ba-доминантными минеральными видами, среди которых наиболее обычен лилейит $Ba_2(Na,Fe,Ca)_3MgTi_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$. Реже встречаются шюллерит $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$, фторный аналог баритолампрофиллита и эммерихит $Ba_2Na(Na,Fe^{2+})_2(Fe^{3+},Mg)_{1.0}Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$. Кристаллохимические особенности этих минералов отражают условия их формирования – высокую температуру кристаллизации, высокую активность фтора и кислорода и низкую (по сравнению с агпаитовыми породами) активность натрия, который по-видимому выступает в качестве главного кристаллохимического регулятора: в зональных кристаллах и эпитаксических срастаниях между зонами, относящимися к разным минеральным видам, в большинстве случаев существует резкая граница, при пересечении которой происходит резкое изменение содержания Na.

Шюллерит характеризуется рядом химических и структурных особенностей, отличающих его от остальных представителей группы лампрофиллита [2, 3]. Вторая находка шюллерита обнаружена в поздней пневматолитовой ассоциации, связанной со щелочным базальтом, в карьере Каленберг (Айфель). От голотипного образец отличается пониженным содержанием натрия (0.85 вместо 1.05 атома на формульную единицу), дополняемого кальцием (0.43 вместо 0.3 атома) и, главным образом, повышенным содержанием железа (1.8 вместо 1.46). Параметры триклинной ячейки: a = 5.4061(1), b = 7.0416(6), c = 10.2077(7) Å, α = 99.86(1)°, β = 9.78(1)°, γ = 89.98(1)°. Монокристальный эксперимент выполнен в полной сфере обратного пространства с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор, Mo$K\alpha$-излучение). Статистика Вильсона $|E^2-1|$ четко указывала на отсутствие в структуре центра симметрии, поэтому структура решена в рамках ацентричной группы $P1$, характерной и для голотипного образца шюллерита [2]. Структура уточнена до R-фактора 7.9% по 4321 $|F| > 6\sigma(F)$. Кристаллохимическая формула минерала (Z=1) имеет вид: $(Ba_{1.6}Sr_{0.3}K_{0.1})^{XI}[(Fe^{2+},Fe^{3+})_{1.0}(Mg_{0.6}Fe^{2+}_{0.4})(Ca_{0.5}Mn_{0.5})(Na_{0.85}Ca_{0.15})]^{VI}[(Ti_{0.8}Al_{0.2})(Ti_{0.6}Fe^{3+}_{0.3}Nb_{0.1})]^{V}[Si_2O_7]_2O_2(O,F)F$, где римскими цифрами обозначена координация атомов, а скобками выделены составы межпакетного пространства, октаэдрического слоя, пятивершинников и диортогрупп. В отличие от голотипного шюллерита с преобладанием трехвалентного железа над двухвалентным, в данном образце можно предпо-

ложить обратное соотношение этих элементов на основании больших размеров Fe-содержащих октаэдров: средние значения *M*5–O и *M*6–O составляют 2.160 и 2.169 Å в шюллерите из Лелая и 2.22 и 2.18 Å в структуре шюллерита из Каленберга соответственно.

Соизмеримость параметров элементарных ячеек шюллерита и минералов группы лампрофиллита является предпосылкой для образования их эпитаксических срастаний и смешаннослойных структур. В образцах из Каленберга наблюдаются как резкие, так и размытые границы между зонами шюллерита и лилейита. Можно предположить, что в последнем случае переходная зона представляет собой смешаннослойное образование с чередованием слоев обоих минералов. Обоснованность этого предположения подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и создает предпосылки к образованию нового типа упорядоченных гибридных структур, содержащих одновременно шюллеритовые и лампрофиллитовые модули.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-05-31150 мол_а), Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (грант № МК-4990.2014.5) и ведущих научных школ (грант № НШ-2150.2012.5).

Литература

1. *Расцветаева Р. К., Аксенов С. М.* Кристаллохимия силикатов с трехслойными *TOT*- и *HOH*- модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. 2011. Т.56. С. 975.

2. *Чуканов Н. В., Расцветаева Р. К., Бритвин С. Н.* и др. Шюллерит $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия. // ЗРМО. 2011. № 1. С. 67.

3. *Расцветаева Р. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В.* Кристаллическая структура шюллерита – нового минерала семейства гетерофиллосиликатов // Доклады АН. 2011. Т. 437. С. 499.

База данных по кристаллографии и кристаллохимии минералов WWW-MINCRYST: 16 лет работы, возможности, сервисы, перспективы

Д. А. Варламов, Т. Н. Докина, Н. А. Дрожжина, О. Л. Самохвалова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

База данных WWW-MINCRYST и информационно-вычислительная система (ИВС) на ее основе (http://mincryst.iem.ac.ru) стали одними из первых научных интерактивных Интернет-ресурсов в области наук о Земле в России и в мире (декабрь 1997, [1]). Ресурс сначала был призван обеспечить интерактивный Интернет-доступ пользователям к накопленным с 1985 года литературным данным по кристаллическим структурам минералов, затем в ИВС были введены авторские разработки по интерактивной обработке данных и их анализу. Инициатором и идеологом работ стал А.В.Чичагов (зав.группы РСА в ИЭМ РАН). Идеология, методы и основные технологии, используемые в ИВС, освещены здесь [2,3].

Сейчас WWW-MINCRYST представляет собой многоуровневую информационную двуязычную (русский/english) систему (содержание и языки интерфейса). В ИВС входят:

(a) база данных (БД) или информационный фонд – около 8550 записей для более чем 3500 уникальных фаз, т.е. большинства минералов с расшифрованными к настоящему времени кристаллическими структурами (около 4800). Помимо природных объектов, в БД представлены синтетические минералы – их структурные аналоги, отличающиеся по катионно-анионному составу, и неорганические соединения (силикаты, фосфаты, бораты и др.), близкие по свойствам к природным веществам. БД содержит данные из более 140 иностранных и отечественных журналов за период от 30-х годов XX века вплоть до 2013 года. Ежегодное пополнение – не менее 330 записей. Базовая запись содержит информацию о названии (в соответствии с классификацией IMA или рекомендациями IUPAC), 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-фазы, а также ссылки на соответствующие публикации по расшифровке или уточнению кристаллической структуры. Запись может быть специфицирована по полезным свойствам, особенностям химического состава и структуры, а также по *P-T* условиям синтеза и т. п. Каждая запись содержит «монокристальные» и «поликристальные» характеристики кристаллической фазы. Для 2400 фаз сделаны экспресс-оценки потенциальной энергии кристаллической решетки.

(б) средства поиска по названиям (и их фрагментам) минералов и их спецификаций, химическому составу (комбинации присутствующих/отсутствующих элементов), кристаллографическим параметрам, литературным источникам, вспомогательной информации, причем возможны комбинации поисковых параметров. По ряду параметров поиска у ИВС до сих пор нет аналогов среди минералого-кристаллографических баз данных;

(в) мультимедийные интерактивные формы визуализации структур и спектров. Модуль **WWW-Crystpic** формирует динамические интерактивные изображения моделей кристаллических структур в шарах-сферах и в полиэдрических проекциях (до 138 позиций и до 1500(!) атомов на структуру). Модуль позволяет проводить всевозможные манипуляции с моделью структуры, включая масштабирование, непрерывное и/или автоматическое дискретное вращение вокруг «экранных» осей X, Y, Z, ориентацию по кристаллографическим осям, hkl-фрагментацию структуры (на hkl-ориентированные фрагменты толщиной *d*(hkl)), наращивание элементарных ячеек вдоль любых выбранных направлений для формирования «сверхструктур» и мотивов, а также прямой «ручной» и автоматизированный для малых полиэдров (тетраэдров и октаэдров) расчет любых межатомных расстояний и углов в структуре. Программа изображает любые полиэдры, включая «дефектные» с необычно малыми («плохими») межатомными расстояниями. Модуль **WWW-Mixipol** предназначен для графического представления полных *расчетных* спектральных профилей поликристалл-рентгенограмм с возможностями манипулирования спектрами для разных источников излучения и разных типов спектральных шкал. Также модуль способен формировать рентгенограммы *смесей* фаз (до 6 фаз) при возможности варьирования содержаниями компонентов смеси. Предусмотрены упрощенные варианты представления информации в виде традиционных шаровых структур и линейчатых спектров.

(г) классификационные схемы (Годовиков, Бокий, Chiriotti);

(д) системы динамически формируемых WWW-ссылок на внешние информационные ресурсы (Mindat, Webmineral, Athena, поисковые системы) с обратной связью;

(е) WWW-ориентированный инструментарий разработчика (импорт входных данных, проверка, редакция), возможность работы с пользовательскими данными.

Наличие большого количества структур и средств визуализации позволяет с помощью WWW-MINCRYST развивать принципиально новые подходы к представлению кристаллических структур – благодаря гибкому использованию полиэдров, позволяющему формировать различные варианты структурных моделей минералов. В ряде случаев кристаллическое пространство можно организовать, нестрого привязываясь к традиционному катионно-анионному изображению, формируя в смешанном шаровом и полиэдрическом изображении структуру на основе любых атомов, входящих в их состав,. Метод особенно эффективен для сложных «неправильных» бескислородных структур (фосфиды, сложные сульфиды и сульфосоли и т. п.).

Востребованность ИВС подтверждается статистикой обращений (4–5 млн успешных единичных запросов в год, 50–60 Гб скачанной информации, до 35000 уникальных клиентов). Работы по ИВС WWW-MINCRYST в 1997–2013 годах были поддержаны несколькими грантами РФФИ (в настоящее время – грант РФФИ 12-07-00742-а, рук. Варламов Д. А.).

Литература

1. *Чичагов А. В., Варламов Д. А., Диланян Р. А.* и др. МИНКРИСТ – кристаллографическая база данных для минералов: локальный и сетевой (WWW) варианты // Кристаллография, 2001. Т. 46. № 5. С. 950–954.

2. *Чичагов А. В., Варламов Д. А., Ершов Е. В.* и др. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-МИНКРИСТ) // Записки РМО, 2007. Т. 136. № 3. С. 135–141.

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

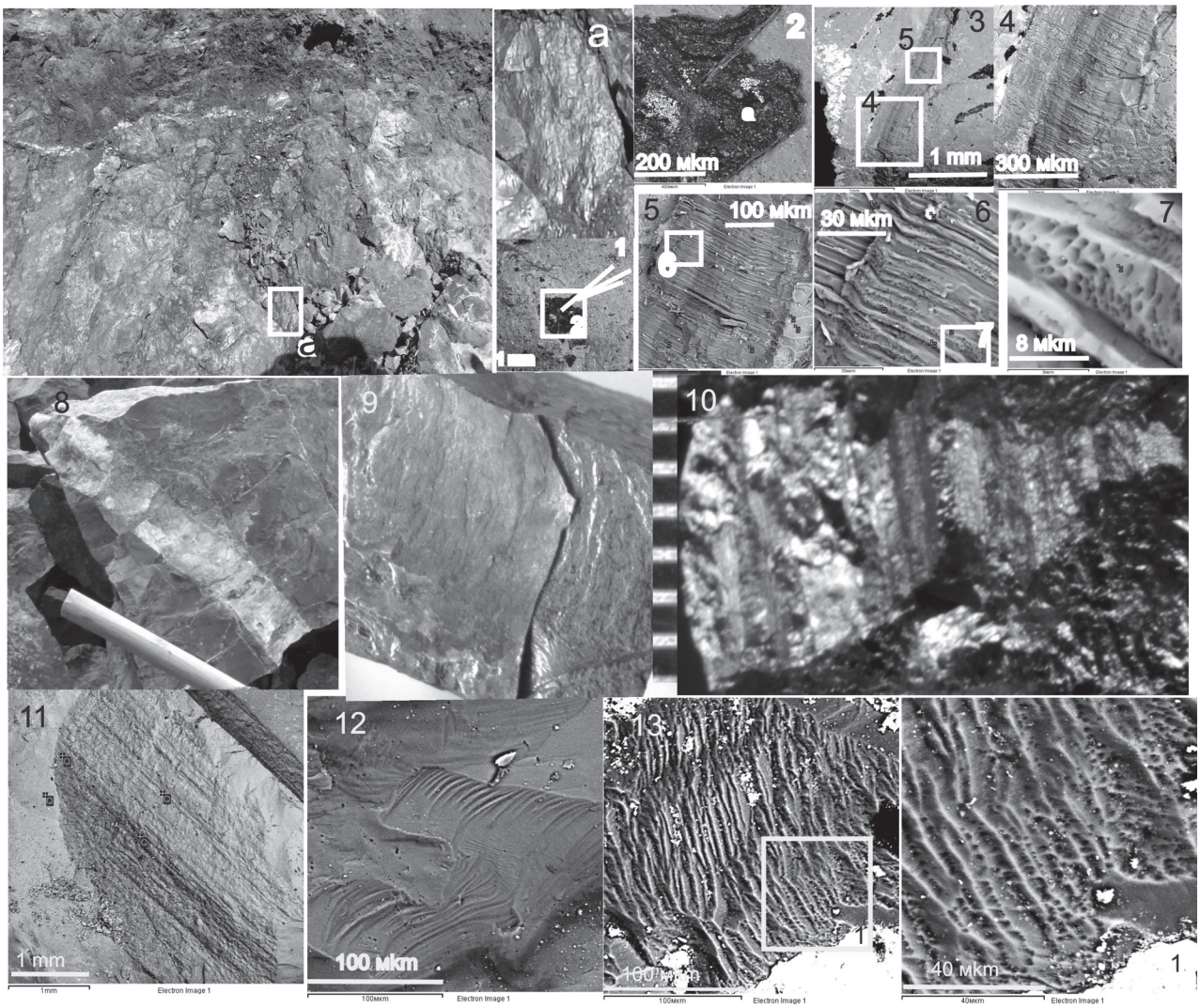
Планарные структуры в кварце «шунгитовых» пород

В. В. Куликова
ИГ Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; *vkulikova@yandex.ru*

Авторами в рамках темыплана НИР«Ранняя земная кора юго-восточной фенноскандии: модели формирования и преобразования в архее и палеопротерозое (раздел «Геологическая карта») получены новые результаты по комплексу «шунгитовых» пород из месторождения Зажогино (Медвежьегорский р-н, Карелия). Породы, состоящие преимущественно из ассоциации кремнезема и углеродистого вещества, неоднородны по своим свойствам,в значительной степени метаморфизованы, раздроблены и рассланцованы (см. рисунок). По отдельным тектоническим зонам развиты специфические «чечевице- или дископодобные» отдельности, размером до 50 см (рисунок, а).Предыдущие исследования авторов показали присутствие в них «космогенных» частиц: тэнитакамасита, ярлонгита, интерметаллов и др., а также некоторые признаки планарных структур в кварце.

На микроанализаторе «INCA Enerdgy 350» на базе сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH» в ИГ Карельского НЦ РАН на неоднородной поверхности препарата установленыне-уточненной глубины «трещинки» длиной 1.5–3мм поз пленке углеродаи слойку кварца, представленного в основной массепреимущественно гексагональными (рис.: 3–5), а иногда и кубическими (?) (см. рис.: 4) зернами. Нами ранее был описан кварц из месторождений Шуньга и Максово, образующий отдельные скопления «дырчатых» зерен, соответствующих по размерности и строению радиоляриям, что, однако, противоречит принятой гипотезе о палеопротерозойском возрасте комплекса.

По [3, 2 и др.], при $P_{атм.}$существуют модификации: α-кварц – наиболее стабильная низкотемпературная тригональная фаза; при 573 °С структура зер-



Планарные структуры в кварце шунгитов: 1–7 в породе, 8–13 – в жиле кварца. Пояснения в тексте

на изменяется на высокотемпературную гексагональную, а при 1470 °С последняя преобразуется в кубическую фазу высокотемпературного кристобалита (Tm=1713 °С).Принято, что «*кварц классифицируется как абсолютно хрупкий материал*, разрушающийся без признаков пластического деформирования», но теперь также установлено, что при *механическом разрушении* твердых тел на поверхности сколов имеет место пластическая деформация. Авторами *впервые были обнаруженаклассическая-?планарная структура кварцакак признакего пластического течения* (см. рис.: 1–5), которое начинается непосредственно от центральной части хорошо ограненных индивидов. Длина новообразованных пластинок составляет около 300 mkm. Последние имеют примерно одинаковую толщину — 1–5 mkm, а внутреннее строение характеризуется дефектами и пустотами (см. рис.: 6–7).

Редкие жилы кварца в породах макроскопически имеют зональное строение (рис.: 8–10), но внутри зон обнаруживаются сочетания пластин и гексагонов (рис.: 11), а на сколах последних развиты фиблярные структуры (см. рис.: 12). В тонких, но изогнутых пластинах кварца отчетливо проявлены планарные структуры с подобным вышеуказанным «дырчатым» строением (см. рис.: 13 и 13-1).

Механизм и динамика процесса пластичного течения зерен кварца может иметь внеземное начало.Полученные результаты перспективны для рассмотрения «космогенного» толкования территории [1 и др.].

Литература

1. *Тихомиров Н. С.* Минералы кремнезема как минералы импактного метаморфизма (Карская астроблема) //Вестник. №7. 2010. С. 6–8.

2. *Шаныгин В. Я., Яфаров Р. К.* Особенности структурирования поверхности кристаллов кремния (100) при СВЧ плазменной обработке в различных газовых средах //Письмав ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. С. 1–8.

3. *Brûckner R.* Silicon Dioxide //Encyclopedia of Applied Physics, vol.18 (1997).

Развитие представлений о строительных единицах в теории роста кристаллов

А. М. Асхабов

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

Научное творчество академика Н. П. Юшкина характеризуется большим разнообразием интересов. Можно выделить более тридцати самостоятельных направлений – от естественных до узкоспециальных. Важнейшими и определяющими в его творчестве были исследования минералов и минерального мира. Благодаря его трудам в значительной степени изменилось лицо современной минералогии, расширились её горизонты, минералогия проникла в наномир и пограничные области знаний. Идеи Н. П. Юшкина сыграли весьма важную роль и в эволюции фундаментальных представлений в теории роста кристаллов во второй половине 20 века.

29 мая 1969 года Н. П. Юшкин выступил на заседании Президиума Коми филиала АН СССР с докладом «Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах». Через два года, в 1971 г., этот доклад был опубликован под № 1 в новой серии изданий филиала «Научные доклады» [1].

К этому времени теория кристаллизации, казалось, уже приобрела законченный вид. Старый вопрос о строительных единицах был решен в пользу косселевской концепции атомарного (ионно-молекулярного) роста кристаллов. Альтернативная концепция роста кристаллов путем присоединения готовых кристаллических частиц (кристаллитов, блоков, субмикронов и т. д.) была отвергнута и отошла в тень. Хотя сами факты, свидетельствующие о возможности такого роста и вызванным таким ростом мозаичном, ультрамикрогетерогенном строении реальных кристаллов, в особенности кристаллов минералов, никуда не делись.

На самом деле было много наблюдений, указывающих на то, что кристаллы минералов могут формироваться в результате параллельного срастания множества мелких кристаллов, облекаемых общими гранями. Возможность ориентированного присоединения кристаллических частиц к граням растущего кристалла была продемонстрирована и в специальных кристаллогенетических экспериментах, проведенных А. В. Шубниковым и М. П. Шаскольской [2].

Непредвзятый анализ накопившихся наблюдений над природными кристаллами и результатов экспериментальных привел Н. П. Юшкина к выводу о необоснованности отказа от идеи агрегации кристаллообразующих частиц как механизма роста кристаллов, по крайней мере, для роста из природных гетерогенных растворов. У Н. П. Юшкина были и собственные наблюдения по кристаллизации из водных растворов трудно или вообще нераствори-

мых в воде минералов, в частности по кристаллизации хорошо ограненных кристаллов серы в таких условиях, когда концепция атомарного роста в принципе не может быть использована для объяснения их генезиса.

По Н. П. Юшкину, механизм роста кристаллов определяется природой и строением кристаллообразующих растворов, их гомогенным или гетерогенным характером. Суть идеи передает следующая цитата из его доклада: «Непосредственные наблюдения природной кристаллизации, кристалломорфологические исследования, экспериментально-кристаллизационная практика показывают, что кристаллизация минералов происходит не только из гомогенных, но и во многих случаях из гетерогенных растворов. Последние состоят из двух фаз. Дисперсионной средой в них является вода или водно-солевые растворы, а дисперсной фазой – частички кристаллизующегося вещества. Рост кристаллов осуществляется в результате агрегации таких частичек. Минералообразующие частицы являются своего рода микроблоками, из которых строится кристалл, поэтому подобный способ роста кристаллов целесообразно называть микроблочным ростом.

Таким образом, представляется необходимым рассматривать два (а не один) способа кристаллизации из растворов:

первый – кристаллизация из гомогенных растворов в результате перехода вещества из растворенного состояния в твердое (ионно-молекулярный рост кристаллов);

второй – кристаллизация из гетерогенных растворов в результате структурно-закономерной агрегации твердых частиц дисперсной фазы (микроблочный рост кристаллов)» [1, с. 4].

Именно с этого времени за старой Федоровско-Баларевской концепцией роста кристаллов путем присоединения отдельных кристаллических частиц закрепилось название «микроблочный рост». После этой работы Н. П. Юшкина концепция микроблочного роста кристаллов перестала быть маргинальной, приобрела широкий круг сторонников, особенно среди минералогически ориентированных кристаллографов. В Институте геологии были начаты экспериментальные исследования по её проверке и анализу вытекающих из неё различных минералогических следствий [4].

Таким образом, историческая заслуга Н. П. Юшкина в развитии теории роста кристаллов заключается в том, что он возродил интерес к полузабытым идеям и возможности сборки кристаллов из отдельных элементов (кристаллитов, микроблоков).

В наше время концепция микроблочного роста кристаллов относится к числу довольно популярных ростовых концепций, обсуждаемых в литературе под названием «неклассической кристаллизации» [5]. Особенно часто эта концепция используется для интерпретации процессов биоминерализации [6].

Важно, что концепция микроблочного роста дала толчок для развития и других идей в теории кристаллообразования. На передний план вышла следующая идея: если в окружающей среде образуются и существуют кристаллообразующие частицы различной природы, то они в том или ином виде могут участвовать в росте кристаллов [4, 7, 8].

На этой основе сформировались различные модели роста кристаллов, принципиально отличные как от моделей атомарного роста, так и от микроблочного роста. В частности, в качестве строительных единиц могут служить различного рода молекулярные комплексы и ассоциации молекул, группы связанных частиц – кластеров. Действительно, идея о росте кристаллов из молекулярных комплексов была высказана Р. О. Гриздейлом еще в 1968 году [9].

В конечном итоге эти идеи трансформировались в разнообразные модели кластерного роста кристаллов, предварительной кластерной самоорганизации в кристаллообразующих системах. Появились модели сборки кристаллов из модульных элементов (кластеров), которые можно выделить в структуре кристалла. Так, в концепции матричной сборки кристаллических структур, разрабатываемой Г. Д. Илюшиным [10], ключевым строительным элементом является полиэдрический кластер – предшественник. При этом «просто ансамбль из n атомов, даже если атомы имеют плотную упаковку и характеризуются минимальной энергией в целом, не является сам по себе предшественником структуры. Для этого он должен обладать особыми кристаллографическими свойствами, чтобы быть интегрированным в трехмерно-периодические решетки» [10, с. 44).

В этом плане никаких структурных и симметрийных ограничений на строительные единицы не накладывает предложенная нами принципиально новая кватаронная концепция [8], в которой главными строительными единицами являются особые наноразмерные кластеры «скрытой фазы», названные кватаронами. Кватароны – это аморфные образования с динамической структурой. Расположение атомов и углы между ними в кватаронах строго не фиксированы. По этой и по ряду других причин они представляют собой идеальные образования в качестве строительных единиц в росте кристаллов. Необходимые для беспроблемного включения в решетку кристаллов комплементарные структуры потенциально уже существуют или легко могут сформироваться в структурно-нежестких кватаронах. Кроме того, кватароны – это единственные неравновесные структуры из всех, рассматриваемых в различных концепциях и моделях строительных единиц роста кристаллов, который в свою очередь также происходит в неравновесных условиях. Именно как неравновесные динамические структуры ква-

тароны и представляют кристаллогенетический интерес в качестве строительных единиц в росте кристаллов.

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

Таким образом, в силу разнообразия по природе и структуре строительных единиц рост кристаллов представляет собой *поливариантный* процесс (атомарный рост – нанокластерный рост – микроблочный рост). В зависимости от условий роста главенствующими могут оказаться те или иные строительные единицы. Но все же по масштабам своей реализации нанокластерный рост носит доминирующий характер в широком интервале условий природной кристаллизации и практики искусственного выращивания кристаллов. Следует заметить также, что рост кристалла, происходящий с участием всех других типов строительных единиц, может быть интерпретирован в терминах кватаронной концепции. И это в свою определяет неоспоримую относительную универсальность кватаронной концепции кристаллообразования и кватаронов, как основных строительных единиц при росте кристаллов.

Работы по развитию неклассических моделей кристаллообразования поддержаны программами исследований РАН №№ 12-Т-5-1022, 12-У-5-1026, Научной школой 4795.2014.5, РФФИ 14-05—00592а.

Литература

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

2. *Шубников А. В., Шаскольская М. П.* Об искусственном получении закономерных сростков алюмокалиевых квасцов // Тр. Ломоносовского ин-та АН СССР. Москва, 1933. Вып. 3. С. 51–66.

3. *Петровский В. А.* Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Ленинград, 1983. 144 с.

4. *Асхабов А. М.* Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Ленинград: Наука, 1984. 168 с.

5. *Neiderberger Markus and Gölfen Helmut.* Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly // Phys. Chem. Phys., 2006, 8, 3271–3287.

6. *Skinner H. C.* Biomineralization and bioapatites // Proceedings of 34th International Geological Congress. Brisbane, Australia, 2012. P. 2159.

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

8. *Асхабов А. М.* Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО. 2004. № 4. С. 108–123.

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

10. *Илюшин Г. Д., Демьянец Л. Н.* Модель матричной сборки кристаллических структур // Физика кристаллизации, Москва: Наука, Физматлит, 2002. С. 82–169.

Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах (экспериментальные исследования)

А. Р. Котельников[1], Т. И. Щекина[2], Е. Н. Граменицкий[2], З. А. Котельникова[3], Й. Готтлишер[4], Н. И. Сук[1], Е. С. Зубков[1], Ю. А. Куликова[1].

[1]ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл.; *kotelnik@iem.ac.ru*
[2]МГУ им. М. В. Ломоносова, геол. фак., Москва; *t-shchekina@mail.ru*
[3]ИГЕМ РАН, Москва; *kotelnik@igem.ru*
[4]Технологический Институт, Карлсруэ, Германия

Каркасные алюмосиликаты – полевые шпаты, скаполиты, фельдшпатоиды – широко распространены в породах земной коры. Такие минералы как полевые шпаты слагают 2/3 ее объема, встречаются практически во всех типах магматических и метаморфических алюмосиликатных породах. Каркасные алюмосиликаты (КА) являются также одними из главных породообразующих минералов в таких достаточно редких, но интересных по своим геохимическим особенностям породах, как сиениты, лампроиты и ультращелочные породы. Эти породы, как правило, обогащены редкими щелочными, щелочноземельными и редкоземельными элементами, которые входят в КА (полевые шпаты, содалиты) иногда в значительных количествах (до десятков мас. %). Тем не менее, к настоящему времени нет

достаточно полного термодинамического описания даже таких весьма распространенных минералов как калинатровые полевые шпаты и плагиоклазы. Для нефелинов, содалитов, канкринитов и скаполитов имеющиеся термодинамические данные отрывочны, а зачастую и противоречивы. Отсутствие термодинамических моделей (или их неадекватность), а также экспериментальных данных для их построения, сдерживает развитие физико-химических расчетов минеральных реакций с участием каркасных алюмосиликатов. Данное исследование направлено на пополнение отсутствующих данных. Методами синтеза и ионообменных равновесий в системах минерал1 – минерал2; минерал – флюид, минерал1 – минерал2 – флюид исследованы твердые растворы полевых шпатов (как с изовалентным, так и с гетеровалентным типом изоморфизма), скаполиты, кальсилиты, содалиты. Проведено комплексное изучение твердых растворов КА: микрозондовое исследование составов твердых растворов, уточнение параметров элементарных ячеек, оценка валентного состояния элементов переменной валентности в структурах КА методом XANES и рентгеновской спектрометрии, определение коэффициентов межфазового распределения элементов. На основании обширного экспериментального материала (изучено около 20 систем твердых растворов КА) можно сделать следующие заключения.

1. На основании оригинальных и опубликованных экспериментальных данных впервые выполнен расчет параметров модели Маргулеса и интегрированных функций смешения твердых растворов каркасных алюмосиликатов.

2. Показана применимость модели твердых растворов для описания поведения избыточных объемов смешения бинарных систем с гетеровалентным типом изоморфизма. Показана возможность оценки объемного модуля сжатия на основании структурных данных.

3. На основании обширного экспериментального материала впервые показана зависимость избыточных функций смешения твердых растворов от кристаллохимических параметров.

4. Твердые растворы полевых шпатов впервые охарактеризованы в терминах кристаллохимических и энергетических параметров, показана возможность прогноза поведения полевошпатовых систем на основе структурных данных.

6. Показана количественная связь параметров элементарных ячеек полевых шпатов от среднего размера тетраэдрического катиона.

7. Синтезированы твердые растворы содалитов с изоморфными замещениями в анионной позиции для следующих систем: ($2Cl^{1-} \leftrightarrow SO_4^{2-}$); ($n\ Cl^{1-} \leftrightarrow AlF_6^{3-}$); ($MoO_4^{2-} \leftrightarrow WO_4^{2-}$); ($2Cl^{1-} \leftrightarrow AsO_4^{2-}$). Методом XANES определено валентное состояние элементов в структурах содалитов. Определены энергии смешения твердых растворов содалитов с анионным типом изоморфизма.

8. Проведены опыты по упорядочению альбита в гидротермальных условиях (при 200–450 °С) в слабощелочных растворах. Оценена температурная зависимость структурного состояния альбита, позволяющая оценивать температуру образования альбита.

9. Полученные экспериментальные данные по равновесиям каркасных алюмосиликатов применены для реконструкции ТРХ-параметров ряда магматических и метаморфических комплексов.

5. Микро-нанодисперсное состояние минерального вещества. Наноминералогия

Капиллярный метод извлечения микро и наночастиц минералов из тонких фракций для последующего микрозондового анализа

А. Ф. Сметанников
ГИ УрО РАН, Пермь; *tm_djucha@mi-perm.ru*

Известно, что минералы-микропримеси содержатся во вмещающей породе в низких концентрациях. Выделение монофракций этих минералов традиционно осуществляется классификацией дробленого материала, выявлением классов крупности, в которых концентрируются минералы микропримеси, и дальнейшим фракционированием методами магнитной и электромагнитной сепарации и делением в тяжелых жидкостях. После этого, следует отбор монофракций под бинокуляром для дальнейших исследований.

Однако, если минералы-микропримеси имеют размеры менее 10 микрон, то концентрирование их происходит в тонких классах изучаемого материала с максимумом в классе менее 0.044 мм. В этом случае, описанные выше методы практически не действуют, поскольку происходит агрегация минерального вещества и выделение обогащенных фракций невозможно. Единственный способ концентрирования это методы центробежной сепарации и центрифугирования. В этом случае, возможно, получить фракцию обогащенную минералами-микропримесями поиск которых также затруднителен.

Автором апробирован и представляется капиллярный метод извлечения микро- и наночастиц минералов из тонких фракций. В методе используется способность частиц «вещества» размером меньше основной массы (матрицы) и при наличии насыщения матрицы жидкой фазой (вода), перемещаться по капиллярам вниз.

Данное явление известно в кучном выщелачивании и связано с перемещением по капиллярам, наряду с выщелачивающим раствором, содержащим растворенные металлы (например, U, Mo), частиц руды шламовой крупности [3].

В нашем случае использовался материал крупностью менее 0.044 мм из нерастворимых в воде остатков (Н.О.) соляных пород. Материал помещался на часовое стекло, смешивался с дистиллированной водой. Затем капля суспензии с помощью стеклянной палочки помещалась на пластинку графита, образуя сферу. После высыхания (1–2 часа) «сфера» с помощью лезвия снималась, и «осадок» на площадке изучался под микрозондом (рис. 1). Этим спо-

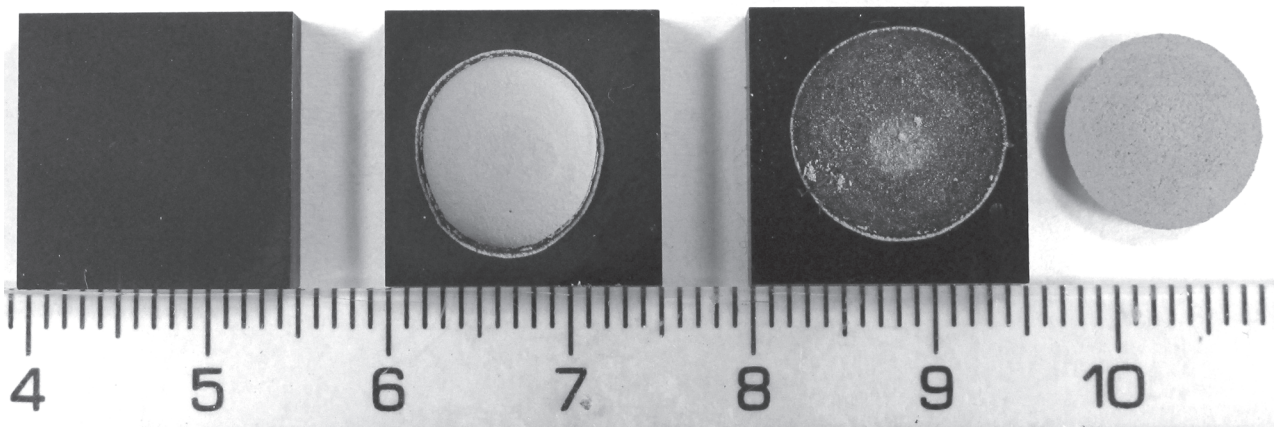


Рис. 1. Пластинки графита: пустая; с высохшей сферой; со снятой сферой; снятая сфера (слева направо)

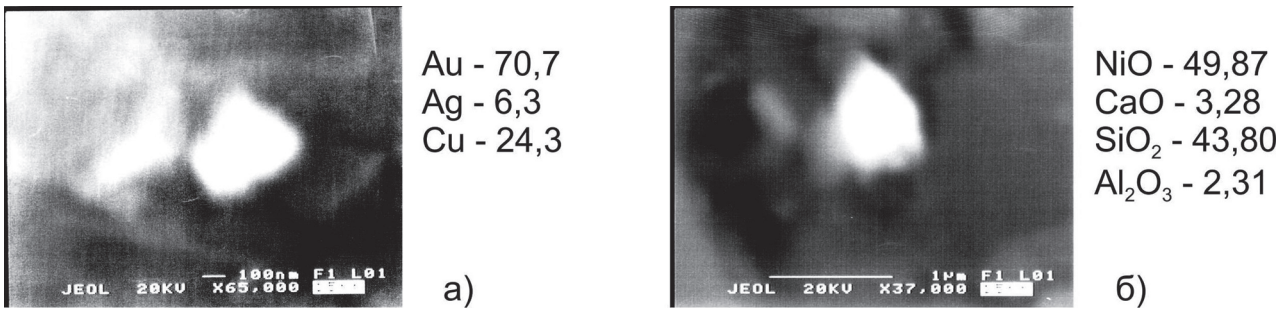


Рис. 2. Микрофото выделений минералов в отраженных электронах: а) Au, Cu, Ag; б) силикат никеля

собом были обнаружены и идентифицированы более 50 минералов. Это самородное золото, интерметаллиды и твердые растворы Au, Cu, Ag, Zn, Pb, циркон, минералы Sn, монацит, самородные металлы и интерметаллиды Ni, Sn, Cu, Fe, Cr, Ti и др. [1, 2]. Размеры этих обособлений фиксировались на уровне от 100 нанометров и более (рис. 2). Механизм осаждения, схож с движением твердых частиц при кучном выщелачивании по капиллярам. Усиление эффекта достигалось созданием вакуума при высыхании внешней границы сферы.

Для демонстрации возможностей этого метода был выбран сильвинит. При исследовании под микрозондом пластинки сильвинита, следов металлов обнаружить не удалось. Затем из сильвинита был выделен Н. О. и выполнен его анализ методом ИСП МС.

Анализ показал наличие тяжелых металлов, халькофильных элементов, щелочноземельных металлов, редких и рассеянных элементов, благородных металлов, радиоактивных элементов. При изучении под микрозондом таблетки Н. О. эти элементы обнаружены не были. Данные элементы в описанных выше соединениях были обнаружены только после изучения осадка выделенного из Н. О. капиллярным методом на пластинке графита. Этим опытом была достигнута высокая степень концентрирования (3–5 порядка), т. е., были идентифицированы соединения, содержания которых в Н. О. составляли 0.5–3 г/т.

Таким образом, представленный способ выделения микро- и наночастиц минералов-микропримесей является универсальным методом для обнаружения и идентификации минеральных фаз размером менее одного микрона при содержании их в исследуемом объекте 0.5–10 г/т.

Материалом подложки, был выбран изостатический и (или) пиролитический графит в силу их однородности и отсутствии в зоне анализа других элементов.

Исследования проводились при поддержке программы Отделения наук о Земле РАН № 5, Проект «Наночастицы органических соединений благородных металлов в соляных породах и породах различного состава». ГР №1201268442

Литература

1. *Сметанников А. Ф., Филиппов В. Н., Янулова Л. А.* Минеральный состав пигмента сильвинов Верхнекамского месторождения солей // Материалы региональной научно-практической конференции. Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Пермь, 2000. С. 71–72.

2. *Сметанников А. Ф., Филиппов В. Н.* Некоторые особенности минерального состава соляных пород и продуктов их переработки (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Сборник материалов научной конференции «Чтения памяти им. П.Н. Чирвинского». Пермь, 2010. С. 111-125

3. *Бубнов В. К., Капканщиков А. М., Спирин Э. К.* и др. Извлечение металлов из замагазинированной руды в блоках подземного и штабелях кучного выщелачивания // Целиноград: изд. «Жана-Арка», 1992.

Особенности наноминералов самородного золота и теллуридов золоторудного месторождения Пионер

Н. В. Моисеенко[1], П. П. Сафронов[2]

[1]ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *kaunamka@mail.ru*

[2]ДВГИ ДВО РАН, Владивосток; *psafronov@mail.ru*

Золоторудное месторождение Пионер находится в Северобуреинской зоне Буреинской провинции Монголо-Охотского золотоносного пояса. В геологическом плане месторождение расположено на границе восточного обрамления Гонжинского выступа с Ушумунским наложенным прогибом в зоне контакта раннемеловых гранитоидов Ольгинского массива с верхнеюрскими терригенными отложениями. По особенностям минерального состава руд месторождение Пионер относится к золото–полисульфидно–кварцевой формации. Как и на Покровском золоторудном месторождении [1], основными минералами-концентраторами золота являются кварц, адуляр, пирит, теллуриды золота и серебра, блеклые руды и сульфоантимониты серебра и свинца. В результате исследований самородного золота и минералов-концентраторов благородного металла методами АСЭМ были установлены наноразмерное золото разных типов и теллуриды золота и серебра. Наиболее ранняя стадия, тяготеющая к медно-порфировому типу оруденения, представлена кварц-золото-молибденит-халькопиритовой минерализацией. В кварц-адуляровой матрице и сульфидах обнаружены наночастицы медистого золота (≤ 1мкм) с содержанием в них меди от 10 до 30 масс. % и самородного золота (< 1 мкм) с пробностью 1000. Теллуриды связаны с пирит-молибденит-блеклорудной ассоциацией и представлены в

основном выделениями гессита (от 1 до 3мкм) который встречается преимущественно в пиритах. Более поздняя золото-пирит-галенитовая ассоциация представлена пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами, теллуридами и золотом. Для этой ассоциации установлены наноразмерные фазы и прожилки самородного золота в теллуридах серебра, в частности в гессите, а также в блеклых рудах. Гессит размером до первых микрометров встречается в виде отдельных зерен в зонах срастания кварца и адуляра и на контактах сфалерита, пирита, блеклой руды и самородного золота. В последнем случае для гессита характерна примесь урана, а также наличие цинка и серы, очевидно, за счет тонких наноразмерных фаз сфалерита в гессите. При разложении блеклых руд в нижней зоне окисления идут процессы с образованием ковеллина, халькозина и других минералов. Изученный теллурид серебра (10х5мкм) из блеклой руды содержит примесь меди и серы, по всей видимости, сульфид меди, как и в предыдущем случае, присутствует в виде нанофаз. В этой же минеральной ассоциации в пиритах обнаружены гесситы двух типов: в первом встречаются прожилки и фазы (300–600 нм) самородного золота, во втором наноминералы (1 мкм–600 нм) близкие по составу к петциту $Ag_3Au_1Te_2$. Наиболее разнообразные теллуриды золота и серебра характерны для самой поздней – сульфосольно-антимонитовой стадии. В отличие от предыдущих стадий, где основными являются теллуриды серебра (гессит), в завершающей стадии петцит встречается не реже чем гессит. Петцит и гессит образуют фазовые срастания друг с другом, с блеклыми рудами, сфалеритом и самородным золотом или включения в них. В гессите встречаются участки, где самородное золото образует тонкие наноразмерные мирмекитовые срастания с гесситом и петцитом. Петцит в виде изометричных зерен или кайм (1–20 мкм) встречается с высокопробным (~ 85 % Au) золотом. При контакте со сфалеритом и пиритом в петците присутствует примесь цинка и железа. Впервые в пиритах заключительной продуктивной стадии обнаружены включения сульфотеллурида серебра сложного состава, относящиеся, по всей видимости, к бенлеонардиту $Ag_8(Sb,As)Te_2S_3$. Размер включений от 8 до 30мкм. Рассчитанные формулы: $(Ag_{7.30},Au_{0.16},Cu_{0.32},Fe_{0.18})_{7.96}(Sb_{0.68},As_{0.25})_{0.93}Te_{1.36}S_{3.75}$; $(Ag_{7.46},Cu_{0.33},Fe_{0.16})_{7.95}(Sb_{0.73},As_{0.18})_{0.91}Te_{1.37}S_{3.77}$; $(Ag_{7.28},Cu_{0.33},Fe_{0.19})_{7.80}(Sb_{0.76},As_{0.24})_{1.00}Te_{1.44}S_{3.76}$ для трех проанализированных точек демонстрируют по сравнению с идеальной кристаллохимической формулой бенлеонардита некоторый недостаток Te и избыток S. Это может быть связано с недонасыщенностью гидротермального раствора теллуром на заключительной стадии минералообразования. В завершающей сульфосоль-антимонитовой ассоциации с сульфоантимонитом свинца обнаружены выделения самородного золота необычных столбчатых, пластинчатых и пленочных форм. Толщина образований этих форм составляет не более нескольких сотен нанометров. Самородное золото и сульфоантимонит свинца образуют тесные прорастания друг в друге, что свидетельствует об их одновременном или близко одновременном появлении в рудоносной жиле. Теллуриды золота и серебра на золоторудном месторождении Пионер встречаются во всех продуктивных стадиях. На более ранних стадиях основную роль играли теллуриды серебра (гессит), на более поздних разнообразные теллуриды серебра (гессит, бенлеонардит) и теллуриды золота (петцит). В целом можно сказать, что теллуриды отлагались на завершающих этапах продуктивных стадий в низкотемпературных условиях и тесной ассоциации с самородным золотом.

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсных проектов: ДВО РАН № 12-III-А-08-182 , РФФИ № 12-05-00738-а.

Литература

1. *Моисеенко В. Г., Моисеенко Н. В., Сафронов П. П.* Наноразмерное золото в рудах Покровского месторождения //ДАН, 2010. Т. 435, № 4. С. 527–530.

Зависимость решеточных свойств от размера и формы нанокристалла алмаза

М. Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Даг. НЦ РАН, Махачкала; *mahmag4@mail.ru*

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель) [1–3], изучена зависимость модуля упругости (B_T), коэффициента Пуассона (m), модуля Юнга (Y), модуля сдвига (G) и коэффициента теплового расширения (a_p) от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла простого вещества со свободной поверхностью. Конкретные расчеты проведены для алмаза вдоль изотерм: 100 K, 300 K, 1000 K и при температуре плавления алмаза: T_m = 4300 K [4].

Взаимодействие атомов в алмазе описывалось потенциалом Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_0}{r}\right)^a\right],$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры: $b > a$. Для размерных свойств алмаза эти параметры равны [2, гл. 3; 3]:

$$r_0 = 1.545\times10^{-10}\text{ м},\ D/k_B = 42702.72\text{ K},$$
$$a = 2.21,\ b = 3.79. \quad (2)$$

Расчеты поверхностной энергии и поверхностного давления были проведены так же как в работе [3], расчет модуля упругости (B_T) был проведен методом, описанным в [5].

На рис. 1 показаны изотермо-изоморфные зависимости от числа атомов (N) нормированных (на значение для макрокристалла) функций: модуля упругости B^* – верхние четыре сплошные кривые, модуля Юнга Y^* – средние четыре точечные кривые, модуля сдвига G^* – нижние четыре сплошные кривые в кубическом нанокристалле алмаза. В каждой четверке изотерм верхняя кривая – $T = 100$ K, нижняя – T_m. Две нижние пунктирные кривые – это зависимости нормированной температуры плавления T_m^*, рассчитанные при $T = 1000$ K, и при T_m.

Расчет коэффициента Пуассона (μ) был проведен методом, разработанным в [6]. На рис. 2 показана изотермо-изоморфная зависимость нормированного коэффициента Пуассона $\mu^* = \mu(N,T)/\mu(N=\infty,T)$ от числа атомов N в кубическом нано-алмазе: верхняя кривая – расчет при 100 K, нижняя – $T_m = 4300$ K.

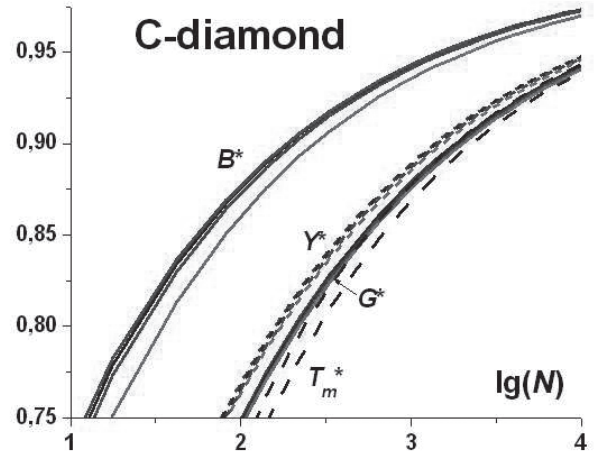


Рис. 1

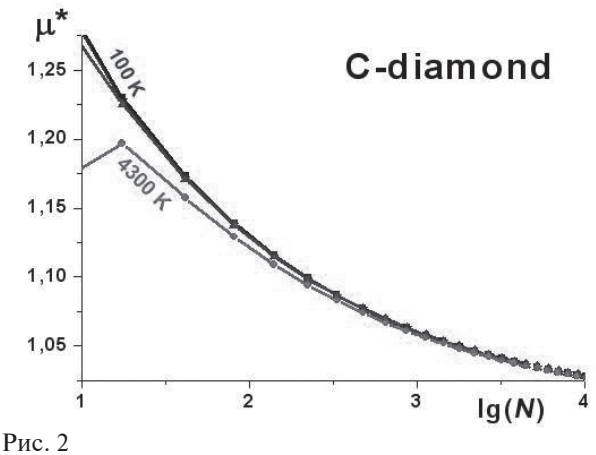


Рис. 2

На рис. 3 показана изотермо-изоморфная зависимость коэффициента теплового расширения (α_p) от числа атомов N в кубическом нано-алмазе. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных значений N в нанокристалле кубической формы.

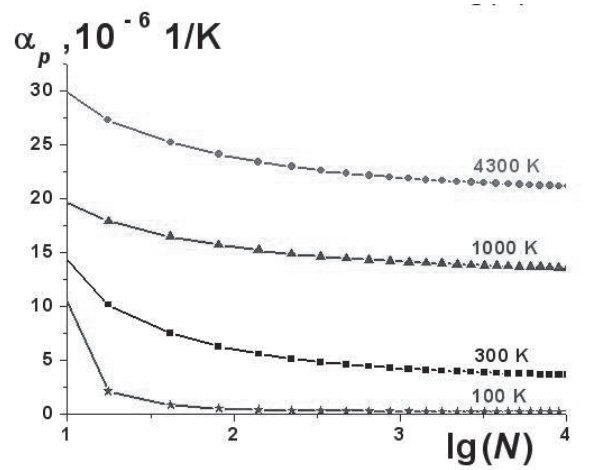


Рис. 3

Таким образом, при изоморфном (при постоянной форме) уменьшении размера нано-алмаза значения B, Y и G уменьшаются, а функции μ, α_p и c_p увеличиваются вдоль изотермы. Причем изменение указанных функций при уменьшении N тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб).

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12–08–96500-р-юг-а).

Литература

1. *Магомедов М. Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46, № 5. С. 924 – 937.

2. *Магомедов М. Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.

3. *Магомедов М. Н.* О поверхностных свойствах наноалмаза // Физика Твердого Тела. 2010. Т. 52, № 6. С. 1206–1214.

4. *Шульман Л. А.* Температуры плавления алмаза и $BN_{сф}$ и критерий Линдеманна // Сверхтвердые материалы. 1993, № 4. С. 58–59.

5. *Магомедов М. Н.* Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т. 39, № 9. С. 9–17.

6. *Пичугин Е. Ф.* Поверхностное натяжение и прочность твердых металлов // Известия Вузов. Физика. 1962, № 6. С. 77–84.

Рамановская спектроскопия микроалмазов Самотканской неогеновой россыпи (Украина)

С. И. Исаенко[1], В. Н. Квасница[2]

[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *s.i.isaenko@gmail.com*

[2]Институт геохимии, минералогии и рудообразования им Н. П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *vmkvas@hotmail.com*

Происхождение алмазов Самотканской титано-циркониевой неогеновой россыпи, расположенной на Среднеприднепровском мегаблоке Украинского щита, все еще носит остро-дискуссионный характер. Источники, из которых алмаз был привнесен в россыпь, остаются неизвестными [1].

С целью уточнения генезиса алмазов нами был изучен 21 образец микроалмазов из Самотканской россыпи методом рамановской спектроскопии в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) на спектрометре LabRam HR800.

Полученные КР-спектры микроалмазов Самотканской россыпи помимо узких рамановских линий также содержат полосы различной ширины и интенсивности аккомпанирующей люминесценции. В целом, изученные образцы характеризуются неодинаковой яркостью люминесценции, для оценки которой использовалось соотношение интенсивности широкой полосы люминесценции в точке пересечения с линией моды T_{2g} (1332 см$^{-1}$ или 690 нм) к интенсивности самой линии моды T_{2g} в спектре КР. Относительно слабая люминесценция характерна для 6 образцов, средняя для 4 и интенсивная для 11 микроалмазов.

Зарегистрированные спектры по составу рамановских линий и полос люминесценции условно разделены на пять типов. Для первого (рис. 1, а) характерно наличие лишь интенсивной линии моды T_{2g} алмаза в спектре и слабой фоновой люминесценции. Такой тип спектра оказался характерным для образцов № 3, 4, 21. Для второго типа спектров КР (образцы № 8, 14, 15, 17) помимо интенсивной линии моды T_{2g} алмаза (рис. 1, б) характерно также присутствие широкой полосы люминесценции умеренной интенсивности системы 743 нм, а в спектре образца № 17 еще и уширенной полосы 882 нм. Третий тип спектров охарактеризован яркой люминесценций, почти полностью перекрывающей интенсивную линию моды T_{2g}. Широкая полоса люминесценции в данном случае простирается в диапазоне 650–780 нм, ее максимум интенсивности приходится на 700 нм, кроме нее в спектре также присутствует малоинтенсивная уширенная полоса 639 нм. Такой тип спектра наиболее встречаемый, он оказался характерен для образцов № 2, 5, 6, 7, 9, 12, 13, 16, 18, 20 (рис. 1, в). Четвертый тип спектров КР осложнен широкой полосой люминесценции перекрывающий область 680–820 нм, при максимуме около 750 нм, также в спектре присутствуют отчетливые уширенные полосы 639, 690 и 698 нм. Такой тип спектра оказался характерен для трех образцов – № 1, 11, 19 (рис. 1, г). В отдельную, пятую группу, выделен спектр образца № 10, в котором помимо моды T_{2g} алмаза отчетливо выделяются полосы люминесценции 639, 651, 670 нм (рис. 1, д). В проходящем свете образец № 10 отличался визуально от всех остальных образцов фиолетовой окраской, при этом большинство зерен алмаза имеют бесцветную либо зеленоватую окраску.

По положению линии моды T_{2g} в спектрах, зарегистрированных с поверхности микроалмазов Самотканской россыпи построена диаграмма частот встречаемости (%) положений линий алмаза в спектрах. Расчет интервалов производился по формуле Стерджесса, в выборку вошли 17 спектров КР. Так положение моды T_{2g} в рамановских спектрах алмазов варьирует в диапазоне 1331.2–1334.3 см$^{-1}$, при среднем значении 1332.4 см$^{-1}$ (рис. 2). При нормальных условиях положение моды T_{2g} в алмазной решетке без напряжений составляет 1332.0 см$^{-1}$. В данном случае наблюдается большой разброс в значениях положения моды T_{2g} в спектрах, что свидетельствует о четко выраженной неоднородности изученной выборки.

Также были проведены исследования включений, отчетливо различимых в оптический микроскоп и находящихся в алмазе на разной глубине. В образцах с относительно слабой люминесценцией удалось зарегистрировать КР спектры включений. Так, в КР спектре образца № 4 были зарегистрированы полосы (267, 293, 323 см$^{-1}$), принадлежащие халькопириту. В образцах № 3, 8, 17, на различной глубине (5–28 мкм), были установлены как одиночные частички с выраженными кристаллографическими очертаниями, так и скопления мелких черных, непрозрачных включений углеродного вещества. По положению G-полосы в спектрах (1588.2–1594.8 см$^{-1}$) и по полуширине ($FWHM_G$) G-полосы (16–36 см$^{-1}$) углеродное вещество может быть отнесено к упорядоченному графиту с размером кристаллитов L_a 10–100 нм [2] .

Таким образом, в ходе проведенного исследования была установлена четко выраженная неоднородность выборки, проявляющаяся в полимодаль-

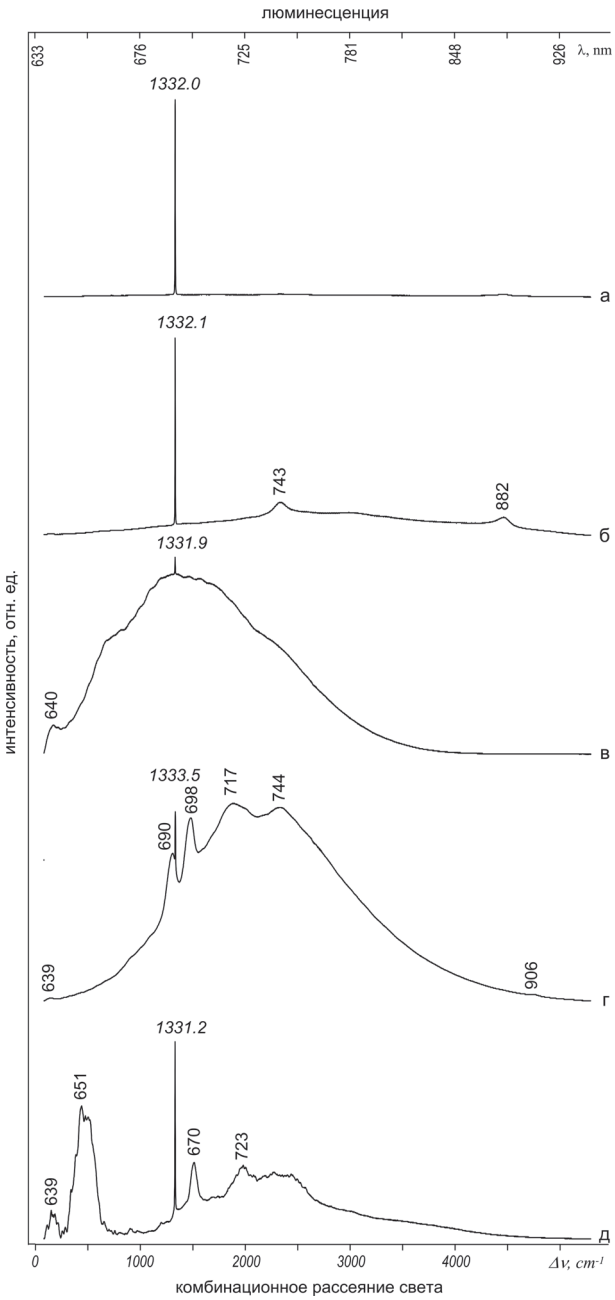


Рис. 1. Типы рамановских спектров микроалмазов Самотканской россыпи: а – первый, б – второй, в – третий, г – четвертый, д – пятый. Для удобства восприятия внизу приведена шкала в см$^{-1}$ (для линий КР), вверху шкала в нм (для полос люминесценции)

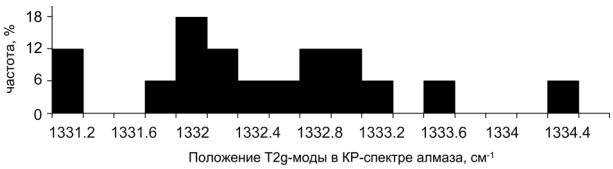


Рис. 2. Диаграмма распределения частот встречаемости (%) положений моды T_{2g} в спектрах КР, полученных с поверхности микроалмазов Самотканской россыпи. Частота 6 % соответствует одному кристаллу алмаза (один кубик)

ном распределении частот встречаемости положения моды T_{2g} в КР-спектрах, а также в различиях по сочетанию и интенсивности свечения центров люминесценции в микрокристаллах алмаза.

Установленные включения халькопирита и графита дополняют перечень минеральных включений (оливин, энстатит, клиноэнстатит, К-рихтерит, магнетит, Fe,Sn-оксид, графит), ранее установленных в самотканских микроалмазах [3], сульфидом - халькопиритом, что позволяет предполагать разные мантийные среды кристаллизации алмазов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН, проект № , 12-У-5-1026.

Литература

1. *Квасница В. Н.* Алмазы из Самотканской титано-циркониевой россыпи (Средне–приднепровский мегаблок Украинского щита) // Сборник тезисов межд. научн. конференции: Модели формирования алмаза коренных месторождений. Перспективы алмазоносности Украинского щита и смежных территорий (Украина, Киев, 11–13 сентября 2012 г.). 2012. С. 88–90.

2. *Ferrari A. C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. 362 (1824). P. 2477–2512.

3. *Kvasnytsya V. M., Wirth R.* Nanoinclusions in microdiamonds from Neogenic sands of the Ukraine (Samotkan' placer): A TEM study // Lithos. 2009. 113. P. 454–464.

Наночастицы шунгитового углерода в дисперсиях и гибридных структурах

Н. Н Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков
ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск; *rozhkova@krc.karelia.ru*

Применение шунгитового углерода (ШУ) в таких направлениях как био-медицина и нанотехнологии невозможно без понимания механизмов метастабильности его структуры.

Природный углерод шунгитов характеризуется многообразием морфологических форм, анализ которых позволил выделить несколько типов углерода: глобулярный, пачечный, чешуйчатый и пленочный. Выявлено зарождение пачек в глобулярном типе углерода и наличие глобул в пачечном и чешуйчатом типах, а также появление игольчатых структур [1].

Для получения заявленных типов углерода использовали методы механического, химического и термобарического воздействия. Проводилась кислотная обработка, окисление воздухом и озоном; термообработка и механическое диспергирование [2]. Практически все методы приводят к изменению структурных параметров и даже типов структур ШУ.

Структурные перестройки ШУ определяет графеновый фрагмент – основной структурный элемент, который был выделен и охарактеризован в водных дисперсиях наночастиц ШУ. Эти элементы благодаря своему размеру менее 1 нм и кривизне поверхности стабилизируют нанокластеры углерода, обеспечивают полярность, необходимую для образования комплексов с водой, определяют электронную и пространственную структуру наночастиц ШУ, а также предопределяют его дифильность [3].

Наночастицы ШУ из водной дисперсии были перерастворены в органических растворителях различной полярности: изопропаноле, толуоле, четырех хлористом углероде и хлороформе как описано в [4].

Замена растворителей в дисперсии наночастиц ШУ, позволяет получить все типы морфологически структур, описанных в природных шунгитах. Был получен структурно однородный на уровне 10-100 нм глобулярный углерод, а также выделен и стабилизирован минимальный структурный элемент – графеновый фрагмент шунгитового углерода.

Дисперсии наночастиц ШУ послужили основой для получения гибридных наночастиц ШУ-кремнезем и ШУ-платина.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и РФФИ №13-03-00422.

Литература

1. *Ковалевский В. В.* Структурное состояние шунгитового углерода // Журнал неорганической химии, 1994. Т. 39, №1. С. 31–35.

2. *Рожкова Н. Н.* Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.

3. *Sheka E. F., Rozhkova N. N.* Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots // Int. J. Smart Nano Mat. 2014. DOI:10.1080/19475411.2014.885913.

4. *Razbirin B.S., Rozhkova N.N., Sheka E.F. Nelson D.K., Starukhin A.N.* Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite// Zh. Exp. Teor. Fiz. 145, № 5. 2014.

Спектроскопические исследования нанодисперсных оксидциркониевых материалов

В. П. Лютоев[1], Ю. И. Рябков[2], А. Ю. Бугаева[2], О. С. Головатая[3]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*
[2]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *ryabkov-yi@chemi.komisc.ru*
[3]Сыктывкарский Государственный университет, Сыктывкар

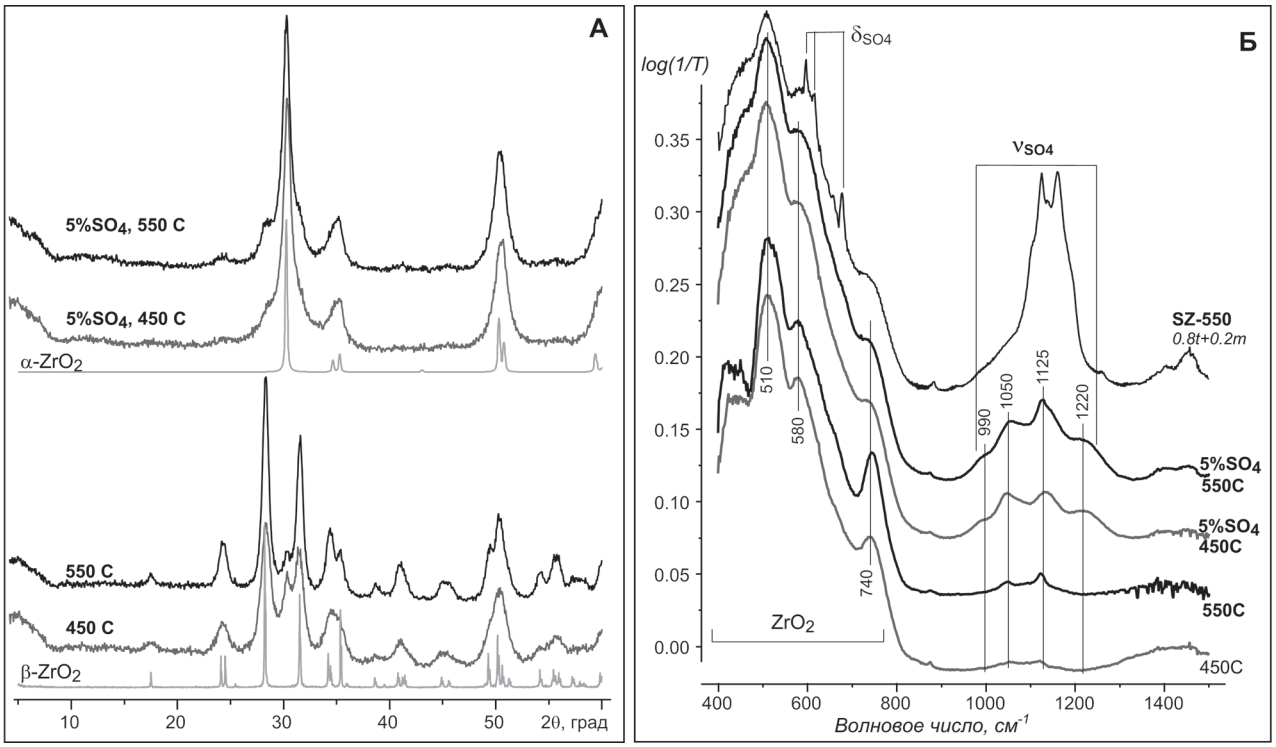
Минеральные матрицы диоксида циркония (ZrO_2) обладают высокой термической стойкостью ($t_{пл}$ = 2780 °С), уникальной механической прочностью, химически инертны, могут служить контейнерами радиоактивных отходов [3]. Изучение механизмов радиационных повреждений в диоксиде циркония представляет также интерес в плане развития методик геологических датировок на основе циркона и продуктов его радиогенного распада. В природе диоксид циркония обнаружен в виде моноклинного бадделеита и кубического тажеранита. В метамиктном цирконе он представлен низкоупорядоченным бадделеитом.

Синтез диоксида циркония был проведен в ИХ Коми НЦ УрО РАН по следующей схеме. Нанодисперсный аморфный продукт синтезирован при вза-

имодействии гидрата оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с 25 % с водным растворов аммиака при комнатной температуре и pH = 8: $ZrOCl_2 + NH_4OH + (n\text{-}1)H_2O \rightarrow ZrO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 2NH_4Cl$. После промывки и сушки (120 °C, 24 ч) осадка был получен аморфный диоксид циркония. В целях повышения активности поверхности аморфный осадок подвергался сульфатизации в растворе сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с концентрацией 0.38–0.53 М и последующей прокалке при 450–550 °C для разложения сульфата аммония и кристаллизации продуктов [1]. В контрольных сериях прокаливанию при 450–550 °C также подвергался несульфатизированный продукт реакции оксихлорида циркония с аммиаком.

Размер частиц порошков варьировался от 0.1 мкм до 1 мм, преобладающий размер кристаллитов был менее 0.1 мкм. Все полученные порошки диоксида циркония имели аналогичный состав – $Zr_{0.988-0.986}Hf_{0.012-0.014}O_2$. По данным фазовых определений, соединение по большей части кристаллизовалось в низкоупорядоченной тетрагональной α-ZrO_2 фазе. В ряде случаев диоксид был представлен моноклинной фазой β-ZrO_2 или смесью моноклинной и тетрагональной фаз. Установлено, что температура финишного процесса кристаллизации в диапазоне 450–550 °C не влияет на фазовый состав конечного продукта. Характер структурного упорядочения аморфной фазы определяется уже на стадии ее формирования. Необработанный сульфатом аморфный диоксид циркония независимо от температуры кристаллизации в диапазоне 450–550 °C стабилизируется в моноклинной фазе, а если аморфный диоксид подвергался сульфатизации, то отжигом формировалась тетрагональная фаза (см. рис., А). Последнее указывает на вхождение сульфат-ионов в решетку диоксида циркония. Наличие сульфат-группировок в составе соединения прослежено методом ИК-спектроскопии (рис., В). Композиция полос поглощения этой группировки указывает на отсутствие заметных количеств собственно сульфатной фазы, рассеянную форму локализации при 5 % весовом соотношении сульфата и оксида циркония. При более высоких содержаниях сульфата формируются также зародыши фазы сульфата циркония.

Парамагнитные центры регистрировались методом ЭПР (RadioPAN SE/X-2547) у исходных порошков, сразу после их экспозиции рентгеновским излучением, после длительной выдержки при комнатной температуре и прогрессирующего отжига при 300, 900 и 1050 °C. Установлено, что технологический отжиг (450–550 °C) приводит к появлению в моноклинном и тетрагональном диоксиде циркония приповерхностных центров типа Zr^{3+} [5], а ионизирующая радиация их разрушает. В наибольших концентрациях Zr^{3+}-центры формируются в тетрагональной фазе. В кубическом диоксиде циркония вследствие объемной локализации Zr^{3+}-центров рост их концентрации происходит при облучении, а распад – при отжиге.



Рентгенограммы (А, Shimadzu XRD-6000, CuK_α) и спектры ИК-поглощения (Б, ИнфраЛюм ФТ-02) оксида циркония, закристаллизованного при 450 и 550 °C, и аналогичных продуктов, подвергнутых сульфатизации (5% SO_4) до отжига. Для сравнения приведен спектр ИК-поглощения оксида циркония SZ-550 с высоким содержанием сульфатной фазы

Процесс радиационно-стимулированного формирования стабильных парамагнитных центров (рентгеновское облучение, УРС 1.0, 50 кВ, 12 мА, 26 ч) в ультрадисперсных порошках диоксида циркония запускается образованием на поверхности зерен короткоживущих озонидных радикалов O_3^- ($g_z = 2.02$, $g_y = 2.013–2.010$, $g_x = 2.0046$) [2]. В нормальных условиях эти центры медленно распадаются. В приповерхностном слое происходит перераспределение избыточных зарядов, сопровождающееся рекомбинацией термонаведенных приповерхностных катионных центров Zr^{3+} и образованием дырочных $O_2^-–Zr^{4+}$ центров в анионной подрешетке ультрадисперсного диоксида циркония. Это основной стабильный радиационно-наведенный парамагнитный центр в моноклинной фазе диоксида циркония [4]. В тетрагональной фазе, стабилизированной сульфат-ионами, альтернативными центрами перезахвата носителей заряда выступают примесные сульфат-ионы, на которых формируются стабильные SO_4^- ($g_z = 2.0040$, $g_y = 2.0065$, $g_x = 2.0017$) и SO_3^- ($g_{ср} = 2.0025$) радикалы.

Радиационно-стимулированная трансформация парамагнитных центров обратима, восстановление исходного состояния достигается отжигом при 300 °С. При высоких температурах отжига (более 900 °С) структура поверхности изменяется, что, в частности, проявляется в отличии ЭПР-параметров высокотемпературных Zr^{3+}-центров от параметров аналогичных центров, генерируемых при кристаллизации исходного порошка в температурном интервале 450–550 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН №12-М-235-2063.

Литература

1. *Bobricheva I. V., Stavitsky I. A., Kotsarenko N. S., Shmachkova V. P., Kochubey D. I.* ESR study of paramagnetic sites in sulfated zirconia // Catalysis Letters, 1998. V. 56. P. 23–27.

2. *Chiesa M., Paganini M. C., Giamello E.* EPR of Charge Carries Stabilized at the Surface of Metal Oxides // Applied Magnetic Resonance, 2010, V. 37. P. 605–618.

3. *Costantini J.-M., Beuneu F., Grynszpan R. I. Trautmann C.* Paramagnetic centers induced in cubic zirconia by 2.5-MeV electron and 2.6-GeV uranium ion radiations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002. V. B191. P. 616–621.

4. *Martinez-Arias A., Femandez-Garsia M., Belver C., Conesa J. C., Soria J.* EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr–Ce (1:1) moxed samples // Catalysis Letters, 2000. V. 65. P. 197–204.

5. *Punnoose A., Seehra M. S.* ESR observation of W^{5+} и Zr^{3+} states in $Pt/WOx/ZrO_2$ catalists // Catalysis Letters, 2002. V. 78. P. 157–160.

Шунгит – национальное достояние России

Е. Ф. Шека

Российский университет дружбы народов, Москва

Графеновый бум, катящийся цунами по широким просторам физики, химии, биологии, медицины, сопровождается не только исключительной исследовательской активностью, но потрясает качеством и количеством новых результатов, уверенно расчищающих место для нового знания, направленного на промышленную революцию двадцать первого века. В отблесках нового знания по-новому смотрится и наука о геохимии и геофизике природного углерода. Действительно, под напором графена шатается трон под царем природного углерода – алмазом. Графен, оставляя алмазу непреходящую привлекательность ограненных бриллиантов, превосходит его, как оказалось, по всем остальным медико-био-физико-химическим свойствам. Становится все более очевидной новая роль графита как основного сырья для будущей графеновой технологии. Под лучом графенового прожектора обретает свое истинное лицо шунгит.

Графеновому периоду науки о шунгите предшествовали кропотливые многочисленные исследования структуры и физико-химических свойств этого природного углерода. Будучи, в отличие от кристаллического алмаза и графита, аморфным по природе, шунгит долгое время сопротивлялся выяснению природы его образования и происхождения, направляя исследователей в разные стороны: от поисков доказательств о вулканическом или внеземном происхождении до фуллереновой модели образования его структуры. Тем не менее, фуллереновая, а затем последовавшая за ней более общая «sp2-электронная» гипотеза получала все большее распространение по мере выявления достаточно уникальных медико-био-физико-химических свойств шунгита. Графеновое цунами отшлифовало эту гипотезу и представило шунгит как фрактальную многоуровневую структуру, основными структурными элементами которой являются фрагменты восстановленного оксида графена с линейными размерами ~1 нм. Вторичная структура представляет собой пяти-шести слойные стопки этого фрагмента. Глобулы, составленные из этих стопок, с линейными размерами ~5–6 нм образуют третичную структуру, а агрегаты глобул размером от 20 до 100 нм формируют завершающий структурный эшелон.

Наноразмерный восстановленный оксид графена играет особую роль в графеновой революции современного материаловедения, представляя собой основной материал молекулярной графеники, направленной на создание широкого спектра новых уникальных материалов, необходимых, например, для борьбы с обледенением крыльев авиалайнеров и колпаков радарных станций, для разработки мощных конденсаторов, обеспечивающих длительную работу электромобилей, для создание губок сбора радионуклеидов и других тяжелых металлов, для обеспечения продолжительности работы мембран очистки воды и защиты их от бактерий, для создания антибиотиков нового поколения и для многого и многого другого. Лучшие химики мира активно работают над разработкой технологий массового получения этого графенового материала. Тем не менее, низкий выход, нестабильность состава материала и сравнительная его дороговизна пока все еще являются серьезными сдерживающими факторами. В то же время природа, как бы предвидя жесткую потребность в нем, одарила мир залежами шунгита. Эти залежи, расположенные в Карелии, несомненно, являются национальным достоянием России и позволяют уверенно говорить о возможности прорыва России в новое интеллектуальное материаловедение 6-го технико-экономического уклада с использованием природного интеллектуального материала под названием шунгит.

Строение природных некристаллических кремнеземов

Е. А. Голубев

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

К стеклам относят затвердевшие вблизи температуры стеклования расплавы при превышении скорости охлаждения над предельно достаточной в данных условиях для кристаллизации [1]. Вследствие разнообразия геологических условий образования, к которым относятся взрывные и ударные процессы, часто сопровождающиеся переносом расплавленного вещества на значительные расстояния, плавление пород на контакте с магмой и закалка магматических расплавов, стекла чрезвычайно широко распространены в земной коре и имеют значительный диапазон химического состава, структурных особенностей и свойств. Наиболее широко представлены в природе кремнеземные стекла.

Спектроскопические данные позволяют определять не только строение и химические связи в природных стеклах, но и отличать вулканогенные стекла от стекол ударного происхождения, а среди последних – различать тектиты и импактиты. Структурные различия, обусловленные условиями застывания, концентрацией и составом примесей, содержанием воды, способствуют формированию наноразмерных особенностей строения, изучение которых активизировалось с появлением методов атомно-силовой микроскопии [2–4].

Объектами исследования послужили иргизит – импактное стекло из кратера Жаманшин (Казахстан), обсидиан (Камчатка), молдавит (Чехия) и ливийское стекло (Египет). Параметры атомарной структуры образцов определялись рентгенодифрактометрическим методом, химическая и локальная структура определялись методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, локальное атомно-молекулярное строение наблюдалось с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, локальный химический состав оценивался методом рентгеноспектрального микрозондового анализа и наноразмерные структурные особенности выявлялись с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Рентгеновские, спектроскопические и рентгеноспектральные исследования позволили установить состав стекол. Это $KAlSi_3O_8{\cdot}(Ca,Mg)[Si_2O_6]_7{\cdot}SiO_2$ (иргизит), SiO_2 (ливийское стекло), $(Ca,Mg)[Si_2O_6]{\cdot}NaCa_2(Mg,Fe,Al)[AlSi_7O_{22}](OH)_2{\cdot}SiO_2$ (обсидиан), $KAlSi_3O_8{\cdot}SiO_2$ (молдавит). При этом кремнеземная компонента составляет свыше 90 ат. % вещества стекол.

В отличие от искусственных стекол, микроскопическая неоднородность которых проявляется только в случаях негомогенного фазового состава, для природных стекол такая неоднородность наблюдается и для практически гомогенных силикатных стекол. Неоднородность преимущественно проявляется в виде практически изометричных холмиков, размеры которых составляют первые десятки нанометров. Наименьшие размеры холмиков для ливийского стекла – 18 нм, для иргизита – 26 нм, для молдавита – 50 нм, для обсидиана диаметр округлых холмиков составляет в пределах 40–60 нм, а также распространены веретенообразные неровности длиной до 200 нм. Природа таких холмиков традиционно связывается с нанокристаллитными особенностями строения стекол [3], однако снимки высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии показывают, что атомарные решетки в стеклах, как правило, разупорядоченные, и более вероятно объяснить их появление химической неоднородностью стекол. Она связана с такой особенностью формирования стекол из расплавов, как скопление стеклообразователя (SiO_2) в домены, окруженные расплавом с более высоким содержанием катионов-модификаторов, в качестве которых выступают примеси, как правило, элементов первой

и второй групп [5]. Катионы модификаторов располагаются в свободных полостях структурной сетки, компенсируя избыточный отрицательный заряд сложного аниона. Прочность связи модификатор–кислород значительно ниже прочности связи стеклообразователь–кислород, поэтому модификаторы не образуют прочных координационных групп, и при раскалывании стекла обрыв связей происходит вдоль скоплений модификаторов.

Литература

1. *Henderson G. S.* The structure of silicate melts: glass perspective. // Canadian Mineralogist. 2005. V. 43. P. 1921–1958.

2. *Radlein E., Frischat G. H.* Atomic force microscopy as a tool to correlate nanostructure to properties of glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1997. Vol. 222. P. 69–82.

3. *Heide G., Muller B., Kloess G., Moseler D., Frischat G. H.* Structural classification of natural non-crystalline silicates. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 323. P. 68–71.

4. *Frischat G. H., Poggemann J.-F., Heide G.* Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. Vol. 345. P. 197–202.

5. *Анфилогов Н. Н., Быков Н. Н, Осипов В. Н.* Силикатные расплавы. М.: Наука. 2005. 359 с.

Шунгит в свете нейтронного рассеяния

Е. Ф. Шека[1], Н. Н. Рожкова[2], И. Натканец[3, 4], К. Хольдерна-Натканец[4]

[1]Российский университет дружбы народов, Москва
[2]Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
[3]Лаборатория нейтронной физики им. Франка Объединенного института ядерных исследований, Дубна
[4]Отделение физики Университета Адама Мицкевича, Познань, Польша

Недавно предложенная новая концепция шунгита [1] представляет этот углеродный природный материал как много уровневую фрактальную структуру, в основе которой лежит наноразмерный фрагмент восстановленного оксида графена (ВОГ). В связи с исключительной важностью ВОГ как исходного сырья современной молекулярной графеновой нанотехнологии, наличие природных залежей ВОГ имеет особое значение, что, в свою очередь, вызывает острую необходимость доказательства правильности предложенной концепции. Будучи в хорошем согласии со всем набором имеющихся к настоящему времени физико-химических и геологических данных, относящихся к шунгиту, концепция, тем не менее, нуждается в прямом подтверждении и согласовании с современной наукой о графене. Первое такое подтверждение было получено при изучении спектров люминесценции замороженных дисперсий шунгита в ряде растворов [2]. В этом исследовании было установлено глубокое подобие спектров люминесценции водных дисперсий шунгита и синтетического ВОГ, лежащего в основе широко исследуемых графеновых квантовых точек. В настоящем докладе приводится следующее подтверждение правильности шунгитной гипотезы на основе исследования его с помощью нейтронного рассеяния. Упругое рассеяние – дифракция - и неупругое рассеяние нейтронов не только убедительно подтвердили графено подобную структуру базового элемента шунгита, но и позволили определить его химический состав, описываемый соотношением 11:1:3 (C:O:H), уверенно относя его к наноразмерному фрагменту ВОГ. Экспериментальные данные дополнены результатами квантово-химического расчета, что позволило предложить надежную структуру первых трех уровней фрактальной структуры шунгита.

Литература

1. *E. F. Sheka, N. N. Rozhkova.* Int. J. Smart Nano Mat. 2014. DOI: 10.1080/19475411.2014.885913

2. *B. S. Razbirin, N. N Rozhkova, E. F. Sheka, D. K. Nelson, A. N. Starukhin.* arXiv:1308.2569v2 [cond-mat.mes-hall]; Zh. Exp. Teor. Fiz. 145, №5, 2014.

Синтез слоистого силиката магния в присутствии солей четвертичных аминов

И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, Б. Н. Дудкин
ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

В настоящее время наблюдается лавинообразный рост интереса к получению функциональных гибридных наноразмерных объектов, изучению свойств получаемых продуктов и их применению. Конструирование материалов сложной архитектуры и требуемыми функциями осуществляется с использованием особых подходов, таких как микроконтактная печать, неорганическое молекулярное обёртывание, темплатный синтез. Принцип темплатного синтеза используется при получении органо-неорганических систем на основе слоистых силикатов. В качестве темплатов выступают организованные бактериальные суперструктуры, липиды, полимеры, поверхностно-активные вещества и другие органические соединения. В литературе описаны темплатные синтезы органомодифицированных монтмориллонитов и гекторитов, но отсутствуют сведения по темплатному синтезу органомодифицированного талька.

В докладе представлены результаты синтеза слоистого силиката магния, отвечающего составу талька и органомодифицированного солями четвертичных аминов слоистого силиката магния методом термообработки с оборотом жидкой фазы («reflux»).

В качестве исходных веществ во всех синтезах использовали свежеприготовленный гидроксид магния и золь диоксида кремния. При синтезе слоистого силиката магния и органомодифицированного слоистого силиката магния использовали следующие мольные соотношения исходных компонентов: 1 MgO : 1.33 SiO_2 и 1 MgO:1.33 SiO_2 : x R (где R – гексадецилтриметиламмоний бромид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (ГДТМАБ), величину «x» варьировали в интервале 0.01÷0.10). Синтез слоистого силиката магния в присутствии ГДТМАБ приводит к получению органомодифицированного продукта, обладающего свойством гидрофобности. При увеличении количества ГДТМАБ, вводимого в состав образца, происходит усиление гидрофобных свойств органомодифицированного слоистого силиката магния. Установлена горизонтальная бислойная ориентация катионов ГДТМА в межслоевом пространстве органомодифицированных слоистых силикатов магния, синтезированных при следующих мольных соотношениях компонентов: 1 MgO : 1.33 SiO_2 : x R (где: R – ГДТМАБ) (x=0.01÷0.10). Предложена схема формирования структуры слоистого силиката магния в присутствии ГДТМА, выполняющего функцию темплата.

6. Биоминералогия и биоминеральные взаимодействия. Органические минералы и минералоиды

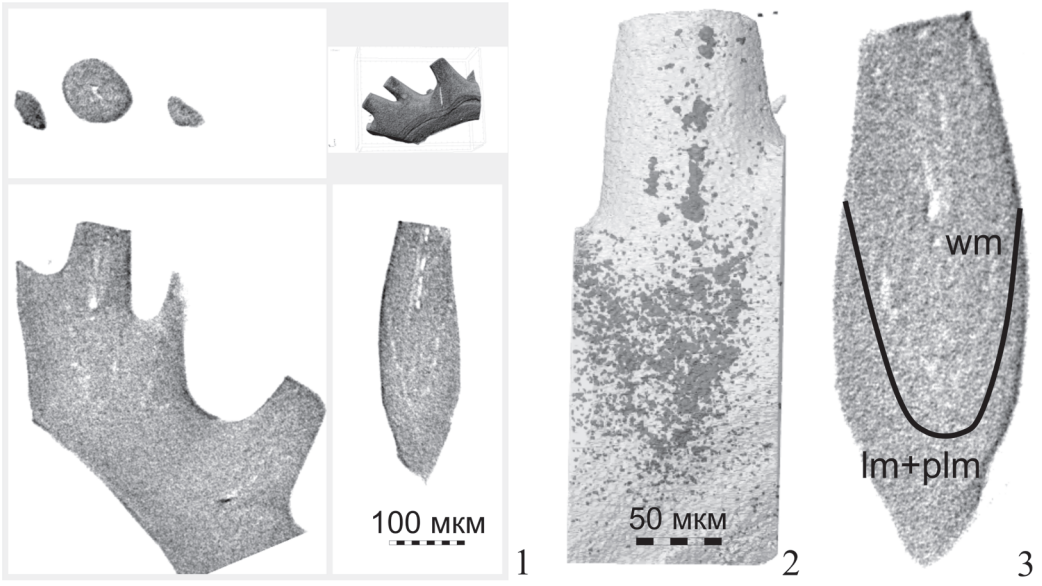
Структура биогенных органо-минеральных нанокомпозитов на основе фосфата кальция (данные рентгеновской микротомографии)

А. В. Журавлев[1], А. Л. Жерлыгин[2]
[1]ЗАО Полярго, Санкт-Петербург, *micropalaeontology@gmail.com*
[2]НМСУ «Горный», Санкт-Петербург, *tim_tim1987@mail.ru*

Органо-минеральные нанокомпозиты на основе фосфата кальция составляют основу биоминерализации многих хордовых. Конодонты представляют собой одну из вымерших групп примитивных хордовых с биоминерализованными элементами ротового аппарата, построенными на основе карбонатсодержащего фторапатита [2]. При этом каждый конодонтовый элемент сформирован набором твердых тканей, отличающихся по текстурно-структурным особенностям. В данной работе изучению были подвергнуты слабо измененные вторичными процессами конодонтовые элементы рода *Polygnathus* из среднего франа (верхний девон) Восточно-Европейской платформы. Исследования проводились на микротомографе SkyScan 1272 в Национальном минерально–сырьевом университете «Горный», Санкт-Петербург. Конодонтовые элементы сканировались при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 60 кВ с фильтром Al 0.25 мм (пик излучения с энергией 20 кВ), пространственное разрешение 0.6 мкм, угловой шаг сканирования 0.2°.

Изученные конодонтовые элементы сложены тремя основными типами тканей, отличающимися по степени упорядоченности кристаллитов и содержанию органической компоненты (матрицы): ламеллярной тканью, параламеллярной тканью и «белым веществом» (иногда называется альбидной тканью). Структуры, сложенные «белым веществом», формируют ядра зубцов конодонтовых элементов, для них характерна крайняя упорядоченность кристаллитов с образованием «пористого мезокристалла» близкого по параметрам кристаллической ячейки к стехиометрическому апатиту-(CaF) [2]. Определенная рентгенотомографическим методом пористость «белого вещества» – от 1 до 2 % со средним объемом пор около 4 мкм^3. Отмечаются относительно изометричные поры с диаметром в первые микроны, и каналы (диаметр 3–4 мкм), проходящие вдоль оси зубца (рисунок).

Предварительное изучение конодонтовых элементов микротомографическим методом при невысоких пространственных разрешениях (5–7 мкм) показало различие твердых тканей по рентгеновской плотности [1]. Исследования на субмикронном уровне демонстрирует несколько иные результаты: «белому веществу» отвечают коэффициенты поглощения (μ) в диапазоне от 0.2554 мм$^{-1}$ до 0.3500 мм$^{-1}$ с модальным значением 0.268 мм$^{-1}$; поры в «белом веществе» обладают μ около 0.095 мм$^{-1}$ (воздух – около 0.0916 мм$^{-1}$); ламеллярной ткани соответствуют μ



Томограммы S-элемента рода *Polygnathus*: 1 – Ортогональные сечения томограммы. 2 — 3D модель зубца, поры и каналы выделены темно-серым цветом. 3 — Сечение томограммы зубца, выделены области сложенные «белым веществом» (wm) и ламеллярной и параламеллярной тканями (lm+plm)

от 0.1672 мм$^{-1}$ до 0.3292 мм$^{-1}$ (модальное значение 0.25 мм$^{-1}$); параламеллярная ткань характеризуется диапазоном μ от 0.1816 мм$^{-1}$ до 0.3706 мм$^{-1}$ (модальное значение 0.268 мм$^{-1}$). Можно предположить, что при низком пространственном разрешении мы наблюдаем на томограммах различных тканей интегральный эффект от органической матрицы, пор и кристаллитов. Поэтому ткани с высоким содержанием органического вещества, и/или пористостью (интерламеллярная и ламеллярная ткани и «белое вещество») демонстрируют пониженную рентгеновскую плотность, а ткани без пор и с невысоким содержанием органического вещества (параламеллярная) – повышенную. При этом минеральная фаза всех тканей обладает примерно одинаковой рентгеновской плотностью, близкой к таковой для кристаллического фторапатита.

Литература

1. *Журавлев А. В.* Возможности использования компьютерной микротомографии для изучения конодонтовых элементов // Литосфера, 2013. № 2. С. 163–166

2. *Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Россеева Е. В., Журавлев А. В.* Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // Кристаллография, 2014. Том 59, № 1. С. 46–52.

Ритмическая зональность строения уролитов – общая закономерность симбиоза живого и косного вещества

А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова

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

Наблюдения над уролитами в различной их стадии развития (зарождение, рост, изменения, разрушение) дают нам основание утверждать, что формирование уролитов генетически связано с живым организмом и что уролиты в своем развитии эволюционируют одновременно с организмом. Подтверждением этому служат уролиты сложного минерального состава, которые формировались в различных физико-химических условиях среды минералообразования [1].

Уролиты, являющиеся продуктами биогенеза, наряду с другими органо-минеральными агрегатами, представ-ляют определенный интерес как с генетической, так и с прак-тической точек зрения. Так, генетическая сторона интересна с позиций симбиоза двух видов материи – (органической) живой и минеральной (косной). С практической же стороны заслуживают внимания патогенные явления, возникающие в результате подобного симбиоза.

Как отмечалось в наших работах [2,3] и в работах других авторов, уролиты зарождаются в живом организме и развиваются при его прямом участии.

Продолжает привлекать внимание постоянно обнаруживаю-щаяся взаимосвязь живого (органического) и минерального ве-щества в составе уролитов. Проявляется это в зональ-ности и наличии органического вещества между слоями мине-рального вещества. Органическое вещество имеет окраску от светло-серой до темно-красной.

На многих разрезах уролитов очень часто проявляется концентрическая или параллельная полосчатость, образованная слоями различной окраски и мощности. Эту полосчатость мы назвали ритмической зональностью. В одних случаях она выражена очень тонкими слоистыми образованиями, в других – более грубыми наслоениями.

Нами впервые выделены следующие элементы внутреннего строения уролитов: ядро, слой, зона, ритм (рис. 1). Совместный рост сферолитов оксалатного состава с признаками геометрического отбора показан на рисунке 2.

Границами между слоями, зонами и ритмами служа прослойки органического вещества различной мощности. По составу слои представлены либо органическим веществом, либо тем и другим в различных соотношениях.

Формирование зональных мочевых камней мы объясняем с позиций биоритмологии. Известно, что в организме человека отмечаются ритмические колебания ряда физиологических функций (биоритмы). Среди них выделяют суточные, месячные, годовые.

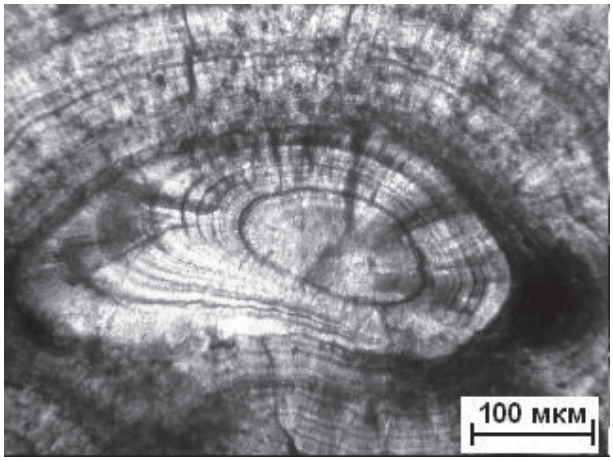


Рис. 1. Полная ритмическая зональность уролита мочекислого состава (ядро, слои, зоны, ритмы). Шлиф. Николи +

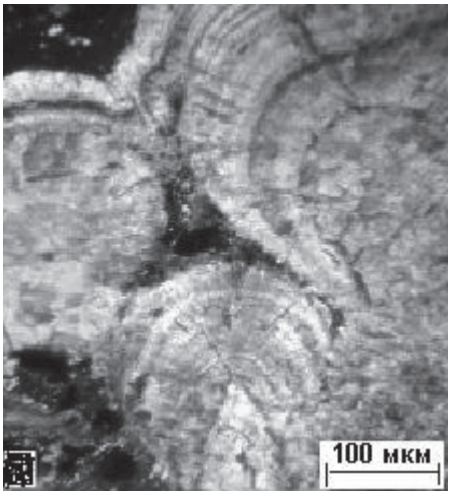


Рис. 2. Совместный рост сферолитов оксалатного состава с признаками геометрического отбора. Шлиф. Николи +

К суточным биоритмам, в частности, относят ритмические колебания кислотно-щелочного равновесия в тканях и крови человека. Вероятно, эти колебания могут оказывать регулирующее воздействие на формирование ритмической зональности в уролитах.

Таким образом, ритмическая зональность уролита, обусловленная че-редованием минерального и органического вещества, свидетельствует о тесной взаимосвязи между живым организмом и минеральным агрегатом, формирующимся в мочевыделительной системе человека. Здесь уместно также сказать о симбиозе живого и минерального вещества, в результате которого формируются различные органоминеральные образования, впоследствии нередко являющиеся патогенными.

Литература

1. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогию // СПб: Недра, 1992. 280 с.

2. *Полиенко А. К., Севостьянова О. А., Орлов А. А.* Симбиоз живого и косного вещества в уролитах // Известия Томского политехнического университета, 2010. Т. 317. № 1. С. 10–15.

3. *Полиенко А. К.* Ритмичность – общая закономерность развития живого и косного вещества. Сб.: Тезисы 1-й Межгосударст. конф. «Биоминералогия-92» (выездная сессия Украинского минералогич. об-ва 12-13 мая 1992, Луцк), 1992. С. 21–22.

Специфичные по морфологии кристаллы карбонатов бактериального генезиса

Л. В. Леонова[1], Л. Ю. Кузьмина[2], С. П. Главатских[1], О. Я. Червяцова[2]

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

[2]ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, Республика Башкортостан; *ljkuz@anrb.ru*

В гипс-доломитовых верхнепермских ($P_2 kz_2$) отложениях на правом берегу р. Волги от п. Красновидово до п. Тенишево (западная часть Республики Татарстан) встречаются сингенетичные обособления, по минеральному составу идентичные вмещающим породам или доломит-опаловые, доломит-кремневые до чисто кремневых. Изучение их методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР, спектрометр ЭПР–ПС100.Х с рабочей частотой 9.272 ГГц) показало, что в минеральных матрицах содержатся остатки ископаемого органического вещества, по ЭПР характеристикам типичного для ОВ животного (коллаген) происхождения, включающего бактерий. Методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390LV, JEOL; углеродное напыление) и энерго-дисперсионной спектрометрии (ЭДС — Inca Energy 450) были установлены минерализованные остатки ископаемых прокариот. В совокупности эти факты указывают на то, что обособления возникли как продукт жизнедеятельности микробиальных сообществ. Также для этих образований характерно присутствие специфичных кристаллов доломита, по морфологии существенно отличающихся от своих ромбоэдрических хемогенных аналогов, слагающих вмещающие породы. Облик их может быть близкий к кубу (рис. 1, а), шару (рис. 1, б), а также розетковидный. Поверхность граней монокристаллов часто расщеплена. Массив центральной части переходит в пластины постепенно, указывая на единый процесс минералообразования, а не на отложение карбоната второй генерации [1]. Однако наиболее веским доказательством причастности бактериальных сообществ к образованию обособлений и специфичных кристаллов послужили результаты экспериментального лабораторного бактериального выращивания вторичных кальцитовых образований пещер. Целью эксперимента ставилось лабораторное воспроизведение «мондмильха» (лунное молоко) — пастообразной водонасыщенной известковой массы [2], происхождение которой до сих пор не разгадано. Существует несколько гипотез, в основном придерживающихся хемо- или биогенной трактовки. Эксперимент проводился на базе пещеры Шульган-Таш (Республика Башкортостан, д. Иргизлы Государственный заповедник «Шульган-Таш»). В качестве затравок использовались мондмильх, озерные агрегаты кальцита «Бороды» и

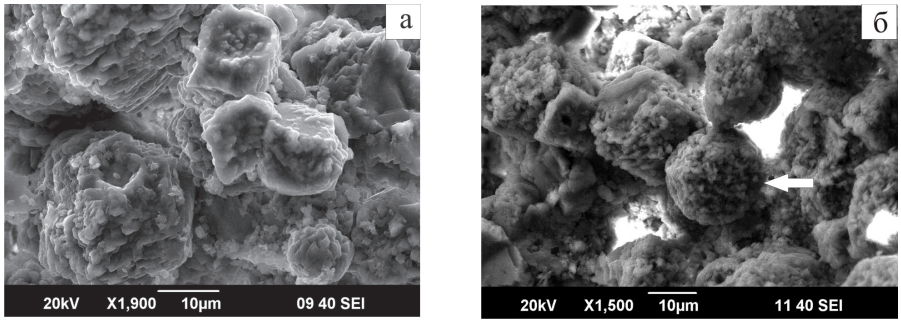


Рис. 1. Специфичные кристаллы доломита из верхнепермских отложений п. Яшельча (Республики Татарстан, правый берег р. Волги): а — близкого к кубу облика; б — шарообразной формы

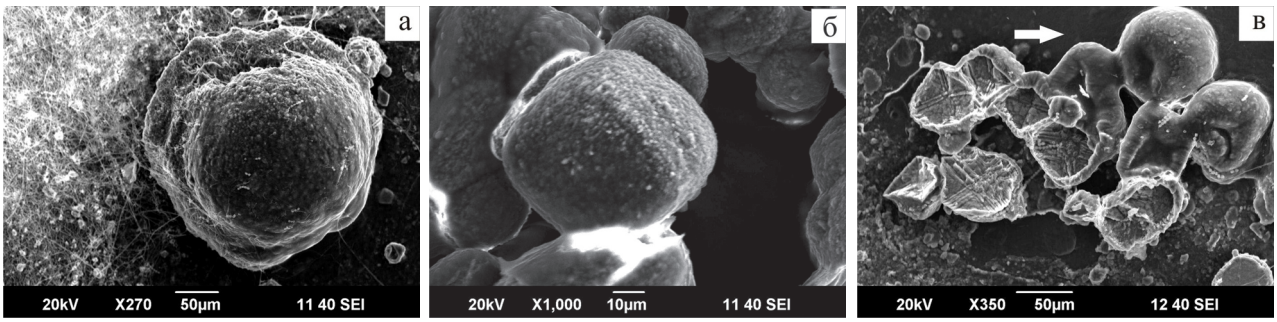


Рис. 2. Обособления и биокристаллы карбоната кальция, полученные в результате лабораторного эксперимента по бактериальному воспроизведению вторичных образований пещеры Шульган-Таш (Республика Башкортостан, Государственный заповедник «Шульган-Таш»): а — бактериальные конкреции; б — кристаллы кубического облика; в — стадии последовательного бактериального зарастания кристалла и формирование обособления

грунт из зала «Радужный», где растут кристаллы гипса. Чашки Петри заражали прямым посевом материала, в качестве источника углерода использовались мочевина и янтарнокислый кальций с низкой концентрацией. За несколько месяцев в четырех чашках из шести появились новообразования. Примечательно, что в трёх чашках на удалении от кусочка мондмильха образовались конкреции (рис. 2, а) и кристаллы карбоната кальция кубического облика (рис. 2, б), близкого к шаровидному и с расщепленными гранями. На одной из микрофотографий наблюдаются стадии последовательного бактериального зарастания кристалла и формирование обособления. Так, биокристалл растёт воронкообразно вверх, начиная с вершины. Постепенно происходит заращивание воронки и достраивание её до шаровидной формы (рис. 2, в).

Подводя итог, можно сказать, что с помощью различных физических методов исследования и полученных лабораторно-экспериментальных данных доказан бактериальный генезис карбонатных обособлений. Однако остаётся решение вопроса о происхождения конкреций песчаникового типа.

Литература

1. *Леонова Л. В., Главатских С. П., Галеев А. А., Королёв Э. А.* Новые данные о микроструктурах бактериолитов из верхнепермских доломитов (среднее Поволжье) // Концептуальные проблемы литологических исследований в России. Материалы VI Всероссийского литологического совещания. Казань. 2011. С. 484–487.

2. *Максимович Г. А.* Основы карстоведения. Пермь, 1963. Т. 1. 444 с.

Позднеплейстоценовые крупные млекопитающие Тимано-Печорского региона: опыт минералого-геохимических исследований костного детрита

В. И. Силаев[1], Д. В. Пономарев[1], Д. В. Киселева[2], И. В. Смолева[1], Ю. С. Симакова[1]
[1]ИГ КНЦ УрО УрО РАН, Сыктывкар; *silaev@geo.komisc.ru*
[2]ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *kiseleva@igg.uran.ru*

Ископаемые кости для палеонтологов, как минералы для минералогов, являются прямым источником генетической информации. В случае с костями это информация – о былых биосферах, палеоэкологии, диетах, болезнях, причинах гибели древних животных, а также о закономерностях изменения костного детрита при фоссилизации. Совершенно очевидно, что получение такого рода данных возможно лишь с использованием широкого комплекса физико-химических и минералого-геохимических методов [2, 3, 6]. Нами исследованы 10 фрагментов ископаемых костей крупных млекопитающих – мамонтов, шерстистого носорога, северного оленя, пещерного медведя, лошади (таблица), отобранных на площади более 350 тыс. км^2 (рис. 1). По тафономическому типу все местонахождения, за исключением Медвежьей пещеры, примерно одинаковы: костный детрит был захоронен в аллювиальных песках или в переотложенной временными ручьями морене. Череп медведя не был захоронен, пролежав десятки тысяч лет на полу пещеры. Большая часть костяных остатков были датированы углеродным методом [9]. Полученные оценки отвечают позднему плейстоцену и в целом приходятся на средний (бызовский) интервал валдайского времени, когда природные ландшафты в регионе изменялись от северотаежных до лесотундровых и тундровых.

Химизм и микроэлементы

Химический состав костей определялся рентгенфлюоресцентным методом, содержание органического углерода оценивалось методом кулонометрического титрования по величине pH. Полученные данные могут быть обобщены в следующем виде (мас. %): *Мамонты (череп, лопатка, бедро)* – SiO_2 0.28–11.19; Al_2O_3 0.19–4.29; Fe_2O_3 0.26–16.41; MnO 0–3.82; MgO 0–3.82; CaO 40.23–66.75; SrO 0–0.18; Na_2O 0–0.91; K_2O 0–0.54; P_2O_5 21.75–30.79; SO_3 0–0.20; $C_{орг}$ 8.76–10.10; CaO/P_2O_5 1.85–2.17. *Мамонты (зубы-дентин)* SiO_2 0.43–4.39; Al_2O_3 0–3.11; Fe_2O_3 1.49–12.64; MnO 0–1.34; CaO 47.24–61.93; SrO 0–0.15; K_2O 0.09–0.53; P_2O_5 28.33–29.02; SO_3 0.25–0.30; $C_{орг}$ 11.20; CaO/P_2O_5 1.67–2.13. *Мамонты (зубы-эмаль)* SiO_2 0.27–1.16; Al_2O_3 0.25–0.42; Fe_2O_3 0–4.87; MnO 0–0.47; MgO 0–0.80; CaO 60.64–61.75; SrO 0–0.17; Na_2O 0–0.88; P_2O_5 32.06–35.89; SO_3 0.17–0.20; $C_{орг}$ 0.73–2.62; CaO/P_2O_5 1.72–1.89. *Мамонт (бивень)* SiO_2 0.30; Fe_2O_3 3.15; MnO 0.31; CaO 62.87; SrO 0.14; Na_2O 0.93; P_2O_5 32.04; SO_3 0.26; CaO/P_2O_5 1.96. *Шер-*

Реестр объектов исследований

№ обр	Вид	Костные остатки	Место находки	Географические координаты	Возраст
ДП-1	Мамонт	Лопатка	Мамонтовая Курья	66° 34′ N; 62° 25′ E	40–32 тыс. лет
ДП-2	«	Моляр	«	«	«
ДП-3	Северный олень	Большая берцовая кость	«	«	40–32 тыс. лет
ДП-6	Мамонт	Череп	Бызовая	65° 01′ N; 57° 25′ E	30–27 тыс. лет
ДП-7	Мамонт	Моляр	«	«	«
ДП-8	Лошадь	Резец	р. Вычегда	Не опр.	1950-е годы
ДП-9	Мамонт Харутинский	Бедро	Р. Адзьва	66 40 38 N; 59 39 22 E	Средне-позднеплейстоценовый
ДП-10	Носорог шерстистый	Бедро	Бызовая	65° 01′ N; 57° 25′ E	30–2 тыс. лет
ДП-11	Медведь пещерный	Череп	Медвежья пещера	62° 05′ N; 58° 05′ E	Предположительно 55–45 тыс. лет
МБ-1	Мамонт Бердыш-дышский (находка О. Н. Архипенко)	Бивень	Р. Унья	Не опр.	Не опр.

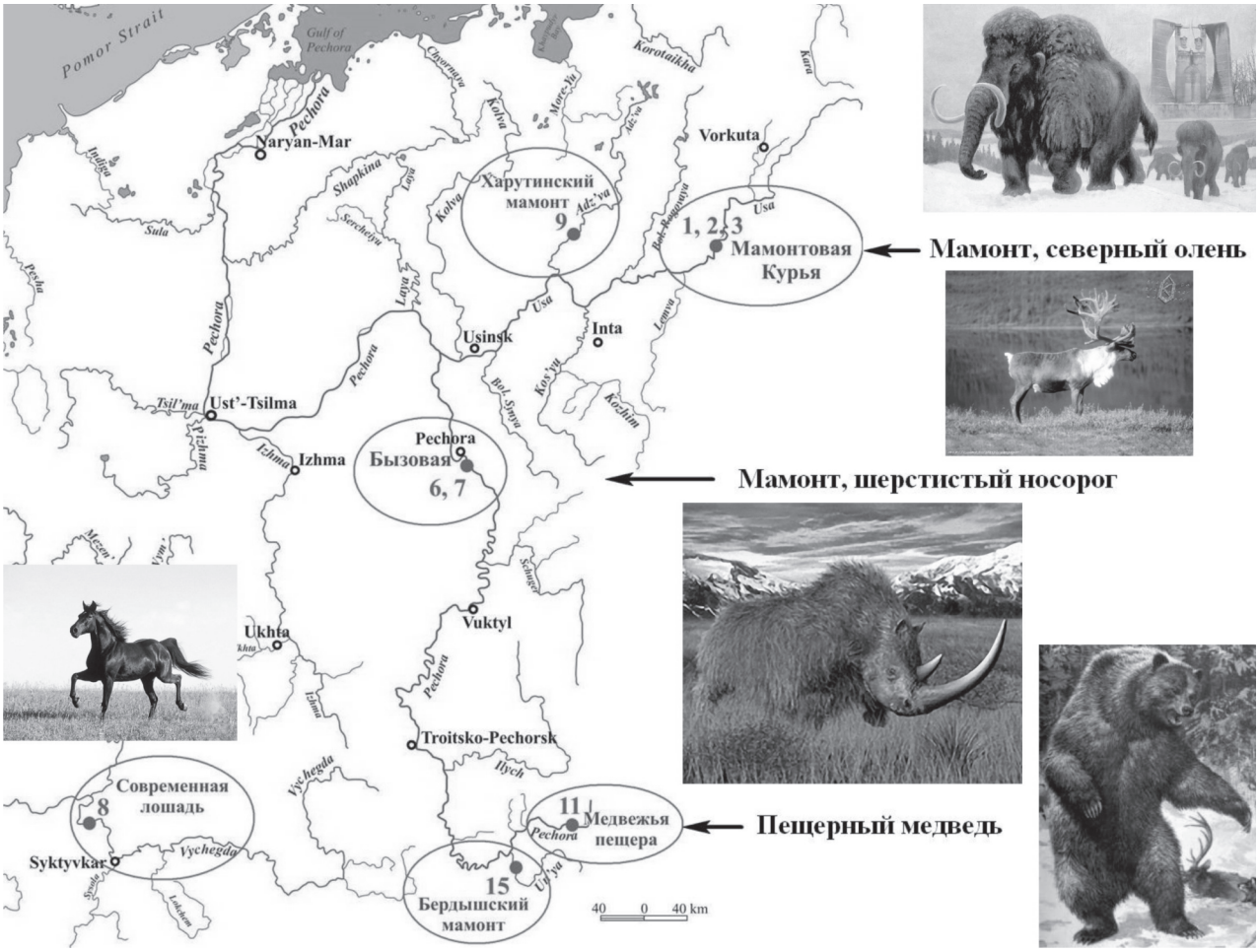


Рис. 1. Местонахождения костных останков позднеплейстоценовых крупных млекопитающих на территории Тимано-Печорского региона

стистый носорог (бедро) SiO_2 7.54; Al_2O_3 5.03; Fe_2O_3 1.74; MnO 1.19; MgO 1.79; CaO 57.97; K_2O 0.45; P_2O_5 23.98; SO_3 0.32; CaO/P_2O_5 2.42; *Северный олень (большая берцовая кость)* SiO_2 3.39; Al_2O_3 10.58; Fe_2O_3 1.66; MnO 1.66; MgO 0.85; CaO 53.02; SrO 0.16; K_2O 0.26; P_2O_5 28.49; SO_3 0.23; $C_{орг}$ 8.74; CaO/P_2O_5 1.86. *Лошадь (резец)* SiO_2 0.41–6.46; Al_2O_3 0.53–3.22; Fe_2O_3 0–0.77; MnO 0–0.22; MgO 0.77–1.14; CaO 54.92–64.94; Na_2O 0.78–0.85; K_2O 0.12–0.27; P_2O_5 31.82–32.31; SO_3 0.19–0.28; $C_{орг}$ 0–6.74; CaO/P_2O_5 1.70–2.04. *Пещерный медведь (череп)* SiO_2 11.16; TiO_2 0.52; Al_2O_3 6.21; Fe_2O_3 1.77; MnO 0.22; MgO 0.70; CaO 68.27; K_2O 0.45; P_2O_5 9.89; SO_3 0.71; $C_{орг}$ 11.90; CaO/P_2O_5 6.91. Согласно результатам корреляционного анализа, химические компоненты костей четко подразделяются на две конкурирующие группы: 1) $CaO+Na_2O+P_2O_5+SO_3$; 2) $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO+MgO+SrO+K_2O$. Очевидно, что первая группа компонентов – апатит, а вторая – примесь кварца, глинистых минералов и оксигидроксидов железа. Содержание последней варьируется от 40 до 1 мас. % сокращаясь при переходе от фрагментов скелета к дентину и далее к зубной эмали. В этом же направлении уменьшается и величина апатитового модуля от 1.85–2.42 во фрагментах скелетов до 1.67–2.13 в дентине и 1.72–1.89 в зубной эмали. Содержание органического углерода в исследуемом скелетном детрите колеблется в пределах 8–12 мас. %, а в зубах (дентин + эмаль) – от 0.4 до 4.5 мас. %. Полученные данные в 2–3 раза уступают аналогичным данным, полученным для голоценовых животных [6], что объясняется большей древностью изученных нами костных остатков. Следует также отметить, что в ряду исследованных объектов абсолютно аномальным выглядит фрагмент черепа медведя, отличающийся неестественным для скелетного детрита дефицитом фосфора и максимальным содержанием нефосфатной минерализации, достигающим 80 мас. %. Понятно, что это обусловлено экстремальным эпигенетическим изменением этих костных остатков.

В составе костного детрита методом ИСП-МС выявлено около 50 микроэлементов, включая 14 лантаноидов. Общее содержание элементов варьируется в пределах от 450 до 3000 г/т, достигая минимума в зубной эмали. Нормирование концентраций микроэлементов в костном детрите на их содержание в земной коре выявляет относительное обогащение костных остатков Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Y, Mo, Cd, Se, Te, Ba, Bi, Th. Очевидно, что почти все из этих элементов являются элементами-биофилами, на-

капливающимися как в костном веществе, так и в растительном опаде и гумусе.

Фазовый состав

Фазовый состав минеральной компоненты в костных остатках определялся рентгендифрактометрическим методом. На почти всех рентгенограммах зарегистрированы отражения, отвечающие апатиту и кварцу. Лишь в рентгенограмме фрагмента черепа медведя обнаружились сильные линии кальцита, что подтверждает вывод о сильной степени эпигенетического изменения этих костных остатков. Согласно рентгеновским данным, апатитовая фаза в костном детрите широко варьируется по степени кристалличности (рис. 2). В рентгенограммах большинства костных остатков в области 30–35° углов 2 Theta, где реализуются два основных отражения от (211) и (300) в структуре апатита, наблюдается сильного уширенный почти нерасщепленный пик, сопровождающийся лишь незначительными по интенсивности и тоже уширенными пиками, отвечающие дополнительным «апатитовым» отражениям. В случае дентина уширение основного пика в рентгенограммах заметно уменьшается, а число и четкость дополнительных отражений увеличиваются. В рентгенограммах зубной эмали разрешается вся система основных и дополнительных отражений, характерных для хорошо окристаллизованного апатита.

Полученные рентгеновские данные и отмеченный выше значительный дефицит фосфора дают основание отнести апатитовую фазу в костных остатках к карбонатапатиту B-типа. Эмпирические формулы этого минерала в нашем случае можно представить в следующем виде: *фрагменты скелета мамонтов, носорога, северного оленя* – $(Ca_{9.74-10}Na_{0-0.26})_{10}[(P_{3.26-4.26}S_{0-0.04}C_{1.45-2.43})_6O_{24}](OH)_{0.26-0.41}$; *дентин* – $(Ca_{9.58-10}Na_{0-0.42})_{10}[(P_{4.17-4.36}S_{0.02-0.04}C_{1.43-1.81})_6O_{24}](OH)_{0-0.61}$; *зубная эмаль* – $(Ca_{9.57-10}Na_{0-0.43})_{10}[(P_{4.17-4.38}S_{0-0.02}C_{1.60-1.81})_6O_{24}](OH)_{0.21-0.42}$. Из приведенных формул видно, что тренд повышения степени окристаллизованности апатитовой фазы в костном детрите обратно коррелируется со степенью замещения в ней фосфора углеродом. В исследуемых обломках степень такого замещения значительно превосходит таковую в костных остатках животных голоценового возраста, копрогенных биоапатитовых образованиях, гипергенных фосфоритах, синтетических аналогах (рис. 3).

Изотопный состав углерода, кислорода и азота

В исследуемых костных остатках изотопному анализу были подвергнуты карбонатапатит и органическое вещество (коллаген). Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатапатите оказался весьма однородным, составляя соответственно (‰): $\delta^{13}C = -12.51 \pm 1.01$ и $\delta^{18}O = 18.84 \pm 1.69$. Эти данные хорошо согласуются с изотопным составом углерода и кислорода в карбонатных раковинах голоценовых пресноводных улиток и в карбонатапатитах из гипергенных фосфоритов кайнозойского возраста (рис. 4). Исключением является карбонатизированный фрагмент черепа пещерного медведя, ко-

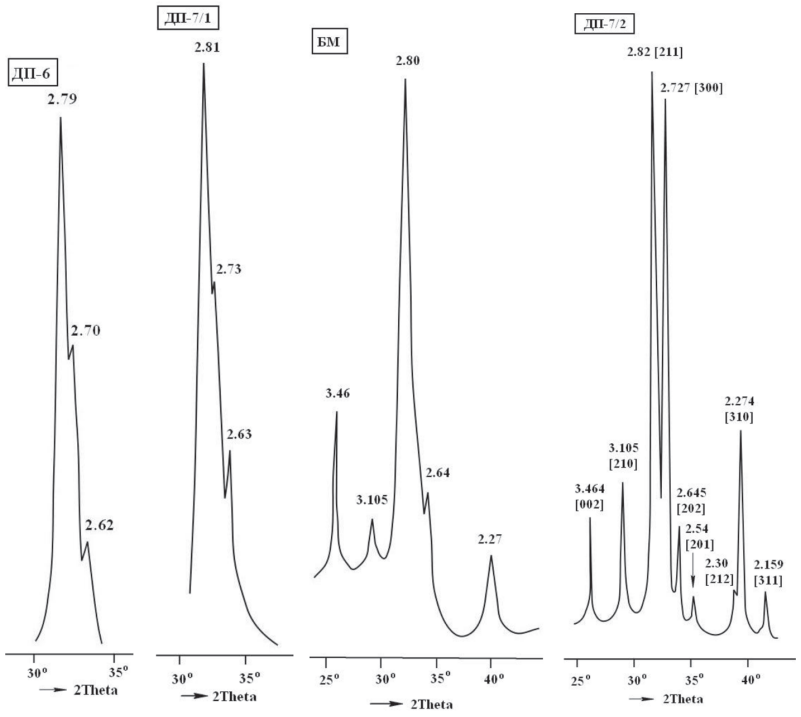


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы с наиболее сильными отражениями, полу-ченные от костного вещества мамонта. Приведены в последовательности повы-шения степени кристалличности кар-бонатапатита: ДП-6 – череп, ДП-7/1 – дентин коренного зуба, БМ – бивень, ДП-7/2 – эмаль коренного зуба

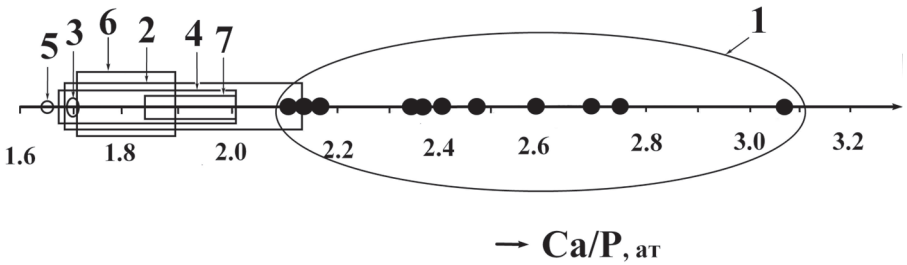


Рис. 3. Вариации фосфатного модуля в карбонат-апатите B-типа различного происхождения: 1 – исследуемый костный детрит позднеплейстоценовых млекопитающих; 2 – костные остатки голоценовых млекопитающих [6]; 3 – конодонты [4]; 4 – мезозойские копролиты [7]; 5 – кость и зубная эмаль человека [4]; 6 – гипергенные фосфориты [5]; 7 – синтетические аналоги [1]

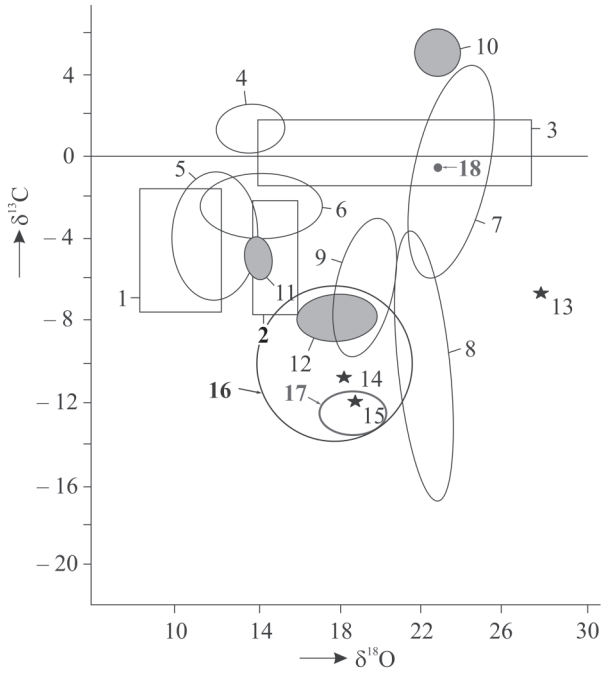


Рис. 4. Изотопный состав углерода в природных карбонатах и карбонатапатитах: 1 – мантийные и глубинные магматиты; 2 – плутоногенные гидротермалиты; 3 – морские осадочные карбонатолиты, фанерозой; 4 – то же, протерозой; 5 – березиты; 6 – лиственитты; 7 – осадочные свиты на Среднем Урале; 8 – мергели на Верхнекамском соляном месторождении; 9 – карстогенные карбонаты; 10 – арагонитовые травертины, Северный Тянь-Шань; 11 – кальцитовые травертины, гряда Чернышева; 12 – карбонатные стяжения в современных аллювиальных осадках; 13–15 – раковинный детрит из кальцитовых травертинов; 16 – карбонатапатиты гипергенного происхождения [5]; 17 – карбонатапатит в костных остатках позднеплействоценовых мегамлекопитающих Тимано-Уральского региона; 18 – эпигенетический кальцит в фрагменте черепа пещерного медведя

торый характеризуется гораздо более изотопно-тяжелым углеродом и кислородом, свойственным морским карбонатолитам. Очевидно, что в этом случае результат анализа отвечает не карбонатапатиту, а эпигенетическому кальциту, образовавшемуся за счет растворившегося в пещере вещества палеозойских известняков.

Коллаген, сохранившийся в костном детрите, исследовался на изотопный состав углерода и азота. Пределы колебания соответствующих изотопных коэффициентов составляют (‰): $\delta^{13}C = -24.11...-17.43$, $\delta^{15}N = -0.68...8$. При этом наиболее изотопно-тяжелый и, напротив, изотопно-легкий коллагеновый углерод показали соответственно фрагменты скелета носорога и зубов мамонтов. По азоту в коллагене наиболее тяжелыми оказались фрагменты скелета мамонтов, наиболее легким – резец лошади. В широком контексте костные остатки тимано-печорских млекопитающих по изотопному составу коллагенового углерода вполне сопоставимы с аналогичным костным детритом на территориях Западной Европы, Восточной Сибири и Аляски (рис. 5). По изотопному составу азота тимано-печорские животные оказались существенно более легкими. Если считать изотопный состав коллагенового азота первичным, то, учитывая современные представления палеонтологов [8], можно предполагать более гумидные условия и более кислые почвы на территории палеотимано-печорского региона.

Литература

1. *Брик А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Дубок В. А. и др.* Особенности изоморфных замещений в синтетических уарбонатфторапатитах // Минералогический журнал, 2013. № 3. С. 3–10.

2. *Вотяков С. Л., Киселёва Д. В., Щапова Ю. В., Смирнов Н. Г., Садыкова Н. О.* Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 2. ИК- и радиоспектроскопия, микроскопия. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий, 2009. 82 с.

3. *Вотяков С. Л., Смирнов Н. Г., Киселева Д. В. и др.* Кристаллохимия, микроморфология, структура и свойства биоминералов костных остатков млекоптающих четвертичного периода // ИГГ УрО РАН-2008. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. С. 296–308.

4. *Россеева Е. В.* Кристаллохимия и морфогенезис природных и биомиметических апатит-(CaF)-органических композитов // Автореферат кандидатской диссертации. СПб, 2010. 18 с.

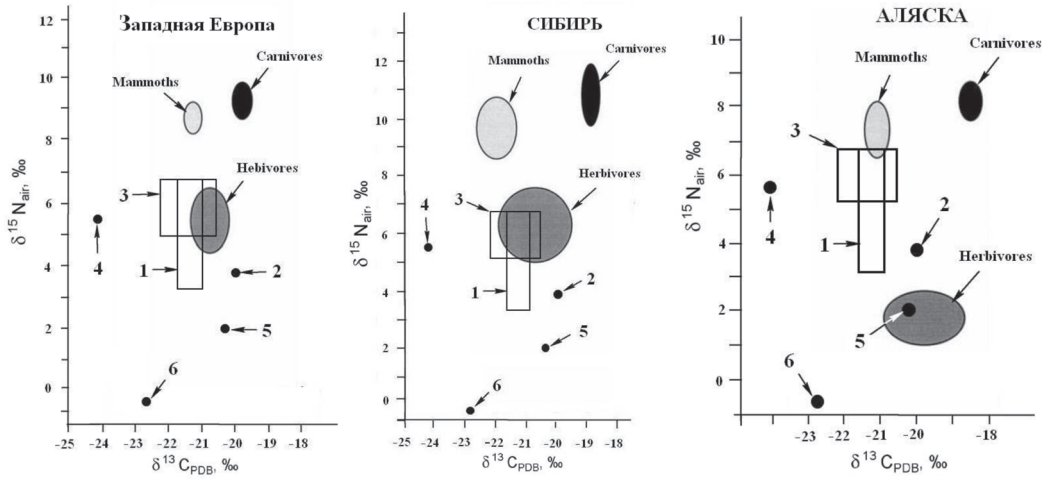


Рис 5. Географические вариации изотопного состава плейстоценовых травоядных и плотоядных крупных млекопитающих (поля с заливкой) по [8]. Объекты исследований: 1 – фрагменты скелета мамонтов, 2, 3 – соответственно зубы и бивни мамонтов; 4, 5 – фрагменты скелета соответственно шерстистого носорога и северного оленя; 6 – резец современной лошади

5. *Силаев В. И.* Минералогия фосфатоносных кор выветривания (Полярный Урал). СПб: Наука, 1996. 136 с.

6. *Смирнов Н. Г., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселева Д. В., Щапова Ю. В.* Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: «Гощицкий», 2009. 118 с.

7. *Юшкин Н. П., Силаев В. И., Жарков В. А. и др.* Мезозойские копролиты: минералого-геохимические свойства и отношение к прогнозу фосфатоносности // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды Научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2013. № 16. С. 26–52.

8. *Bocherens, H.* Isotopic biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth steppe fauna // Advances in Mammoth research (Proceedings of the Second International Mammoth Conference, Rotterdam, May 16–20 1999). Deinsea, 2003. P. 57–76

9. *Svendsen, J. I., Heggen H. P., Hufthammer A. K., Mangerud J., Pavlov P., Roebroeks W.* Geo-archaeological investigations of Palaeolithic sites along the Ural Mountains – On the northern presence of humans during the last Ice Age // Quaternary Science Reviews, 2010. V. 30. P. 3138–3156.

Органическое вещество доманикового разреза р. Шарью

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная

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

Девонские отложения в Тимано-Печорской провинции обладают значительными нефтегазоносными свойствами, и с ними связано большинство месторождений нефти и газа Южного Тимана [1]. Отложения, представленные битуминозными горючими сланцами доманикового горизонта, встречаются в южной части гряды Чернышева. Считается [2], что катагенез отложений здесь достаточно высок и как минимум соответствует середине ГФН (нефтяного окна, $МК_{2-3}$). В этом их отличие от доманиковых отложений Ухтинского района, где катагенез органического вещества относительно низок [3, 4].

Отбор проб доманикового горизонта проводился на обнажении по правому берегу в среднем течении р. Шарью. Породы представлены горючими сланцами, в минеральной части которых содержатся карбонаты, глинистые минералы, и, как это характерно для доманика [5], свободный кремнезём. Детальная характеристика органического вещества (ОВ) доманиковых отложений гряды Чернышева была получена нами на основе исследования состава хлороформенного битумоида (ХБА), данных Rock-Eval пиролиза.

Содержание органического углерода в породах высокое. Для сланцевых пород $С_{орг}$ варьирует от 4.8

до 34.3 %, при этом доля сланцев в разрезе достигает 25–50 % мощности. В углеродистых сланцах велико и содержание растворимого органического вещества, содержание ХБА изменяется от 0.27 до 2.8 %.

Данные пиролиза Rock-Eval позволили установить высокий генерационный потенциал пород, так значения водородного индекса составляют 547 и 552 мг УВ/ г $C_{орг}$ и свидетельствуют о присутствии керогена II типа, имеющего возможность реализации своего нефтематеринского потенциала в сравнительно мягких катагенетических условиях. Значения T_{max} ОВ доманиковых отложений соответствуют начальной стадии мезокатагенеза.

Распределение нормальных алканов в изученных фракциях одинаковое. Оно мономодальное с максимумом в районе *н*-C_{15}-C_{17}, что вообще вполне характерно для доманиковых отложений [2, 3]. Среди изопреноидных углеводородов преобладают пристан и фитан. Отношение Pr/Ph в битумоиде около 1.

Среди полициклических биомаркеров ряда стерана в наибольших концентрациях содержатся углеводороды состава C_{29}, меньше C_{27}, а для C_{28} характерны наименьшие концентрации. Алифатическая фракция битумоидов пород является по распределению диастереомеров регулярных стеранов вполне типичной для зрелого органического вещества и нефтей. Здесь концентрации геостеранов с конфигурацией abb 20R и 20S достаточно велики, а кроме того присутствуют заметные концентрации диастеранов.

Ароматическая фракция битумоидов пород также содержит важные для интерпретации обстановок осадконакопления компоненты. Производные арилкаротиноидов присутствуют во всех изученных пробах. Изорениератен является биомаркером зелёных серных бактерий рода *Chlorobiaceae*, которые обитают в фотическом слое вод палеобассейна при наличии в нём растворённого сероводорода [6]. То есть аноксические условия были одним из факторов, определявших процесс накопления органического углерода доманиковых отложений гряды Чернышева.

Таким образом, доманиковые отложения гряды Чернышева, вскрывающиеся в разрезе по р. Шарью, содержат высокие концентрации органического углерода, и обладают высоким нефтематеринским потенциалом. Аналогичность состава биомаркеров, встречаемость схожего распределения *н*-алканов и изопреноидов позволяет сделать вывод о том, что условия накопления доманиковой толщи гряды Чернышева если и отличаются от условий накопления Ухтинского доманика, то незначительно.

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований УрО РАН 12-М-57-2047.

Литература

1. *Чернов Г. А.* Структура и перспективы нефтегазоносности Тимано-Пайхойской провинции // Труды Коми филиала АН СССР, № 10, 1960.

2. *Баженова Т. К., Шиманский В. К., Васильева В. Ф.* и др. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.

3. *Бушнев Д. А.* Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия, 2002. Т. 42, № 5. С. 325–339.

4. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170.

5. *Максимова С. В.* Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 84 с.

6. *Summons R. E., Powell T. G.* Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. Vol. 51. Pp. 557–566.

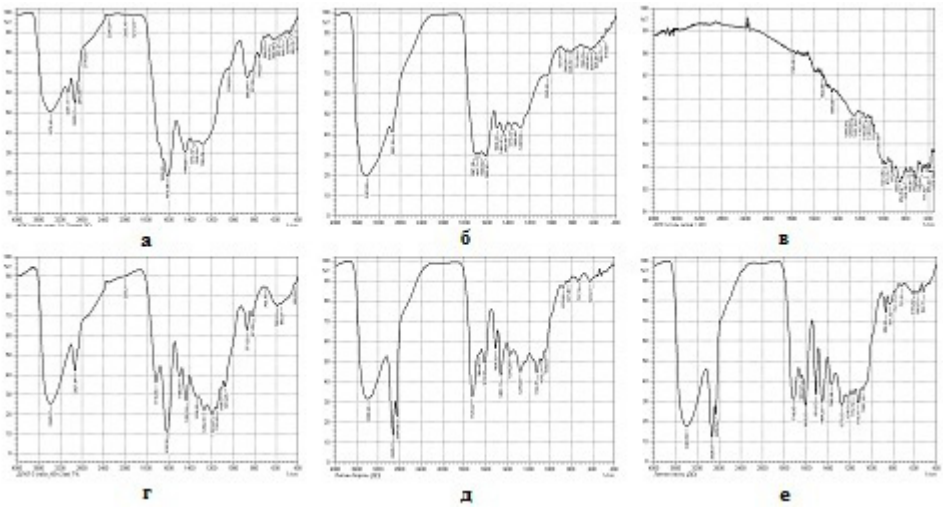
Исследование органического вещества углефицированной древесины

Л. С. Кочева[1], А. П. Карманов[2], В. П. Лютоев[1], И. Х. Шумилов[1], Ю. В. Глухов[1]

[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *karko07@mail.ru*
[2]ИБ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *apk0948@yandex.ru*

Процесс углефикации древесины протекает, как правило, в анаэробных условиях и связан с интенсивным преобразованием органического вещества растений, основными высокомолекулярными компонентами которого являются целлюлоза и лигнин. Принято считать, что указанные биополимеры при углефикации полностью распадаются. В связи с этим возникает вопрос о природе и происхождении органического вещества углефицированной древесины.

Основной задачей данной работы является физико-химическая характеристика углефицирован-



ИК Фурье-спектры диффузного отражения (спектрометр IR Prestige-21 Shimadzu, Япония): а – образец УД-1, б – образец УД-2, в – активированный уголь, г – лигнин мха *Polytrichum*, д – лигнин древесины березы *Betula verrucosa*, е – лигнин древесины пихты *Abies*.

ной древесины (УД) и получение новых данных о химической структуре входящих в ее состав органических соединений.

Объектами исследования служили углефицированные фрагменты (образец УД-1) древесных стволов *Calixylon* (Средний Тиман, девон) и древние переотложенные углефицированные растительные остатки (образец УД-2) из современных аллювиальных русловых отложений р. Сысолы (с. Грива, РК, юра).

Одним из наиболее информативных методов исследования органических соединений является ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах образцов УД (рисунок) необходимо отметить наличие полос поглощения с максимумами при 821, 866, 1285, 1350–1370, 1445, 1610, 1654, 2926, 3057, 3375 $см^{-1}$. Анализ спектральных данных показывает, что органическое вещество УД состоит, в основном, из структурных единиц ароматической природы. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения при 820–830 $см^{-1}$ и 860–870 $см^{-1}$, которые обусловлены деформационным колебаниям соответственно одной С–Н и двух С–Н групп в орто-замещенных бензольных структурах. Это подтверждается также наличием весьма интенсивной полосы при 1610 $см^{-1}$ (скелетные колебания ароматического кольца). Полоса в области 1650-1660 $см^{-1}$ указывает на наличие сопряженных групп (α-СО в фенилпропановых структурах). Широкая полоса с максимумом при 3375 $см^{-1}$ связана, безусловно, с наличием гидроксильных, в том числе фенольных ОН-групп, включенных в сильные водородные связи. Сравнительный анализ спектров УД и активированных углей, а также различных растительных биополимеров, включая целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин, приводит к выводу о близости органического вещества УД к полимерам лигнинного типа.

Результаты количественного химического анализа методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, CE Instruments) показывают высокое содержание атомов кислорода. Так, элементный состав образца УД-1, %: С – 74,4; Н – 4,2; N – 1,19; О – 21,1 %. Это указывает на достаточно большое количество кислородсодержащих функциональных групп, что характерно для лигноподобных соединений.

Для характеристики образцов был использован также метод ЭПР-спектроскопии (радиоспектрометр SE/X-2547 RadioPAN). Как показали исследования, образцы УД-1 и УД-2 обладают ярко выраженными парамагнитными свойствами, причем сигналы ЭПР представляют собой изотропные синглеты g-фактором, соответствующим феноксильным радикалам (2.003–2.004), присутствующим обычно в природных лигнинах. Полученные значения параметров ЭПР-спектров образцов дают дополнительные доводы в пользу того, что органическое вещество УД-1 и УД-2 представляет собой соединение лигнинного типа.

Очевидно, что химическая структура органической части углефицированных растительных остатков должна отражать, в зависимости от степени метаморфизма, таксономическую принадлежность растений-углеобразователей. В данном случае можно отметить, что структура исследуемых образцов несет отпечаток структуры лигнинных биополимеров, содержащих значительные количества ароматических фрагментов, типичных скорее для современных мхов, чем для других групп высших растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-2012).

Аллотигенная и аутигенная минерализация в юрских аммонитах

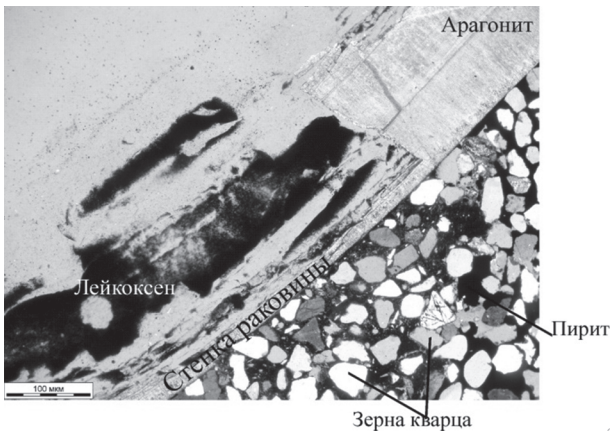
В. И. Каткова[1], И. И. Голубева[1], Е. В. Бондаренко[2]
[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *Katkova@geo.komisc.ru*
[2]Сыктывкарский госуниверситет, Сыктывкар

В данной работе рассматриваются результаты дальнейших исследований в частности, структуры и состава микроминеральных образований и металлических соединений в составе кварц-апатитовой минерализации, заместившей мягкое тело в изученных ранее четырех аммонитах [1, 2].

Объектами исследований послужили фрагменты из аммонитов Cadoceras elatmae (образцы № 2 и № 4), отличающихся сохранностью раковин. Исследования минерального вещества аммонитов проведены оптическим (OLYMPUS-BX51, МБС-10), рентгеноструктурным (ДРОН-3) и электронно-микроскопическим (JSM-6400) методами, а также с использованием масс-спектрометра (Elan-6100) и атомно-эмиссионного спектрометра (Optima-4300).

Оптическая микроскопия. Для срезов ископаемых аммонитов характерным является темно-серый цвет со скоплениями кварца и пустот различной конфигурации. При изучении шлифов выявлено, что фосфорит, заместивший мягкое тело в скелете, имеет пелитоморфную структуру. Угловато-окатанные зерна кварца в шлифах характеризуются в значительной степени корродированностью, что может свидетельствовать о процессах растворения на стадии диагенеза при восстановительных условиях.

В фосфатной матрице хорошо сохранившегося аммонита № 2 визуализируются аутигенные и аллотигенные микроминералы, мелкозернистый биогенный детрит и пустоты, нередко заполненные игольчатыми кристаллами карбоната кальция. Оптическим методом выявлено, что одним из распространенных минералов является аутигенный пирит, различающийся морфотипами и местоположением. Данный минерал наблюдается в виде однородной структуры под



Минеральное разнообразие в фоссилизированном аммоните. Шлиф. Ник.скр.

арагонитовой стенкой раковины и частично служит матрицей для зерен кварца (см. рисунок). В шлифах обнаружены друзы ограненных кристаллов, заполнившие пустоты ювинильного аммонита и фрамбоидальные образования. Магнетит визуализируется в виде округлых зерен, иногда покрытых апатитовой оболочкой. Новообразованные арагонит в одном аммоните и кальцит в другом (согласно рентгеновской дифрактометрии) также являются цементирующими веществами для зерен кварца. На отдельных участках арагонитового скелета аммонита, а также в структуре неопознанных биоморфоз встречается лейкоксен в виде округлых образований. Кроме перечисленных минералов с использованием оптического метода в аммоните № 2 зафиксированы аллотигенные зерна пироксена, турмалина, рутила, мусковита, циркона, монацита, которые можно считать акцессорными минералами. Следует отметить, что в шлифах, изготовленных из аммонита № 4, представляющего собой фрагмент фоссилизированного мягкого тела, пространство заполнено апатитом с вкраплениями кварца.

Согласно проведенным исследованиям методом РЭМ фоссилизированное вещество аммонитов различается по составу интерметаллидов [2]. Методом ICP-MS был изучен микроэлементный состав фосфорита. Аммониты отличаются друг от друга на порядок содержанием железа, никеля, меди, стронция и кадмия. Для фосфатизированного фрагмента аммонита № 4 характерны более высокие концентрации редкоземельных элементов.

Таким образом, в результате исследований в составе фоссилизированного вещества, заместившее мягкое тело ископаемых аммонитов, выделены аллотигенные и аутигенные минералы. Показано, что раковина частичной сохранностью структурных элементов, очевидно, отличается среди остальных многообразием минеральных видов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований, УрО РАН, проект № 12-П-5-1011.

Литература

1. *Юшкин Н. П., Каткова В. И., Лыюров С. В.* Минералогия фоссилизированных аммонитов // Записки РМО. 2011. Ч. CXXX. № 1. С. 3—11.

2. *Каткова В. И., Филиппов В. Н.* Микроразмерная минерализация в юрских аммонитах // Матер. минерал. семинара с междунар. участием «Юшкинские чтения». Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2013. С. 454—455.

Диатомовые водоросли Сергеевского буроугольного месторождения

Н. Ю. Леусова, В. И. Рождествина, А. А. Киселева
ИГиП ДВО РАН, Благовещенск, *veronika@ascnet.ru*

Сергеевское буроугольное месторождение расположено на западном борту Сергеевского прогиба в юго-западной части Амуро-Зейской впадины. Границы его определяются контуром выклинивания основного угольного пласта. В строении месторождения, по данным В. П. Пана с коллегами (Пан и др., 1976), участвует осадочно-вулканогенный комплекс пород мелового возраста, перекрытый верхнемеловыми, палеоген-неогеновыми и четвертичными осадочными отложениями. Основные промышленные угольные пласты имеют горизонтальное залегание на размытой поверхности меловых отложений. Промышленная угленосность установлена в отложениях поярковской (нижний мел) и бузулинской (миоцен) свит.

В результате комплексных исследований бурых углей Сергеевского месторождения установлено, что их образование происходило в процессе трансформации озерно-болотной системы. По отдельным разрезам выявлен достаточно широкий комплекс ископаемых диатомовых водорослей (см. рисунок). В данной работе представлено общее описание диатомовых водорослей, обнаруженных в углях.

В результате проведенных исследований установлены следующие виды:

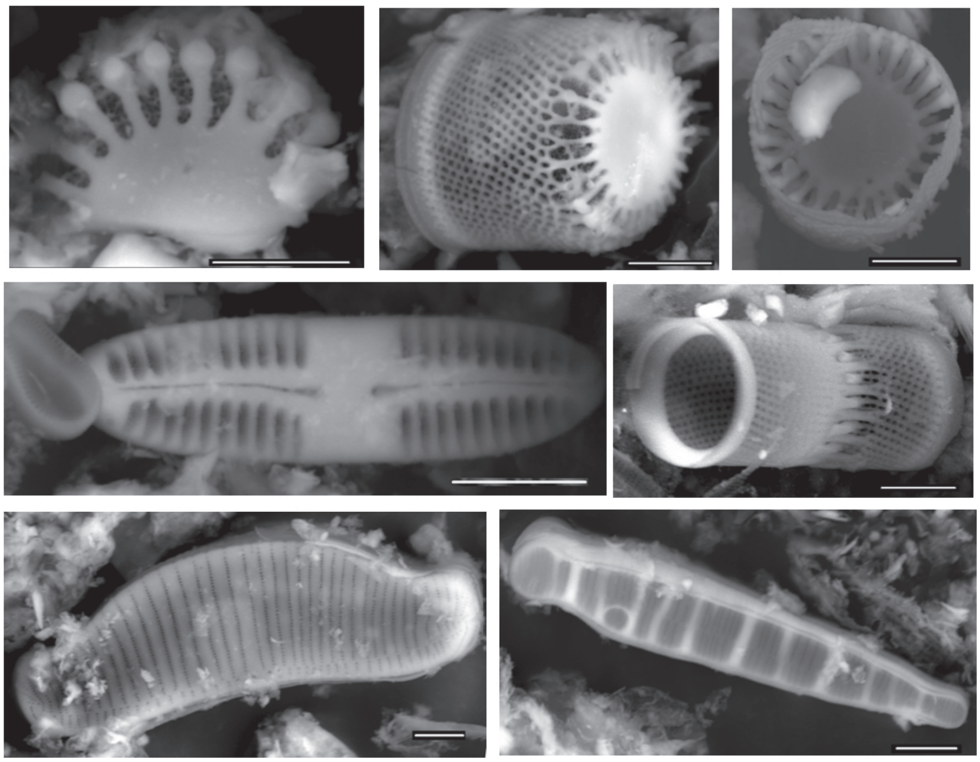
— *Melosira italica* (Ehr.) Ktz. — пресноводный, широко распространенный вид, ископаемые, ранее описаны в четвертичных отложениях Дальнего Востока (ДВ);

— *Eunotia praerupta var. Bidens* — спинной край сильно выпуклый с небольшой вогнутостью посередине, широко распространенный пресноводный вид, особенно в северных и горных водоемах, на ДВ обнаружен в миоценовых отложениях, а также нередко в четвертичных отложениях;

— *Comphonema acuminatum* Ehr. Var. coronata —створка со щелевидным швом навикулоидного типа, преимущественно пресноводные, литоральные, широко распространенные в водоемах различного типа, установлены в четвертичных отложениях долины р. Амур. (?) (в третичных отложениях ДВ);

— *Diatoma hiemale* (Lyngb.) Heib. — виды пресноводные, широко распространенные среди обрастаний, выявлены в третичных и четвертичных отложениях ДВ;

— *Navicula rhynchocephala var. Orientalis I. Kiss* — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, пресноводный, слегка солоноватоводный вид, встречается в четвертичных (?) отложениях ДВ;



Диатомовые водоросли из углей Сергеевского месторождения (метка 5 мкм)

— *N. mutica* — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, пресноводно-солоноватый вид, встречается в четвертичных отложения ДВ;

— *Caloneis bacillum* — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, пресноводные, встречается в водоемах и в четвертичных отложениях ДВ;

— *Pinnularia viridis* — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, пресноводные, очень широко распространенные вид и разновидности, ископаемые в третичных отложениях (?) ДВ;

— *Pinnularia viridis* — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, пресноводные, выявлены в четвертичных отложениях ДВ;

— *Caloneis silicula* (Ehr.)var. jenissejensis Grun — створка со щелевидным швом навикулоидного типа, встречается в водах различного происхождения, установлены в четвертичных отложениях (?) ДВ.

В данной работе представлена лишь часть видов диатомей, обнаруженных в углях Сергеевского месторождения. В настоящее время ведется расшифровка и обработка полученных экспериментальных данных. Но и имеющиеся на данный момент результаты свидетельствуют о достаточно широком видовом разнообразии диатомей. Исследований ископаемых водорослей угольных месторождений на территории Амурской области до настоящего времени не проводилось.

Фосфаты кальция в холелитах

Е. В. Машина

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

Среди минеральных компонентов, содержащихся в составе холелитов (желчные камни, желчные конкременты), следует выделить фосфаты кальция (аналоги карбонатапатита, гидроксилапатита) [1, 2]. Актуальность изучения фосфатов кальция в желчных конкрементах заключается в том, что в литературе практически не рассматривается морфология фосфатных биоминералов, а также малочисленны данные по их составу. Согласно [3], они могут служить начальным ядром для последующего формирования желчных камней.

Настоящая работа посвящена изучению структуры и состава фосфатов кальция, встречающихся в пигментных (3 пробы) и холестериновых (3 пробы) холелитах. В качестве методов исследования использовались электронные микроскопы (JSM 6400 (Jeol), VEGA3 TESCAN).

Изучение фосфатов кальция в холелитах показало, что они сосредоточены в ядре камней. На РЭМ изображениях фосфатные частицы визуализируются в виде образований глобулярной и неправильной формы (см. рисунок). Микрозондовым анализом на их поверхности определены различные примеси Na, Mg, Mn, S и Cl. Атомное соотношение Ca/P варьирует от 1.54 до 1.87. Химический состав по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа соответствует следующим формулам:

$(Ca_{9.21}\square_{0.79})(PO_4)_6[Cl_{0.59}(OH)_{0.41}]$,

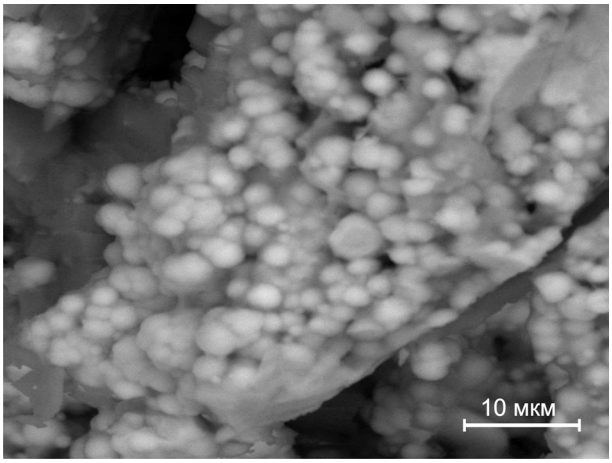
$(Ca_{9.87}Mn_{0.13})(P_{5.36}C_{0.36}S_{0.28}O_{24})(OH)_{0.64}$,

$(Ca_{9.36}Na_{0.34}Mg_{0.30})(P_{5.56}C_{0.29}S_{0.15}O_{24})(OH)_{0.64}$,

$(Ca_{8.63}Na_{0.75}Mg_{0.36}Mn_{0.26})(P_{5.27}C_{0.17}S_{0.56}O_{24})(OH)_{0.18}$,

$(Ca_{9.37}Na_{0.35}Mg_{0.15}Mn_{0.13})(P_{5.45}C_{0.31}S_{0.24}O_{24})[Cl_{0.08}(OH)_{0.83}]$.

Наблюдаются замещения Ca^{2+} на Mn^{2+}, Mg^{2+} и Na^{+}, позиции $[PO_4]^{3-}$ частично занимают группы CO_3^{2-} и SO_4^{2-}, группу OH^- частично замещает Cl^-. Считается, что повышение содержание в желчи таких катионов, как натрий, кальций и магний может способствовать формированию и росту желчных камней [4]. Установлено, что отличительной особенностью биологического апатита является присутствие в структуре карбонатионов, замещающих PO_4-тетраэдры (замещение B-типа) [5].



Глобулярный фосфат кальция. РЭМ-изображение в режиме упруго-отраженных электронов

Таким образом, в результате исследований химического состава микрозондовым методом, можно предположить, что фосфаты кальция в холелитах представлены нестехиометричным карбонатсодержащим апатитом. *Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-П-5-1011.*

Литература

1. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогию. Санкт-Петербург: «Недра», 1992. 280 с.

2. *Ефимова Ю. А., Кузьмичева Г. М., Никитина Е. А., Орлова С. В.* Рентгенография желчных камней // Вопросы биологической медицины и фармацевтической химии, 2005. № 2. С. 36–49.

3. *Дадвани С. А., Ветшев П. С., Шулутко А. М., Прудков М. И.* Желчнокаменная болезнь. Москва: «Видар-М», 2000. 144 с.

4. *Дедерер Ю. М., Крылова Н. П., Устинов Г. Г.* Желчнокаменная болезнь. Москва: «Медицина», 1983. 176 с.

5. *Франк-Каменецкая О. В.* Биологические апатиты и апатит-органические нанокомпозиты: состав, структура, синтез // Материалы минералогического семинара с межд. участием «Юшкинские чтения». Сыктывкар, 2013. С. 485–487.

Изотопный состав кислорода юрских белемнитов (р. Унжа)

О. С. Ветошкина, С. В. Лыюров

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

Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}O$) биогенных карбонатов широко используют для восстановления палеообстановок их обитания, в первую очередь температуры морской воды. Работа посвящена исследованию изотопного состава карбонатного кислорода в рострах келловейских-кимериджских белемнитов из относительно мелководных морских отложений (р. Унжа, г. Макарьев, Костромская обл. РФ). Здесь выходят на поверхность отложения среднего (верхний келловей) – верхнего (оксфорд – нижний кимеридж) отделов юрской системы. Наши результаты служат дополнением к данным других авторов [1, 8], ранее полученным по юрским отложениям в бассейне р. Волги.

Величины $\delta^{18}O$ в белемнитах выше, чем во вмещающей породе. Диапазон изменения показателей $\delta^{18}O_{карб}$ белемнитов от –3.5 до 3.4 ‰ (V-PDB). Величины $^{18}O_{карб}$ пород варьируют от –5.0 до 1.9 ‰. Небольшие различия между значениями $\delta^{18}O$ белемнитов и вмещающих пород можно рассматривать как следствие изменения природных обстановок в воде и осадке. Разница показателей $\delta^{18}O$, установленных в аммонитах, белемнитах и фораминиферах [2] из этого разреза связана с палеофациальными особенностями и/или изменениями в метаболической деятельности организмов.

Кривая вариаций изотопного состава кислорода карбонатов разделяется на три части. Наблюдается позитивный тренд изменения величин $\delta^{18}O$ от основания разреза (келловей) почти до предполагаемой границы нижнего и среднего оксфорда. Кроме того, кривая включает переходные относительно высокие величины $\delta^{18}O$ во время среднего оксфорда, после которых в позднем оксфорде изотопный состав кислорода снижается. Это негативное изменение величин $\delta^{18}O$ зарегистрировано до кровли исследованного разреза.

Различные механизмы могут влиять на изменение величин $\delta^{18}O$. Если полученные нами новые данные $\delta^{18}O$ главным образом связывать с изменениями климата, то можно предположить понижение температур во время позднего келловея—раннего оксфорда. Полагая, что белемниты и фораминиферы сформировали свою карбонатную раковину в изотопном равновесии с окружающей морской средой, расчетные изотопно-кислородные палеотемпературы формирования кальцита [3] для этого интервала сопоставимы с другими исследованиями изотопного состава кислорода белемнитов [4], которые указывают на понижение температуры, начинающееся в позднем келловее. М. А. Рогов и Д. Н. Киселев [5] продемонстрировали, что положительное изменение величин $\delta^{18}O$, интерпретируемое как резкое падение температур в келловее-оксфорде [4; 6], сопровождалось увеличением количества арктических аммонитов на Русской платформе. Та же самая тенденция известна и в Западной Европе, прослежена от Русской платформы до Польши и Великобритании [5].

Изотопно-кислородные палеотемпературы, рассчитанные по аммонитам и бентосным фораминиферам [2] немного выше, чем по белемнитам, что, возможно, связано с большей миграционной подвижностью юрских белемнитов, которые рассматривают как нектоно-бентосные цефаллоподы, способные плавать в водах с более широким диапазоном температур [7] и, возможно, солености.

В следующей (верхней) части разреза, соответствующей кровле нижнего (?) и среднему оксфорду, зарегистрированы слишком высокие значения $\delta^{18}O$, а значит, «нереально» низкие расчетные изотопно-кислородные палеотемпературы достигающие 1–2 °С согласно уравнению равновесия по кальциту. Исследования показали присутствие краткосрочных «теплых» периодов в пределах этого в целом относительно холодного периода. Похолодание весьма вероятно, но, сомнительной является абсолютная величина температур. Как видно, достоверные вычисления значений палеотемператур с использованием величины $\delta^{18}O$ морской воды для юры проблематично, поскольку в большинстве случаев параметры изотопного состава вод древних водоемов оставались неизвестными. Как предложено в работе [8], возможно, произошли региональные или

глобальные изменения $\delta^{18}O$ морской воды. Скорее всего, такие высокие величины $\delta^{18}O$ могли быть показателем увеличения солености в результате уменьшения поступления поверхностных вод и атмосферных осадков в бассейн.

Величины $\delta^{18}O$ белемнитов из верхней (J_3ox_2–km_1) части разреза, постепенно становятся все более отрицательными, что согласуется с многочисленными другими исследованиями изотопного состава позднеюрских белемнитов [7 и др.]. Если изменение соотношения изотопов кислорода интерпретировать как отражение изменения температуры воды, в которой обитали белемниты, то можно зафиксировать подъём температуры в позднем оксфорде с дальнейшим её повышением в течение кимериджского века. Хотя отмечается [8], что эти данные плохо коррелируются с изменениями комплексов аммонитов, в которых преобладают то бореальные, то суббореальные и даже субтетические таксоны. В. А. Захаровым с коллегами [9] проанализирован изотопный состав кислорода белемнитов из кимериджа Приполярного Урала. Низкие величины $\delta^{18}O$ они объясняют пресноводным влиянием (что увеличивает расчетные температуры). Таким образом, в макарьевском разрезе нами зарегистрированы два основных тренда, которые находятся в согласии с предложенной общей тенденцией глобального повышения величин $d^{18}O$ в келловее – оксфорде и понижения в кимеридже. Очевидно, оксфорд – перестроечный этап в геологической истории исследуемой территории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума УрО РАН 12-П-5-1011 и фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-5-1027).

Литература

1. *Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M., Zakharov V.* Йvolution de la palйotempйrature de eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supйrieur. Comptes Rendus de l'Acadйmie des Sciences Sйrie. 1998. II. V. 326. P. 239–246.

2. *Ветошкина О. С., Лыюров С. В., Бушнев Д. А.* Изотопный состав углерода и кислорода юрских фораминифер в бассейне р. Унжи. Доклады Академии наук, 2014. Т. 454. № 1. С. 73–76.

3. *Anderson T. F., Arthur M. A.* Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and environmental problems. In: Arthur M. A., Anderson T. F., Kaplan I. R., Veizer J., Land L. S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course, 1983. V. 10, pp. 1–151.

4. *Барсков И. С., Кияшко С. И.* Изменения термического режима юрского морского бассейна Восточно-Европейской платформы на рубеже келловей/оксфорд по данным анализа стабильных изотопов в рострах белемнитов. Доклады АН, 2000. Т. 372, № 4. С. 507–509.

5. *Rogov M. A., Kiselev D. N.* Signature of the climatic changes in the ammonite and spore-pollen assemblades and their comparison with paleotemperature data from Late Callovian till Early Oxfordian // Mesosoic paleoceanography in response to paleogeography and paleoclimatic forcings. Paris, 2003. Abstract volume. P. 39.

6. D*romart G., Garcia J. P., Picard S., Atrops F., Lecuyer C., Sheppard S. M. F.* Ice age at the Middle–Late Jurassic transition? Earth and Planetary Science Letters. 2003. V. 213. P. 205–220.

7. *Dera G., Brigaud B., Monna F., Laffont R., Pucéat E., Deconinck J.-F., Pellenard P., Joachimski M. M., Durlet Ch.* Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. Geology, 2011. V. 39. № 3. P. 215–218.

8. *Price G. D., Rogov M. A.* An isotopic appraisal of the Late Jurassic greenhouse phase in the Russian Platform // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2009, V. 273. P. 41–49.

9. *Захаров В. А., Боден Ф., Дзюба О. С., Дю В., Зверев К. В., Ренард М.* Изотопные и палеоэкологические свидетельства высоких палеотемператур в кимеридже Приполярного Урала // Геология и геофизика, 2005. Т. 46, № 1. С. 3–20.

Особенности проявления изомерии, хиральности, четности и упаковки молекул в кристаллической структуре природных органических веществ

Е. Н. Котельникова
СПбГУ, Санкт-Петербург; *kotelnikova.45@mail.ru*

Обсуждается, в какой мере такие важнейшие явления стереохимии и органической кристаллохимии, как изомерия (конфигурация), хиральность (диссимметрия), четность (симметрия) молекулы и упаковка молекул (обычная и сверхпериодическая) находят отражение в молекулярном строении **природных** органических веществ. Интерес к этой теме обусловлен тем, что в случае природных органических объектов, в отличие от синтетических, распространение и проявление этих явлений носит избирательный характер (таблица).

Рассматриваются и обсуждаются возможные причины избирательного проявленияряда стереохимических и кристаллохимических признаков у природных органических веществ.

Изомерия. Известно, что в лабораторных условиях могут быть получены любые изомеры какого-либо органического вещества путем подбора различных условий кристаллизации, зачастую весьма специфических. Многие из задаваемых условий (например, некоторые катализаторы) в природных условиях не реализуются в принципе. Как правило,природным органическим объектам – алифатическим и ароматическим углеводородам, а также их производным (карбоновым кислотам, оксикислотам,аминокислотам, углеводами др.) – присущи относительно стабильные (устойчивые) изомеры и конформеры.

Энантиомерия. Наличие хиральных центров в молекуле (реже хиральных осей и плоскостей) может приводить к левым и правым энантиомерам, относительные количества которых варьируют в разных живых организмах растительного и животного происхождения. Со временем соотношение левых и правых энантиомеров в фоссилизированных остатках организмов может меняться. Это обстоятельство стало использоваться в последнее время для датирования ископаемого органического вещества. Например, известно, что живые формы аминокислот представлены L-энантиомерами. В геологическом масштабе времени L-аминокислотыпостепенно преобразуются в D-аминокислоты вплоть до достижения эквимолярного (рацемического) соотношения энантиомеров. Объектами для определения возраста служат ископаемые раковины моллюсков, кости и другие окаменелости.

Четность. Относительные количества гомологов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле будут разными в зависимости от происхождения природной композиции. Преимущественное преобладание одних гомологов над другими зависит от симметрии молекулы и геометрии межмолекулярной связи между соседними молекулами. Например, геометрия водородных связей у димерных молекул четных одноосновных карбоновых (жирных) кислот оказывается более «совершенной» в сравнении с таковой у нечетных молекул. Отсюда – существенное преобладание в природе четных жирных кислот. Этим объясняются не только химические, но и исторически сложившиеся названия четных гомологов кислот(пальмитиновая, стеариновая и т. д.), в отличие от исключительно химических названий нечетных гомологов кислот (пентадекановая, нонадекановая и т. д.). Известно, что в результате реакции декарбоксилирования четных жирных кислот образуются алканы (парафины) с нечетным числом атомов углерода в молекуле. В том

Явления стереохимии и кристаллохимии	Органические вещества	
	Синтетические	Природные
Изомерия	*Неограниченное* разнообразие изомеров: *любые* из числа возможных	*Ограниченное* разнообразие изомеров: *некоторые* из числа возможных
Энантиомерия	*Любые* соотношения левых и правых энантиомеров в молекулярном кристалле	*Избирательные* соотношения левых и правых энантиомеров в молекулярном кристалле
Четность	*Любые* соотношения молекул с четным и нечетным числом атомов углерода	*Избирательные* соотношения молекул с четным и нечетным числом атомов углерода
Упаковка молекул	*Неограниченное* разнообразие элементарных ячеек: *любые* из числа возможных обычных и сверхпериодических	*Ограниченное* разнообразие элементарных ячеек: *некоторые* из числа возможных обычных и сверхпериодических

числе по этой причине в природных парафиновых композициях (прежде всего растительного происхождения) обычно преобладают нечетные гомологи. В то же время в результатекрекинга сравнительно длинноцепочечные нечетные молекулы могут быть «разбиты» на части – на сравнительно коротокоцепочечные четные и нечетные молекулы. Относительное количество четных и нечетных молекул (так называемый коэффициент Ч/НЧ) может служить показателем возраста битумов, в том числе нефтей, нефтяных восков и др.

Упаковка молекул. В кристаллической структуре органического вещества обычно реализуется максимально возможная плотная упаковка молекул. В случае органических веществ фактор плотности упаковки молекул становится более значимым, чем симметрия кристаллической структуры. По этой причине в природе, как правило, реализуются сравнительно низкосимметричные (триклинные, моноклинные, ромбические) упаковки. Во многих случаях максимально возможная плотность упаковки молекул достигается их укладкой в так называемой сверхпериодической ячейке. Это явление присуще многим композициям парафинов, жирных кислот, твердым растворам энантиомеров яблочной кислоты и др.

Изменения молекулярной структуры ископаемых смол при термическом воздействии по данным ИК-спектроскопии

О. В. Мартиросян
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *olgakovaleva1977@mail.ru*

Широкий спектр видов ископаемых смол часто объясняется различиями в вещественном составе исходных живиц, из которых они произошли и в незначительной мере изменениями, которые испытывает захороненное органическое вещество в течение геологического времени под действием температуры и давления [1, 3].

Вместе с тем термическое воздействие на ископаемые смолы оставалось без должного внимания. Нагревание ископаемых смол (в основном сукцинита) велось в ювелирных целях для облагораживания их внешнего вида. Только в последние годы появились результаты единичных экспериментов по изучению влияния температуры (100 °С, в течение месяца) на структуру ископаемых смол (однако только одной разновидности – сукцинита). Регистрировали изменение цвета, а также изучали с помощью ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Результаты исследований показали, что деградация сукцинита проявилась только в изменении цвета всех образцов, которые становились более темными, при этом по данным ИК-спектроскопии и электронной микроскопии их молекулярная структура не изменилась в сравнении с исходными образцами. Таким образом, разрушалась только поверхностная часть образцов, происходило образование корочки окисления [4, 5].

Экспериментальные исследования влияния термического воздействия на структурные изменения ископаемых смол различного генезиса в широком температурном интервале не проводились.

Нами были проведены лабораторные эксперименты по нагреванию ископаемых смол различного генезиса – геданита, гедано-сукцинта, сукцинита, румэнита, ретинита с целью исследования структурных изменений происходящих в них при различных температурах (105, 270, 300, 450 °С) методом ИК-спектроскопии.

Установлено, что гретые при 105 и 300 °С в течение трех часов геданиты по своим спектроскопическим характеристикам и данным рентгеновской дифракции не стали похожи на гедано-сукцинитыы. Это можно объяснить восстановительными условиями фоссилизации смолистого вещества, в результате которых образовался геданит [3]. Термическое воздействие при 105 °С в течение 3 часов на гедано-сукцинит, способствует внутри и межмолекулярным перестройкам, которые привели к появлению так называемого «балтийского зубца», появляется плечо и увеличивается интенсивность связей С–О эфирных группировок и непредельных связей типа $C=CH_2$. Полученный продукт по спектроскопическим характеристикам стал похож на природный сукцинит.

Воздействие на сукцинит температуры 105 °С в течение трех часов не приводит к изменению характера их ИК-кривых. Тогда как нагревание до 270 °С в течение трех часов приводит к существенному изменению его первоначальной структуры, а именно появлению связей >C=CH в цикле, при одновременном уменьшении содержания экзоциклических связей $C=CH_2$ и связей С–О в эфирах. По спектроскопическим характеристикам полученное вещество становится схоже с румэнитом. Сокращение доли экзоциклических непредельных связей типа $C=CH_2$ в строении макромолекулы румэнита

полученного в эксперименте не может быть приписано процессам окисления, поскольку содержание кислорода в румэните почти всегда ниже, чем в сукцините. На наш взгляд уменьшение числа таких связей обусловлено процессом дегидрогенизации двойных экзоциклических связей с образованием связей >C=CH в цикле. Следовательно, румэнит действительно представляет собой продукт эволюции сукцинита, что подтверждается также идентичностью кривых ДТА этих смол [2], заметно меньшей растворимостью румэнита в органических растворителях, и, наконец, меньшим по сравнению с сукцинитом содержанием янтарной кислоты в продуктах сухой перегонки румэнита.

Гретые румэниты при 105 °С в течение трех часов и 300 °С в течение 30 мин. не обнаруживают сходства ни с одним из известных ИК-спектров ископаемых смол.

Заметим, что продукты нагрева ретинита при 300 °С в течение 30 мин. становятся схожи с гретыми при таких же условиях с геданитами, отличаясь лишь соотношением связей С–О в сложноэфирных группах и карбоновых кислотах, которое у геданитов после прогрева стало схожим как у вязких ископаемых смол (1700<1730), в то время как для ретинитов оно не изменилось. Это косвенно доказывает, что ретинит и геданит несмотря на различное химическое строение относятся к одному семейству ископаемых смол.

Таким образом, нами экспериментально подтверждено, что хрупкие смолы типа геданита (равно как и другие хрупкие смолы, к примеру, ретинит), не прошедшие определенную стадию своего развития в аэробных условиях, попав в условия воздействия высоких давлений и температур, изменялись, но природа этих изменений была иной и они не могли преобразоваться в вязкие смолы типа гедано-сукцинита и тем более в сукцинит. При этом ископаемая смола, прошедшая продолжительную стадию своего развития в аэробных условиях может подвергаться такой структурной перестройке, которая при повышении температуры приводит достаточно окисленные смолы, такие как гедано-сукцинит к трансформации в сукцинит, а последнего – в румэнит. Все изложенное, убедительно показывает, что переходный ряд гедано-сукцинит–сукцинит–румэнит возможен, и он обусловлен термическими процессами.

Работа поддержана программами исследований РАН №№ 12-Т-5-1022, 12-П-5-1011.

Литература

1. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы Северной Евразии: автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук: 25.00.01 / М.А. Богдасаров; Белорус. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-т. Минск, 2009. 46 с.

2. Богдасаров М. А. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Евразии. Статья 1. Инфракрасная спектрометрия, дифференциальный термический анализ / М. А. Богдасаров, Д. А Бушнев, Е. А. Голубев, О. В. Ковалева (Мартиросян), С. Н. Шанина // Изв. вузов. Геология и разведка. 2008 а. № 4. С. 23–30.

3. *Савкевич С. С.* Янтарь / С. С. Савкевич. Л.: Недра, 1970. 190 с.

4. *Jensen P.* Tшrt arkжologisk rav pe Nationalmuseet — registrering, konservering, udstilling, magasinering, Organic materials conservation section, Department of Conservation / P. Jensen, J. B. Jensen. National Museum of Denmark, March 2000.

5. *Shashoua Y.* Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections / Y. Shashoua // Report for Department of Conservation The National Museum of Denmark. 2002. 40 p.

Влияние микробных популяций на минеральные ассоциации пластов терригенных нефтегазоносных комплексов

Э. М. Юлбарисов, И. М. Юлбарисов

ООО «Нефтегазмашсервис», Уфа; *ngmsufa@mail.ru*

Известно, что микроорганизмы являются продуцентами разнообразных соединений (ферментов, органических и неорганических кислот, фенолов, хелатообразователей и др.), которые могут выделяться в окружающую среду и изменять ее.

Представляет значительный интерес исследование влияния микробных популяций на минеральные ассоциации нефтяных месторождений и возможные механизмы деструктивных составляющих минералов, в т.ч. нефти, которые могут быть использованы для повышения нефтеотдачи пластов. В обзоре представлены результаты исследований последних десятилетий, систематизированные при участии кандидата биологических наук А. Д. Буракаевой.

Биодеградация силикатных и алюмосиликатных минералов микроорганизмами

Согласно исследованиям А. П. Грудева и Л. К. Яхонтовой (1994), бактериальная обработка труднообогатимых бокситов выявила возможность глубокого обескремнивания, обезжелезнения и декарбонатизации, что фактически переводит низкосортные бокситы в высококачественное бокситовое сырье. Такие результаты были получены с использованием культуры Bacillus mucilloginosus, т. е. силикатных бактерий. Терригенные нефтегазоносные комплексы месторождений Волго-Уральсной провинции, почти целиком состоящие из зерен кварца, содержат окисное и закисное железо, сульфаты в виде гипса и ангидрита, карбонаты, сульфиды в виде пирита и т. д. Они чаще всего встречаются в составе цемента в песчаниках, алевролитах и др.

За последние два-три десятилетия накоплен обширный экспериментальный материал по деструктированию силикатных минералов – полевых шпатов, слюд, смектитов, амфиболов, пироксенов и др., осуществленных с помощью микроскопических грибов, водорослей и бактерий. Установлена высокая разлагаемость силикатов в культуральных средах. При этом большинство исследователей рассматривает биодеструкцию силикатов как процесс, совершающийся под воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов – метаболитов и формирующихся кислых или щелочных растворов.

Из органических кислот заметным действием на силикаты обладают щавелевая и лимонная, а из щелочных продуктов – фенолы. Например, фенолы микробного происхождения могут образовать комплекс с кремнием (Н. Н. Ляликова, 1974). З. А. Авакян с соавт. (1985) исследовали механизм микробиологической деградации кварца и показали, что одним из возможных путей разрушения силикатных минералов является изучение находящихся в водных растворах соединений кремния, вынесенного из кристаллической структуры минерала.

Однако, уже согласно сводной работы М. П. Сильвермана с соавт. (1964) видно, что имеющиеся экспериментальные работы по биовыщелачиванию силикатов практически не сопоставимы друг с другом по своим результатам, так как обычно проведены на весьма слабо изученных минералах (нередко на обломках горных пород) с различными микроорганизмами в растворах и в несопоставимых условиях опытов. Обращает на себя внимание отсутствие работ, выполненных на детально исследованном и достаточно систематизированном минералогическом материале.

Согласно последним данным, способностью деструктировать силикатные минералы и выщелачивать элементы, составляющие их кристаллические решетки, обладают автотрофные и гетеротрофные микроорганизмы: водоросли и мицелиальные грибы, дрожжи, некоторые гетеротрофные бактерии, нитрифицирующие и тионовые бактерии. Характер взаимодействия различных метаболитов с минералами определяется по одним данным 2 реакциями – ацидолиза и комплексообразования (Г. И. Каравайко с соавт., 1972; Г. И. Каравайко, 1984).

1. Ацидолиз – это процесс извлечения элементов из силикатных пород и минералов, включающих реакцию с протоном. Донорами протонов являются минеральные и органические кислоты микробного синтеза. Элементы из кристаллических решеток при ацидолизе переходят в раствор в виде ионов:

$$(\text{минерал})^{-}M^{+}+H^{+}R^{-}\rightarrow H^{+}\,(\text{минерал})^{-}+M^{+}R^{-},$$

где M^{+} — положительно заряженные ионы металлов; $R^{-}=N\,O_3^{-}$, R_1CCO^{-}, HC, S.

2. Комплексообразование. Деградация силикатных минералов происходит благодаря образованию комплексов или хелатов при взаимодействии органических соединений микробного синтеза с катионами, входящими в состав минералов:

$$(\text{минерал})^{-}M^{+}+H^{+}L^{-}\rightarrow H^{+}\,(\text{минерал})^{-}+LM$$

$$H^{+}L^{-}+M\rightarrow L_2M+H^{+},$$

где L — органические лиганды.

Активными хелатообразователями являются ди- и трикарбоновые кислоты, гидрокси- и кетокислоты, ароматические кислоты, аминокислоты, многоатомные спирты и др.

Растворение кремнезема в воде представляет собой одновременно гидратацию и деполимеризацию:

процесс можно выразить суммарной реакцией:

$$(SiO_2)+2H_2O\rightarrow nSi(OH)_n$$

Механизм разрыва силоксанной связи Si-O-Si во влажной среде трактуют как нуклеофильную коррозию анионами OH^{-}. Процесс разрушения силоксанной связи бактериями косвенный и обусловлен действием таких метаболитов, как полисахариды, липиды, фосфолипиды, органические кислоты. Он не связан с энергетическим обменом бактерий.

По другим данным (Л. К. Яхонтова с соавт., 1983, 1986), считается, что процесс разрушения кварца и других силикатов обеспечивается жизнедеятельностью специфических силикатных бактерий.

Проведенная экспериментальная работа по биодеструктированию кварца и некоторых силикатов с помощью культуры Bac. mucilaginosus или силикатных бактерий, называемых также слизистыми бациллами (Л. К. Яхонтова с соавт., 1983), была направлена на выяснение связей кристаллохимической конституции минералов с процессом биодеструктирования. Данная задача в первую очередь была продиктована практикой биообогащения бокситов, минеральный состав которых характеризуется не только переменностью в содержании силикатных

фаз, но и различной конституцией их отдельных представителей (упорядоченность каолинита – главного минерала в трудно обогатимых бокситах, изоморфизм в составе других слоистых силикатов, их железистость, порядок – беспорядок полевых шпатов, дефекты кварца и пр.). Решался также важнейший технологический вопрос – возможность развития силикатных бактерий, используемых в обогащении на неорганической основе – на силикатной среде с ассимиляцией углерода из атмосферы или из карбонатов, без добавок органического питания или при его минимуме. Через эти эксперименты удалось получить первый систематический материал для теоретических размышлений, для определения путей, по которым могла бы развиваться научная сторона проблемы – теория, описывающая механизм биодеструкции силикатных минералов.

Теоретически ясно, что выветриваемость, или разрушаемость, силиката обусловлена наличием в его структуре уязвимых участков – силикаты и сульфиды в этом отношении требуют одного подхода. Так, все алюмосиликаты (те же полевые шпаты), имея в структуре дефектный тетраэдр $(AlO_4)^{5-}$ с делокализованным электроном и с избыточным электронным потенциалом, являясь по существу донором электронов, выветриваются уже в абиогенных системах интенсивнее своих силикатных аналогов, не имеющих подобного дефекта. И сам процесс выветривания осуществляется в условиях атаки на алюмосиликат агентов – акцепторов электронов, каковым в первую очередь является широко распространенный в природной обстановке ион водорода. Под воздействием водородных ионов происходит протонизация мостикового кислорода в связи Si-O-Al-O с образованием новой связи Si-O-Al-OH, которая и служит началом гидролизации связей алюмосиликата, т.е. его выветривания. С научных позиций этот процесс является процессом своеобразной перекачки избыточных (свободных) зарядов, т.е. электронов, с субстрата одной конституции (полевой шпат) на другой (гидрогель), у которого складываются иные химические связи. Осуществляется необычный процесс «окисления» силиката, скорее, процесс окисления одних и организация других связей. Само по себе это явление кажется непривычным и необъяснимым, так как кремний не меняет своей номинальной четвертой валентности. Но дело в том, что превращение силикатной системы совершатся с полной перестройкой ее электронной структуры. Данное положение параллелизуется с аналогичным изменением органических соединений в их сложнейших окислительно-восстановительных трансформациях, протекающих без перемены валентности углерода, но с изменением ковалентных химических связей и способов «закладки» в них электронов. Кремний и углерод – пример родственных элементов прежде всего в отношении способности в построении соединений с ковалентными связями донорно-акцепторного типа, в которых электроны вступают в общее пользование их донора и акцептора.

Обращают на себя внимание результаты экспериментов по деструктированию силикатных и алюмосиликатных минералов с известными конституционными особенностями, выполненных с помощью силикатных бактерий в одних тех же условиях (Л. К. Яхонтова, 1983). Мерой разрушения минералов было количество выщелаченного кремнезема и наблюдение за ростом и развитием культуры. Органические добавки в опытах не применялись. Продолжительность опытов в основном составила четыре недели. Минералы использовались в навесках в 1 г. в виде тонких порошков. Параллельно ставились холостые опыты. Исходная концентрация бацилл составила 10^5 кл/мл.

Главные результаты оказались следующими:

1). Опал, т. е. структурно неупорядоченный кремнезем, практически не разрушался. Бактерии не развивались также и на жидком стекле.

2). Образцы кварца разрушались пропорционально концентрации в структуре дефект- тетраэдров $(AlO_4)^{5-}$. Наиболее устойчивым был ювелирный кварц с чистыми Si-0-Si связями.

3). В ряду дистен — андалузит — силлиманит наиболее устойчивым, как и предполагалось, оказался дистен, у которого весь алюминий шестикоординационный, а наиболее разрушаемый — силлиманит, у которого в половине тетраэдров вместо кремния содержится алюминий, т. е. имеются дефектные тетраэдры.

4). Для исследованных слоистых силикатов получен следующий ряд уменьшения устойчивости: тальк-монтмориллонит-мусковит-каолинит-глауконит-шамозит (хлорит), полностью соотносящийся с рядом усиления изоморфных замещений, в т. ч. и по линии кремний-алюминий.

5). Первые попытки проверить влияние упорядоченности каолинита на процесс биодеструктирования показали, что порядок-беспорядок в его структуре играет решающую роль в устойчивости силиката.

6). Полевые шпаты группы плагиоклаза полностью подтвердили теоретические предпосылки: интенсивнее разрушаются члены ряда с высокой концентрацией в структуре дефектного тетраэдра $(AlO_4)^{5-}$ (основная ветвь плагиоклазов), а разупорядоченность кислых плагиоклазов, т. е. статистическое распределение алюминиевых тетраэдров в структуре, усиливает биовыщелачивание.

Оценивая полученные результаты, следует еще раз отметить наибольшую легкость бактериального разрушения силикатов, имеющих структурные дефекты с делокализованными электронами (все кар-

касные и многие слоистые алюмосиликаты — нефелин, полевые шпаты, хлориты и др.). То же самое в общем относится и к кварцу, у которого эти дефекты связаны в основном с наличием в структуре тетраэдрических Al^{3+}, Fe^{3+} или Mn^{3+}, хотя концентрация их обычно невысока и весьма переменна, чем объясняется заметная устойчивость этого минерала в абиогенных и биогенных системах.

Дефектные структуры минералов обладают потенциальной возможностью выступать в роли донора электронов и при наличии водных растворов, содержащих акцептор электронов, могут подвергнуться гидролизно-окислительному деструктированию. Бактериальная клетка в этом процессе может получить электроны, расходуемые на восстановление CO_2 или на реакции преобразования различных органических радикалов, т.е. на синтез биомассы, осуществляемый, следовательно, автотрофным или гетеротрофным способом.

Таким образом, еще многое не ясно в вопросах, касающихся характера взаимодействия микроорганизмов с силикатными минералами. Одни авторы сводят процесс биодеструкции силикатов к насильному растворению их метаболитами (слизью) клетки (Г. И. Каравайко с соавт., 1972; Г. И. Каравайко, 1984; З. А. Авакян с соавт., 1985; Н. П. Белканова с соавт., 1985). Другие — считают, что процесс разрушения силикатов обеспечивает жизнедеятельность силикатных бактерий (В. Г. Александров, 1963; Л. К. Яхонтова, 1983, 1986). Относительно роли нитрификаторов в выветривании силикатных минералов по данным Е. В. Лебедевой с соавт. (1978); Ю. Ю. Бугельского с с ават (1982), она сводится к поступлению в поры пород азотной и азотистой кислот, что приводит к разрушению минералов.

В формировании теории биодеструкции минерального субстрата на сегодняшний день наиболее определенными являются положения о роли тионовых микроорганизмов в разрушении и регенерации сульфидов — электропроводящих минералов. Об этом и о роли метанобразующих микроорганизмов в нефтяных месторождениях изложено в [1].

Заключение

Анализ работ по деструктированию силикатов показал, что вопрос о характере взаимодействия микроорганизмов с силикатными минералами остается спорным. Одни авторы сводят процесс биодеструкции силикатов к пассивному растворению их метаболитами клетки, другие же считают процесс разрушения силикатов энергообеспечивающим.

Очень мало данных относительно роли нитрификаторов, метаногенов и других микроорганизмов в деструктировании минералов. К сожалению, приходится констатировать фрагментарность данных исследований, проводимых в основном микробиологами, которые в силу многих причин не в состоянии их выполнять в необходимой связи с минералогическими данными.

Главнейшей биосферной проблемой современной минералогии следует считать установление форм взаимодействия микроорганизмов с минералами геологического комплекса в аспекте их кристаллохимических и электронных структур.

Литература

1. Влияние микробных популяций на минеральные ассоциации терригенных пластов нефтяных месторождений/ Юлбарисов Э.М.//Интервал. 2002. №11. С. 4-12.

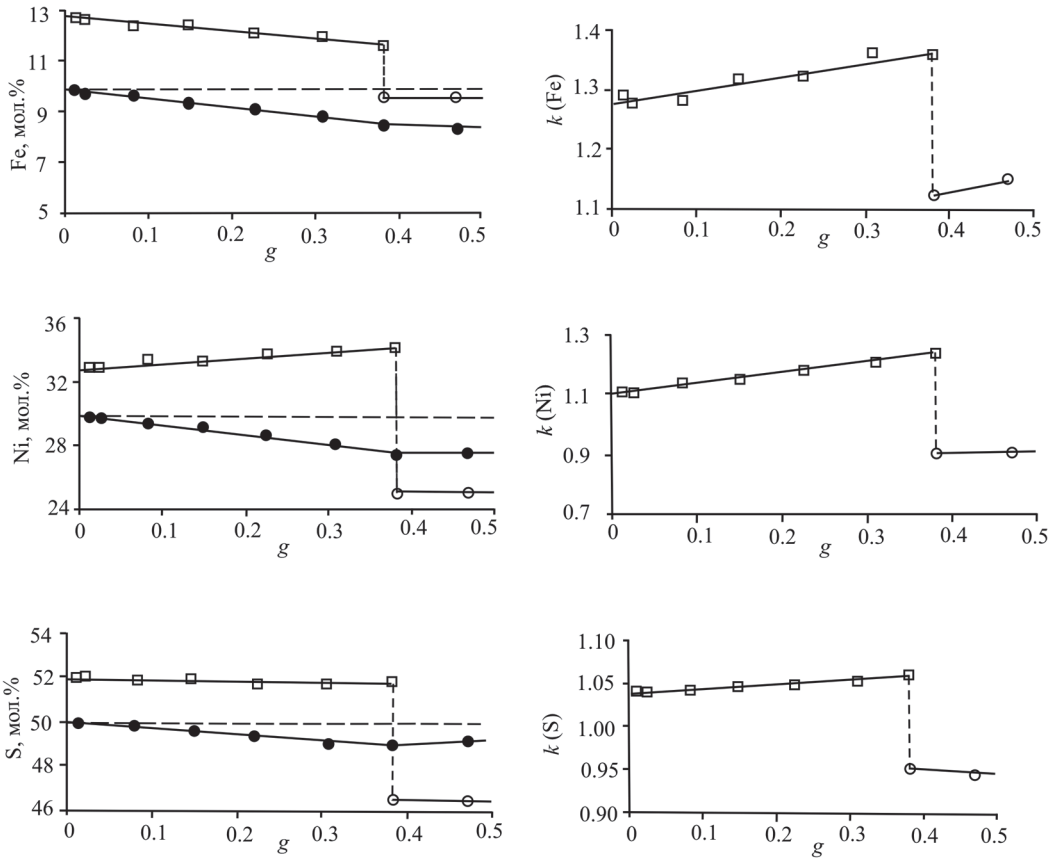
7. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования

Исследование фракционной кристаллизации моносульфидного твердого раствора в системе Cu-Fe-Ni-S

Е. Ф. Синякова[1], В. И. Косяков[2]
[1]ИГМ СО РАН, Новосибирск; *efsin@igm.nsc.ru*
[2]ИНХ СО РАН, Новосибирск; *kosyakov@niic.nsc.ru*

Сульфидные магмы, из которых образовались рудные тела медно-никелевых месторождений типа Норильска и Седбери, обогащены железом и никелем, поэтому на первой стадии фракционной кристаллизации из расплава выделяется моносульфидный твердый раствор $(Fe_xNi_yCu_{1-x-y})S_{1-d}$ (mss). В связи с этим в ряде работ исследовались условия термодинамического равновесия между mss и расплавом L. Экспериментальные данные получали при изучении фазового и химического состава образцов после их длительной выдержки при заданной температуре и последующей закалке. По таким данным в [1] получено аналитическоеописание результатов экспериментов и построена часть фрагмента фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S в области кристаллизации mss.

Для описания условий равновесия фаз mss и L необходимо и достаточно построить поверхность ликвидуса $x^L_{Fe}, x^L_{Ni}, x^L_S)$ в виде зависимости температуры плавления от состава расплава и аналогичные зависимости для коэффициентов распределения трех компонентов между mss и L: $_{,}(x^L_{Fe}, x^L_{Ni}, x^L_S)$, $_{,}(x^L_{Fe}, x^L_{Ni}, x^L_S)$ и $(x^L_{Fe}, x^L_{Ni}, x^L_S)$. По этим зависимостям можно построить поверхность солидуса и определить положение конод в концентрационном тетраэдре. Кроме того необходимо определить положение моновариантных линий на поверхности ликвидуса, отвечающих реакциям с участием расплава, mss и еще одной фазы, поле первичной кристаллизации которой соседствует с полем mss. Эти линии ограничивают область



Распределение компонентов в mss и hz-iss $(Ni,Cu,Fe)_9S_8$ (открытые квадраты и кружки) и в расплаве (закрытые кружки) (слева) и зависимость k (mss/L) и k (hz-iss/L) от g (справа). Горизонтальной штриховой линией показана концентрация компонента в исходном расплаве

кристаллизации mss. Отметим, что если при использовании метода исследовании отожженных образцов перечисленные выше функции определяются достаточно просто, то для определения положения моновариантных линий этим методом необходимо исследовать участки поверхности ликвидуса соседних фаз, так как такие линии определяют как пересечение двух четырехмерных поверхностей.

Для получения дополнительных данных об условиях фазовых равновесий mss–L мы провели направленную кристаллизацию 16 образцов расплава в области кристаллизации mss. В отличие от традиционного подхода в одном эксперименте получается серия согласованных экспериментальных данных вдоль пути кристаллизации, т. е. траектории движения фигуративной точки по поверхности ликвидуса и определяется граница выделения mss. Для примера приведем результаты направленной кристаллизации образца состава (мол. %): Fe = 10.0, Ni = 30.0, Cu = 10.0, S = 50.0 по методике работы [2]. Закристаллизованный цилиндрический слиток разрезали на фрагменты, которые исследовали методами микроскопического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Некоторые фрагменты изучали также методом ДТА.

На рисунке показано распределение Fe, Ni и S в слитке и в расплаве и зависимость коэффициентов распределения этих компонентов в зависимости от доли закристаллизовавшегося расплава *g*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00099-а и программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН № 2.

Литература

1. *Fleet M. E., Pan Y.* Fractional crystallization of anhydrous sulfide liquid in the system Fe-Ni-Cu-S, with application to magmatic sulfide deposits // Geocim. Cosmochim. Acta, 1994. V.58, № 16. P. 3369–3377.

2. *Косяков В. И., Синякова Е. Ф.* Направленная кристаллизация железо-никелевых сульфидных расплавов в области образования моносульфидного твердого раствора // Геохимия, 2005. № 4. С. 415–428.

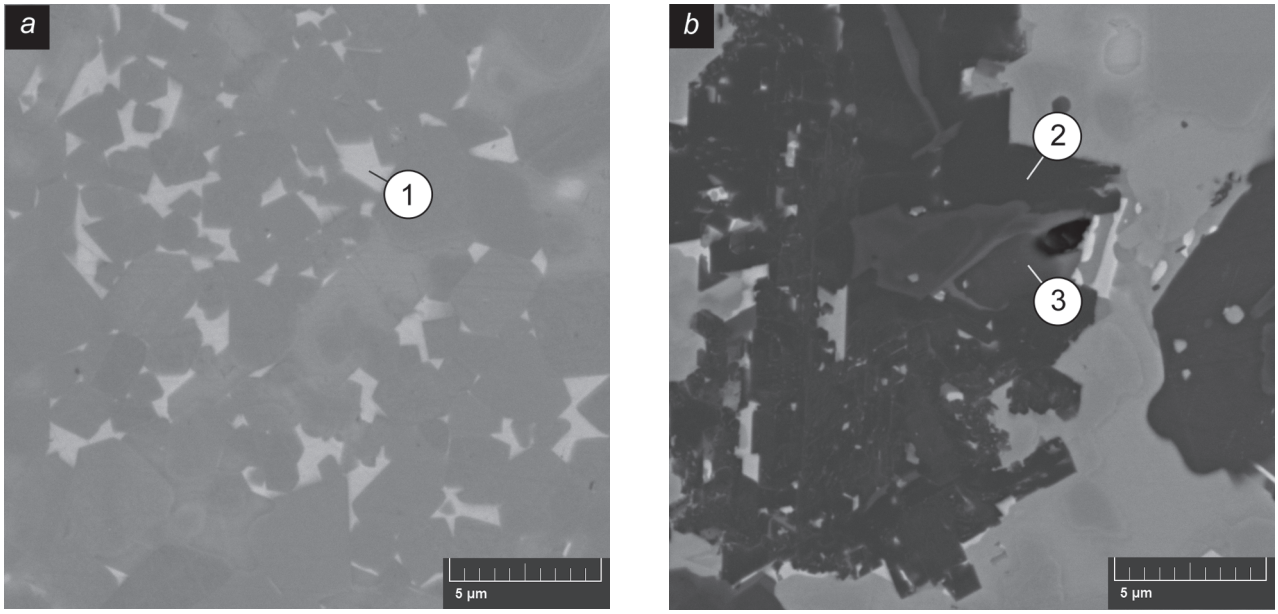
Генезис и роль минорных фаз в карбидной керамике на основе продуктов карботермической переработки лейкоксенового концентрата

П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *grass-ve@chemi.komisc.ru*

Создание новых материалов с повышенным эксплуатационным ресурсом, способных длительное время противостоять интенсивному действию одновременно нескольких разрушающих факторов является одним из приоритетных направлений развития в таких областях техники как авиация, энергетика, транспорт, ракетно-космическая отрасль. В этих областях ощутимый прорыв может быть обеспечен преимущественно за счёт ужесточения условий эксплуатации узлов и агрегатов технических систем, что, как правило, предполагает комбинированное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Одними из наиболее перспективных материалов для таких жёстких условий эксплуатации являются карбидные керамические композиты на основе Ti_3SiC_2, проявляющего микропластичность при повышенных температурах, и TiC, характеризующегося высокой твёрдостью.

Традиционно синтез композитов Ti_3SiC_2–TiC основан на применении реакционных смесей простых веществ и бинарных соединений системы Ti–Si–C. При этом известные методы получения таких материалов (печной синтез, горячее прессование, СВС, механосинтез и т. п.) характеризуются малой производительностью и высокой стоимостью получаемого продукта, либо не обеспечивают достижение требуемого уровня характеристик. В связи с этим сохраняет актуальность поиск альтернативных решений, которые предполагают использование оксидного минерального сырья, например, лейкоксена. Ранее нами была показана возможность использования лейкоксенового концентрата (ЛК) Ярегского месторождения для получения плотных карбидных композитов Ti_3SiC_2–TiC по двухстадийной схеме, включающей вакуумное карботермическое восстановление ЛК при температурах 1350–1500 °С и последующее горячее прессование продуктов при температуре 1450–1640 °С [1]. Синтезированные композиты имеют достаточно высокие прочностные характеристики, сопоставимые со свойствами аналогичных материалов, полученных из химически чистых реагентов. Однако для продвижения разработки в сферу практического использования необходим ряд дополнительных исследований, направленных на решение вопроса о допустимости применения сырья относительно невысокой степени очистки. В частности, представляется важным выяснение роли минорных компонентов ЛК в процессах формирования микроструктуры и упрочнения керамического материала.



Минорные фазы керамического композита TiC–Ti_3SiC_2 на основе продуктов карботермической переработки ЛК: 1 – $TiFeSi_2$; 2 – SiC; 3 – Al_2O_3.

Основными минорными компонентами ЛК являются оксиды железа и алюминия, входящие преимущественно в состав титаножелезистых и алюмосиликатных минералов. Суммарное содержание этих оксидов в ЛК достигает 8–10 масс.%. В ходе вакуумной карботермической обработки железо восстанавливается до металла, образуя расплав, способный растворить значительные количества кремния и титана. При остывании этого расплава формируется относительно легкоплавкая интерметаллидная фаза близкая по составу к зангбоиту ($TiFeSi_2$) с несколько повышенным содержанием титана. На стадии горячего прессования продуктов карботермического восстановления ЛК данная фаза способствует уплотнению материала за счет реализации спекания по жидкофазному механизму. Алюмосиликаты, входящие в состав ЛК, при карботермическом восстановлении преимущественно трансформируется в парагенетическую ассоциацию SiC и Al_2O_3, которая, наряду с TiC, играет роль армирующего элемента в полученном композиционном материале.

Литература

1. *Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э.* Получение керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 из продуктов карботермической переработки лейкоксена // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. С. 504–506.

Силицирование углеродсодержащих материалов в газовой атмосфере SiO

Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин
ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *istomina-ei@chemi.komisc.ru*

Химический состав газовой атмосферы играет важную роль в процессах формирования минералов. Известно, что при температурах более 1250 °C на поверхности углеродсодержащих материалов, находящихся в контакте с газообразным SiO, образуются силицидные фазы Ti_3SiC_2, $Ti_5Si_3C_x$, $TiSi_2$ и SiC [1, 2]. Количественное соотношение между кремнийсодержащими фазами в продуктах регулируется условиями силицирования, в частности, парциальными давлениями SiO и CO. Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций, протекание которых возможно при контакте SiO с карбидами титана различной стехиометрии, а также углеродом, показал, что взаимодействие может протекать по одному из трёх направлений: 1) окисление углерода до CO; 2) окисление углерода до CO_2; 3) окисление титана до оксидов. Во всех случаях SiO является окислителем. Кремний из состояния Si^{+2} восстанавливается до Si^0, образуя в зависимости от химического состава окружающих его фаз либо карбид кремния, либо силициды титана, либо сохраняется в элементном виде. Из всех рассмотренных слу-

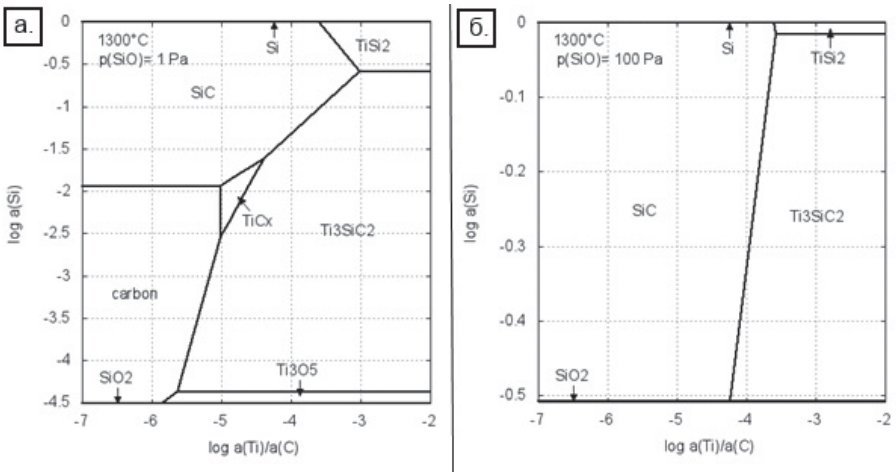


Рис. 1. Диаграммы фазовых равновесий системы Ti-Si-C-O

чаев окисление атомов углерода с образованием CO является основным химическим процессом. Анализ полученных данных позволяет заключить, что наиболее предпочтительными с термодинамической точки зрения являются процессы силицирования парами SiO свободного углерода с образованием SiC и стехиометрического карбида титана с образованием Ti_3SiC_2 по реакциям:

$2C + SiO = SiC + CO$;

$3TiC + SiO = Ti_3SiC_2 + CO$.

Для системы Ti-Si-C-O нами были рассчитаны области устойчивости конденсированных фаз и построены диаграммы фазовых равновесий при фиксированных температурах и давлениях SiO (рис.1). Согласно полученным данным, наиболее устойчивыми по отношению к SiO являются фазы Ti_3SiC_2, SiC и $TiSi_2$, которые имеют обширные домены стабильности даже при высоких давлениях паров SiO (p(SiO) = 100 Pa). Карбид титана TiC_x и углерод могут проявлять устойчивость только при достаточно низких парциальных давлениях SiO и в очень ограниченном диапазоне активностей компонентов. В остальных случаях неизбежно будет происходить их силицирование.

Экспериментальное моделирование процессов силицирования углеродсодержащих материалов в газовой атмосфере SiO проводили в реакторах двух типов, реализующих различные режимы течения газов над образцом. Для обеспечения максимально высокого содержания SiO в газовой фазе использовали проточный реактор идеального вытеснения (рис. 2). Для создания газовой среды с более низким содержанием SiO применялась схема каскадного подключения проточных реакторов идеального смешения (рис. 3), которая обеспечивала пониженное парциальное давление SiO в реакторе за счёт уменьшения пропускной способности соединительных каналов. Полученные экспериментальные данные подтверждают термодинамические расчёты и указывают на преимущественное формирование

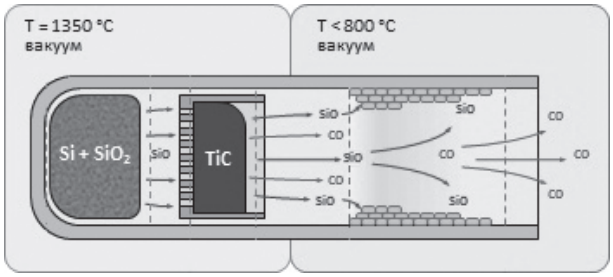


Рис. 2. Схема проточного реактора идеального вытеснения

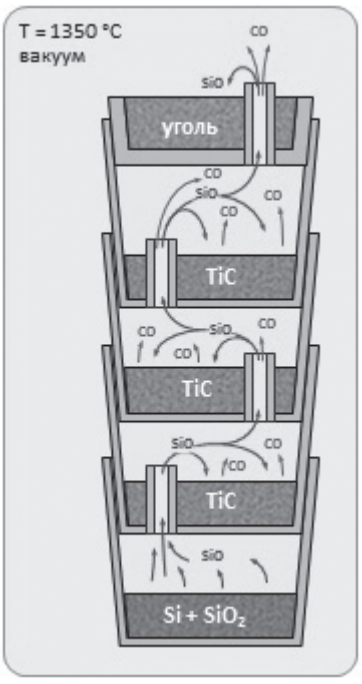


Рис. 3. Схема каскада проточных реакторов идеального смешения

Ti_3SiC_2 и SiC на поверхности углеродсодержащих материалов при температурах более 1250 °C; при этом состав и микроструктура продуктов силицирования существенно зависят от газовых режимов.

Литература

1. *Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В.* Силицирование карбидов титана парами SiO // Журнал неорганической химии, 2012. Т. 57. № 8. С. 1134–1139.

2. *Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В.* Получение биоморфного карбида кремния // Неорганические материалы, 2013. Т. 49, № 10. С. 1060–1064.

Фторсодержащие флюиды, относящиеся к системам I и II типа при 700–800 °С и *P*=2 кбар по данным синтетических флюидных включений

З. А. Котельникова[1], А. Р. Котельников[2]

[1]ИГЕМ РАН, Москва; *kotelnik@igem.ru*
[2]ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл.; *kotelnik@iem.ac.ru*

Фазовые соотношения при высоких *PT*-параметрах во флюидах, содержащих фторид-ион, особенно важны при исследованиях образования ультращелочных и щелочных горных пород. Повышенный потенциал фтора отмечается на месторождениях многих полезных ископаемых. При изучении особенностей фторсодержащих флюидов методом синтетических флюидных включений ранее были описаны визуальные наблюдения расслоения жидкости в присутствии пара во включениях, захваченных в верхней гетерогенной области. Важно отметить, что явления расслоения насыщенной и ненасыщенной жидкости в присутствии пара при проведении термометрии были описаны и в природных включениях: в двухфазных включениях в морионе из пегматитов Волыни и многофазных – в минералах редкометалльных скарново-рудных месторождений Северного Кавказа. Явления расслоения нашли свое объяснение в рамках строения диаграмм состояния водно-солевых систем второго (P–Q) типа, осложненных областью расслоения. Также оказалось, что при повышенных температурах и давлениях силикатная фаза (кварц и альбит) начинает взаимодействовать с флюидом. Необходимо отметить, что расслоение жидкости происходило во включениях, захваченных в гетерогенных условиях. Это означало, что явления флюидной несмесимости могут иметь многостадийный характер: вслед за гетерогенизацией флюида при *PT*-условиях отделения его от магмы следовали явления жидкостной несмесимости в обособившейся несмесимой флюидной фазе при более низких температурах и давлениях, отвечающих гидротермальным процессам. В силу того, что гетерогенизация является одним из наиболее эффективных механизмов разделения различных компонентов, в том числе и рудных, следовало продолжить экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в фторсодержащих системах с целью выяснения их характера, условий установления таких равновесий и существования взаимозависимости различных этапов гетерогенизации. Для этого необходимо было расширить область температур и давлений проведения экспериментальных исследований. Кроме того важно рассмотреть гетерогенные флюидные равновесия в случае, когда водные растворы фторида имеют фазовую диаграмму другого (первого) типа. В этом плане перспективным представляется изучение KF-содержащих флюидов. Калий является вторым по распространенности после натрия элементом в растворах природных флюидных включений, а в некоторых случаях он доминирует. Растворы KF имеют фазовую диаграмму первого типа.

Были поставлены опыты по залечиванию трещин в кварце в 0.5 М растворах NaF (2.1 мас. %) и KF (2.9 мас. %), при давлении 2 кбар и температурах 700 и 750 °С.

Изучение включений, синтезированных в присутствии NaF раствора показало:

1) При температурах выше 700°С происходит преимущественно гетерогенный захват включений. Совокупность проведенных наблюдений позволяет предположить существование в верхней гетерогенной области грубодисперсных эмульсий.

2) В интервале 206–389 °С имеет место расслоение жидкости в присутствии пара и в равновесии участвуют три некристаллические (флюидные) фазы.

3) Дополнительное присутствие во флюдообразующей смеси NaCl не сказывается существенно на фазовом состоянии фторсодержащего флюида при исследуемых параметрах.

4). Во включениях, синтезированных при условиях верхней гетерогенной области имеют место сложные процессы несмесимости.

Изучение включений, синтезированных в присутствии KF раствора показало:

1) При Т=700 °С флюид находился в гомогенном состоянии. Состав включений отвечает загруженному в ампулу содержанию KF в растворе; химическое взаимодействие силикат+флюид отсутствует.

2) При T=750 °C двухфазных включений в образце встречены разности, содержащие при комнатной температуре стеклоподобную фазу, не замерзающую при охлаждении. Флюид стал неинертен по отношению к силикатам.

Таким образом, химическая активность F-содержащего флюида относительно силиката (в данном случае – кварца) изменяется при изменении температуры, в результате возникает силикатно-водно-солевая фаза, имеющая во включениях стеклообразный вид, и малорастворимые фторсиликатные минералы типа гиератита или малладрита. Так как в системах H_2O-NaF (KF)-SiO_2 фтор и щелочь присутствуют в эквивалентных количествах, при образовании одной молекулы, например, гиератита K_2SiF_6 появляется в избытке четыре молекулы NaOH, т. е. система становится щелочной. Взаимодействуя с кварцем, щелочь приводит к появлению различных силикатов натрия (в присутствии воды – гидросиликатов).

Эволюция структуры K-замещенного натролита под давлением: инверсия внекаркасных позиций при сверхгидратации

Ю. В. Сереткин[1], В. В. Бакакин[2]
[1]ИГМ СО РАН, Новосибирск; *yuvs@igm.nsc.ru*
[2]ИНХ СО РАН, Новосибирск; *bakakin@niic.nsc.ru*

Цеолит натролит $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ при сжатии его в водосодержащей среде испытывает структурное превращение, обусловленное эффектом сверхгидратации [1]. Поведение же его катионзамещенных форм при высоком давлении малоизучено.

K-замещенный натролит $K_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot(H_2O)_n$ изучен методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при нормальных условиях (н.у., в капилляре для уменьшения влияния внешних условий) и при сжатии в проникающей (смесь метанол:этанол:вода в соотношении 16:3:5) и непроникающей (парафин) средах. В структуре K-натролита при н.у. можно выделить два типа изолированных (островных) водно-катионных ассоциатов (ВКА), которые с учетом позиционной формулы для соединений топологического типа NAT $|C_2R_2A_2|$ $[T_5O_{10}]$ [2] можно представить как: $\{K1^R(Ow1)^C\}$ и $\{K2^R(Ow2)^C(Ow3)^R\}$ (рис. 1, а). Учет их взаимного расположения ограничивает сверху содержание H_2O тремя молекулами на ф. е.

При сжатии в водосодержащей среде параметры э. я. K-натролита в интервале давления 0.0001–1.06 ГПа практически не изменяются (рис. 2). Сохранение метрики обусловлено дополнительной гидратацией цеолита. По данным уточнения структуры, суммарное содержание H_2O при 1.06 GPa составило 2.9 молекулы на ф.е.

При давлении 1.6 и 1.8 ГПа отмечено уширение дифракционных пиков с появлением на них плеч. Наличие плеч у дифракционных пиков ско-

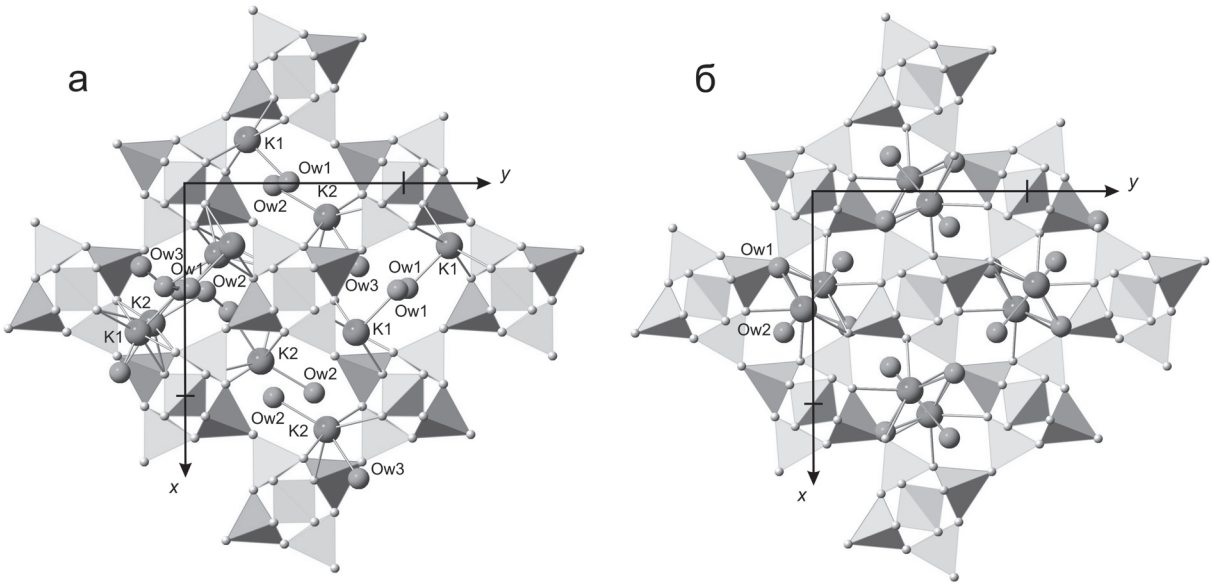


Рис. 1. Структура K-натролита: исходного (а) и фазы высокого давления (б)

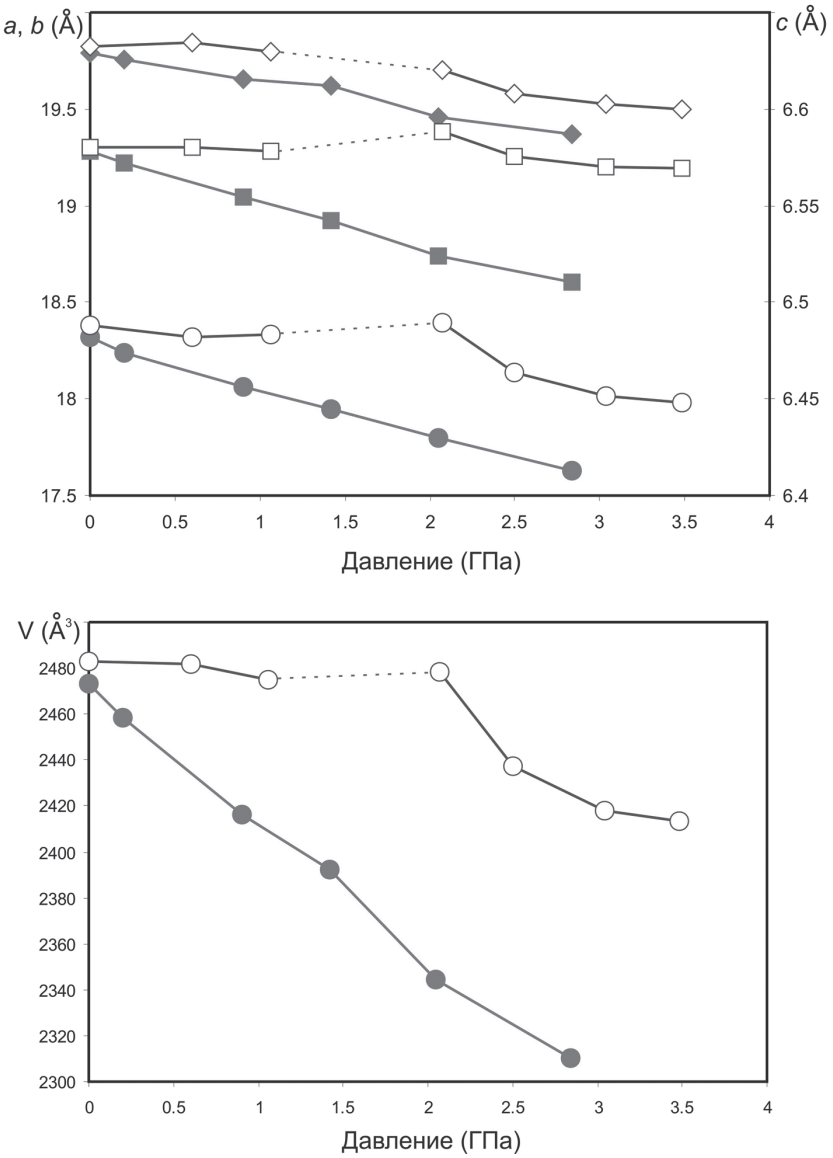


Рис. 2. Изменение параметров (■, □ – *a*; ♦, ◇ – *b*; ●, ○, – *c*) и объема э.я. K-натролита при сжатии в проникающей (белые значки) и непроникающей средах

рее всего свидетельствует о появлении промежуточной фазы, характеризующейся пониженной симметрией – предположительно *F*112 или ниже. Можно предположить, что в этой области образец представлен двумя фазами – исходной и промежуточной высокого давления. При 2.07 ГПа наблюдается резкое изменение соотношения интенсивности дифракционных рефлексов, обусловленное реконфигурацией внекаркасной подсистемы K-натролита. Катионы K^+ смещаются из 8-членных колец к центру канала, занимая позиции, близкие к позициям Na^+ в структуре натролита (C-позиции). Молекулы H_2O располагаются в двух позициях – R и A, заселяя их полностью. В результате конфигурация внекаркасной подсистемы (рис. 1, б) становится аналогичной таковой в сверхгидратированном натролите – четырехводной фазе высокого давления [3]. Катионы занимают одну систему позиций; в их координационное окружение входят четыре O-атома каркаса и три молекулы H_2O: две в R-позициях и одна – в A. В рамках позиционной формулы новообразовавшийся водно-катионный ассоциат можно описать как $\{K^C(H_2O)^R(H_2O)^A\}$. Объединяясь через общую $(H_2O)^R$, ВКА образуют бесконечные цепи вдоль *c*-оси.

Поведение K-натролита при сжатии в непроникающей среде (парафин) радикально другое. Наблюдается лишь регулярное сжатие структуры (рис. 2) без заметных изменений в соотношении интенсивностей дифракционных пиков. Уточнение структуры не выявило сколь-нибудь существенных изменений в положении внекаркасных позиций. Сжимаемость K-натролита в непроникающей среде существенно выше, нежели в проникающей (рис. 2). Очевидно, разница обусловлена сверхгидратацией соединения при сжатии в проникающей среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-05-00457.

Литература

1. *Belitsky I. A., Fursenko B. A., Gabuda S. P., Kholdeev O. V., Seryotkin Yu. V.* (1992) Structural transformations in natrolite and edingtonite // Phys. Chem. Minerals, 1992. V. 18. P. 497–505.

2. *Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Fursenko B. A., Belitsky I. A., Joswig W., Radaelli P. G.* Structural evolution of natrolite during over-hydration: a high-pressure neutron diffraction study // Eur. J. Mineral., 2005. V.17. No 2. P. 305–313.

3. *Colligan M., Lee Y., Vogt T., Celestian A. J., Parise J. B., Marshall W. G., Hriljac J. A.* High-pressure neutron diffraction study of superhydrated natrolie // J. Phys. Chemistry B, 2005. V. 109. P. 18223–18225.

Структурно-кинетический закон формы роста равновесных и неравновесных кристаллов

О. К. Иванов

Екатеринбург

Одна из проблем кристаллогенетики – выяснение причин формы кристаллов долгое время не могла быть решена из-за сложности проблемы, сосуществования нескольких парадигм и отсутствия убедительных доказательств правильности какой-либо из них. Структурная и структурно-геометрическая парадигма объясняет форму кристаллов влиянием внутренней структуры (Браве, Ниггли, Хонигман, Донней, Гартман, Шафрановский), температурная (Маухер, Кальб, Шубников), адсорбционная (Керн, Гликин) и кислотно-щелочная (В. А. Попов) указываемыми причинами. Кинетическая парадигма объясняет форму кристаллов степенью пересыщения раствора или переохлаждения расплава (Тамман, Николаев, Даннинг, Костови др.). Проверка зависимости формы кристаллов разных сингоний от этих параметров показала, что максимальное влияние на форму кристаллов оказывают их структура и условия кристаллизации, поэтому закон может быть назван структурно-кинетическим [1–5]. Основные события по отработке закона формы кристаллов.

По В. Д. Кузнецову [6] основной закон роста и растворения кристаллов сформулировал И. И. Андреев, использовавший законы Фика: «Скорость роста равняется скорости диффузии и математически может быть выражена той же формулой».

$$dm/dt\ 1/S=k(C-c),$$

где dm – количество вещества продиффундировавшего за время dt через площадь S, C – концентрация маточного пересыщенного раствора, c – насыщенный раствор у поверхности кристалла, k – некоторая постоянная. Однако, никаких указаний, какова должна быть форма кристаллов из этого закона не следовало.

Исторически наибольшее распространение получили идеи Браве, связавшего форму кристаллов с внутренней структурой кристалла. Правило Браве многократно дополнялось и исправлялось и сейчас носит название принципа или закона Браве-Фидлера-Доннея-Харкера «Принцип Браве гласит, что скорости роста различных граней кристалла зависят от их ретикулярной плотности и что кристаллы при своем росте преимущественно покрываются наиболее медленно растущими гранями с максимальной ретикулярной плотностью». Слишком многочисленные исключения не позволяют полностью принять его.

Метод периодических цепочек связи и особенно математические программы, использующие метод для расчета равновесных форм кристаллов способствовало его широкому распространению. Однако отсутствие понимания признаков равновесного кристалла делает его сомнительным. Построение равновесных форм кристаллов методом ПСЦ (Еремин, Gromalovaetal), например, для хризоберилла дали стандартные кристаллы, представленные комбинациями нескольких граней, что не позволяет отнести их к равновесным формам.

Важный, но малообоснованный вывод сделал А. С. Поваренных [7], считающий, что «соотношение между обликом и структурой индивида неоднозначно и определяется условиями кристаллизации...».

Проведенное сравнение формы кристаллов минералов, образующихся в разных фациях кристаллизации ортомагматов, подтвердило вывод А. С. Поваренных на широком кристаллографическом материале, позволило решить проблему в первом приближении и сформулировать общие закономерности формы неравновесных кристаллов разных сингоний и их эволюцию с увеличением скорости неравновесной кристаллизации. Такую зависимость можно было бы назвать структурно-кинетической. Закон сформулирован нами так [1–5].

1. Форма, т. е. облик, габитус и огранка кристаллов определяются двумя факторами - внутренней структурой и скоростью кристаллизации (равновесной или неравновесной), обусловленной пересыщением или переохлаждением.

2. **При медленной равновесной или близравновесной кристаллизации** кристаллы имеют простейшую форму, или сложены комбинацией нескольких простых форм граней (в моноклинной и триклинной сингониях). При этом соотношение параметров кристалла совпадает с соотношением параметров их э. я.

Форма равновесных кристаллов совпадает с формой э. я., если э. я. имеет остроугольную форму как в тригональной, моноклинной или триклинной-сингониих. В случае призматических форм ячеек, равновесные кристаллы имеют форму дипирамид– тетрагональных, гексагональных или ромбических. В кубической сингонии равновесные кристаллы имеют простейшие формы в виде куба, октаэдра, тетраэдра или додекаэдра, отражая разнообразие структурных мотивов этой сингонии.

3. При **быстрой неравновесной кристаллизации** формы кристаллов (облик, габитус и огранка), по сравнению с равновесными кристаллами, усложняются в зависимости от сложности их структур (сингоний). Форма неравновесных кристаллов (при отсутствии влияния среды или адсорбции) определяется внутренней структурой кристалла (сингонией) и скоростью кристаллизации, зависящей от степени пересыщения или переохлаждения.

В кубической сингонии равновесные кристаллы — кубы, тетраэдры, октаэдры и ромбододекаэдры с увеличением скорости кристаллизации усложняются за счет удвоения, утроения, учетверения и ушестернениепростейших граней, затем образуют скелетные кристаллы;

В кристаллах средних сингонийна ранней стадии появляются грани призмы (скаленоэдров и ромбоэдров в тригональной сингонии) по оси с, которые затем удлиняются, сопровождаясь появлением новых граней пирамид, призм и ромбоэдров, а с увеличением скорости кристаллизации дают игольчатые и скелетные кристаллы;

В равновесных и близравновесных кристаллах ромбической, моноклинной и триклинной сингоний сначала появляются грани призмы или моноэдров, которые синхронно с усложнением огранки удлиняются в одном или двух направлениях, приобретая столбчатый или дощатый, а при высокой скорости роста – скелетный облик.

4. В целом, внутреннюю структуру кристалла можно рассматривать как генотип, а форму как фенотип, то есть как реакцию огранки кристалла на действие внешних факторов.

5. Правило Браве т. е. совпадение формы кристаллов с решетками Браве и формой э. я. частично соблюдается только для равновесных кристаллов с «остроугольными формами» (тригональная, моноклинная и триклинная сингонии). С увеличением степени неравновесности кристаллизации увеличивается разрыв между формой соответствующей решетки Браве, формой его э. я. и формой неравновесного кристалла.

Литература

1. *Иванов О. К.* Геологические методы определения равновесной формы кристаллов// Урал.геол. ж, 2012, № 6 990). С.39 – 48.

2. *Иванов О. К.* Равновесные формы кристаллов кубической сингонии// Урал.геол. ж., 2013, № 4 (94). С. 43 – 60.

3. *Иванов О. К.* Близравновесные формы кристаллов средних сингоний// Урал.геол. ж., 2013, № 3 (93). С. 57 – 79.

4. *Иванов О. К.* Равновесные иблизравновесные формы кристаллов низших сингоний// Урал.геол. ж., 2013, № 6 (96). С. 43 – 58.

5. *Иванов О. К.* Формы неравновесных кристаллов и их эволюция// Урал.геол. ж., 2014, № 1 (97). С. 73 – 98.

6. *Кузнецов В. Д.* Кристаллы и кристаллизация. М.: ГИТТЛ, 1953. 411с.

7. *Поваренных А. С.* О зависимости обликаминерального индивида от его структуры и условий кристаллизации// Морфология, свойства и генезис минералов. Киев. Наукова думка. 1965.

Жидкостная несмесимость как механизм петрогенезиса и рудообразования

Н. И. Сук

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл.; *sukni@iem.ac.ru*

В настоящее время остается актуальным изучение процесса селективной концентрации рудного вещества во флюидно-магматических системах. В предшествующих работах на примере гранитных систем было показано, что роль гидротермальных растворов в формировании рудных месторождений недостаточно эффективна [1, 2], в то время как важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, которые возникают при эволюции флюидных систем, отделяясь в результате развития в них жидкостной неоднородности.

Это подтверждается нашими экспериментальными результатами изучения системы щелочной силикатный расплав — низкоконцентрированный

водно-солевой (карбонатный, сульфатный, фторидный) флюид и распределения рудных металлов (Ba, Sr, REE) между сосуществующими фазами при T=1250 °C и P=2 кбар. Полученные данные показывают, что низкоконцентрированные флюиды изученных составов не могут быть эффективными концентраторами и транспортерами таких элементов, как Sr, Ba и REE, которые в этих системах концентрируются либо в силикатном расплаве, либо в микрокристаллической фазе. В системах с водно-сульфатным флюидом наблюдается существование трех фаз: алюмосиликатного расплава, низкоконцентрированной водной фазы и сульфатного расплава, который и является концентратором Sr и Ba со средним коэффициентом разделения сульфатная фаза/силикатный расплав для Sr – 3.45, для Ba – 4.7. Это выявляет эффективность плотной сульфатной фазы для извлечения из расплава Sr и Ba.

Флюидные компоненты характеризуются различным поведением в процессах магматического расслаивания силикатно-солевых систем. Хлор, легко отделяясь от расплавов во флюидную фазу, способствует миграции из расплавов рудогенных металлов, определяя развитие рудных месторождений, удаленных от порождающих их магматических очагов. Фосфор и фтор более тесно связаны с алюмосиликатным расслаиванием щелочных интрузивов, концентрируясь в их горизонтах, бедных кремнеземом. Их поведение раскрывает специфику рудоносности самих расслоенных интрузивов. Рассмотрение расслоенных нефелин-сиенитовых массивов в отношении их рудоносности приводит к выводу, что бедные кремнеземом (уртитовые и др.) горизонты являются в них наиболее продуктивными в отношении различных типов полезных ископаемых (например, в отношении апатита в Хибинском щелочном массиве и в отношении лопаритовых (титано-ниобиевых) руд в Ловозерском щелочном массиве). Существуют такие флюидно-магматические системы, в которых высококонцентрированный солевой расплав, отделяясь от алюмосиликатного расплава, может непосредственно образовывать собственные несиликатные породы (например, карбонатиты или апатитовые руды).

Экспериментальное изучение силикатно-фосфатного расслаивания расплавов при T=1250 °C и P=2 кбар выявляет широкую область расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы — силикатный и фосфатный расплавы, что моделирует процессы обособления апатит-уртитового горизонта в нефелин-сиенитовом Хибинском массиве, определившие его рудогенерирующую специализацию. При этом экспериментальные исследования показывают преимущественное обогащение фосфатного расплава Ti и REE (La, Ce).

Экспериментальное исследование алюмосиликатных щелочных магматических систем, содержащих Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, при T=1200 и 1250 °C, P=2 кбар под давлением водного флюида выявляет эффект флюидного воздействия, в результате которого получено расслоение расплава на две жидкости: алюмосиликатную, образующую матрицу, и богатую Ti, REE (La, Ce, Y), Sr и Nb, образующую капли. За счет возникновения такой титанатно-силикатной жидкостной несмесимости магматический расплав существенно обогащается рудными компонентами, что может иметь определяющее значение для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе.

Экспериментальное исследование силикатно-карбонатного расслаивания расплавов при 1100 и 1250 °C и P=2 кбар моделирует отделение карбонатитовых расплавов от фельдшпатоидных силикатных магм, выявляя роль жидкостной несмесимости в образовании карбонатитов и связанных с ними месторождений. Полученные результаты по разделению REE между несмешивающимися силикатным и карбонатным расплавами позволяют понять наблюдаемую связь редкоземельных карбонатитовых месторождений со щелочным агпаитовым магматизмом.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о важной роли жидкостной несмесимости как механизма петрогенезиса и рудообразования на магматическом этапе.

Литература

1. *Маракушев А. А., Граменицкий Е. Н., Коротаев М. Ю.* Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.

2. *Чевычелов В. Ю.* Распределение полиметаллов между гранитоидным расплавом, флюидно-солевой и флюидной фазами // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 2. С. 378–381.

Формирование микроструктуры керамических волокон состава диоксид циркония–диоксид церия в процессе удаления темплата

А. Ю. Бугаева[1], И. В. Лоухина[1], Б. Н. Дудкин[1], В. Н. Филиппов[2]
[1]ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*
[2]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Микроструктура керамических микроволокон, формирующихся из частиц, размеры которых соответствуют нано и субмикрометровому диапазону, заметно влияет на поведение материала в процессе длительной эксплуатации. Необходимость предотвращения разрушения волокон – важный этап технологического процесса. Установлено, что использование очень тонких волокон и усов позволяет достигать более высоких показателей прочности композиционных материалов, в которых керамические волокна играют роль армирующих элементов. Керамические волокна находят применение в качестве катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, твердых топливных элементов и высокотемпературных теплоизоляторов.

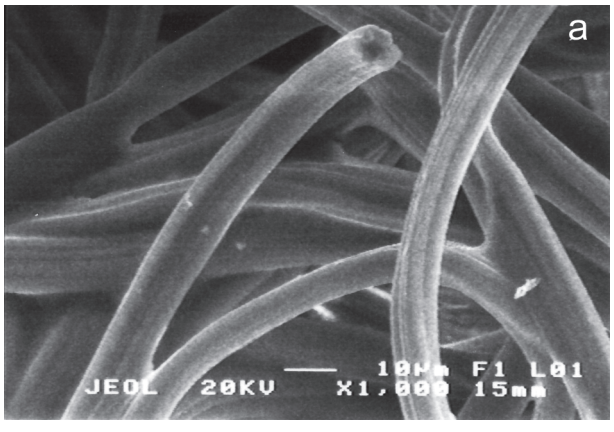
В данной работе изучено формирование микроструктуры керамических волокон на основе диоксида циркония, частично стабилизированных диоксидом церия.

Керамические волокна получали с использованием золь-гель метода, обеспечивающего получение наноразмерных частиц исходных элементов структуры волокна. В качестве исходных веществ использовали растворы оксихлорида циркония и хлорида церия. Золи оксида циркония получали контролируемым гидролизом водных растворов оксихлорида циркония, протекающим при медленном добавлении к ним водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Золи смешанного состава: оксид циркония — оксид церия $x CeO_2/(1-x) ZrO_2$, где $x = 0 \div 0.22$ синтезировали методом однофазного золя, который предполагает проведение гидролиза смешанного раствора оксихлорида циркония и хлорида церия раствором аммиака. Размеры частиц дисперсной фазы ($d_{ср}$) золей в среднем составляли 18–25 нм. Хлопковое волокно пропитывали золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия, высушивали и подвергали термической обработке на воздухе.

Для изучения особенностей удаления темплата при формировании керамических волокон диоксида циркония использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа. Определены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Установлено, что увеличение мольной доли диоксида церия приводит к снижению температуры формирования (t’ — ZrO_2, m — ZrO_2, t — ZrO_2) модификаций диоксида циркония.

Подтверждая результаты ДСК, результаты РФА образцов микроволокон свидетельствуют о формировании при температуре 440 °С низкотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. При температуре 550 °С в присутствии низкотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония формируется кубическая фаза диоксид-



Микроструктура керамических микроволокон при различных температурах обжига в процессе удаления темплата: а — 260 °С, б — 890 °С

да церия. Увеличение количества диоксида церия в исходном волокне приводит к возрастанию в конечном продукте тетрагональной фазы диоксида циркония.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена микроструктура полученных волокон на всех стадиях фазовых превращений, протекающих в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Микроструктура керамических волокон состава диоксид циркония — диоксид церия (см. рисунок) близка к структуре темплата, т. е. природного полимерного волокна. Изучение микроволокон СЭМ позволило установить распределение оксидов циркония и церия в волокне и зависимость геометрических параметров микроволокон смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия от температуры термообработки в процессе их формирования.

Сопоставление результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило рассмотреть особенности сформированной микроструктуры волокон в процессе удаления темплата, которые определяются скоростью и режимом обжига, а также содержанием диоксида церия.

Формирование алюмо- и железооксидных частиц в гидротермальных условиях

В. И. Михайлов[1], Т. П. Масленникова[2], П. В. Кривошапкин[1]

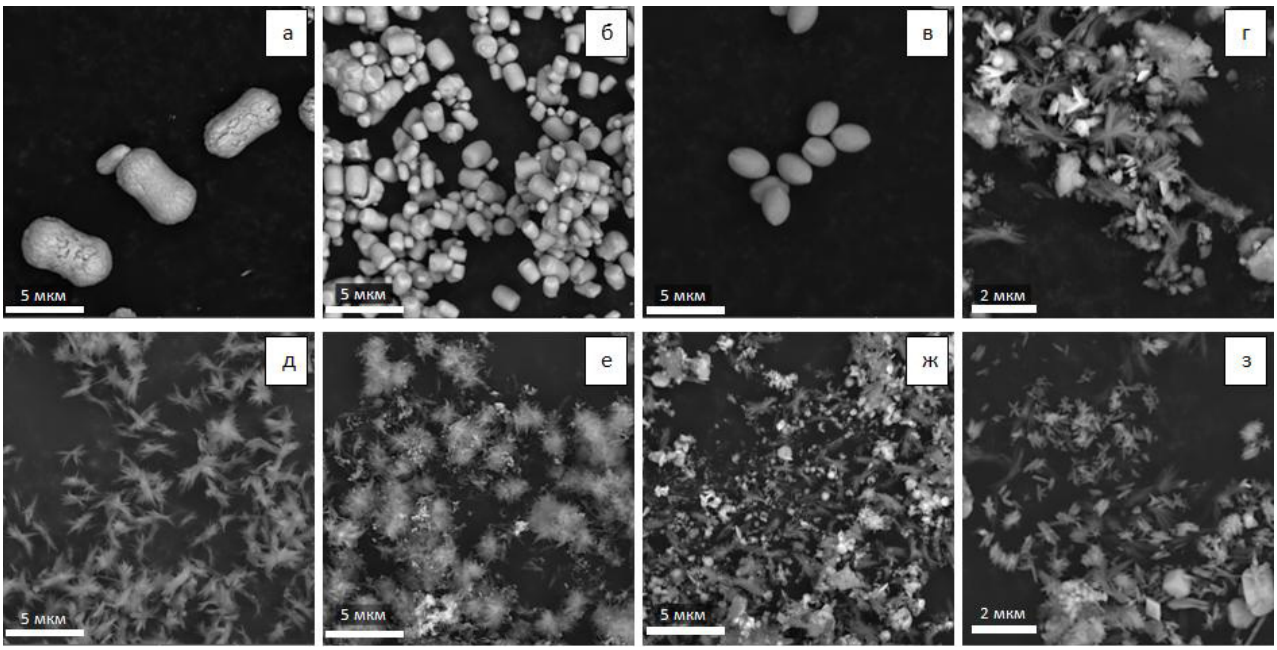
[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *system14@rambler.ru*
[2]Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург; *tpmas@bk.ru*

Оксиды алюминия и железа (III), как и их гидратированные формы, являются широко распространенными соединениями в природе и образуют как собственные минералы (гематит, гетит, акаганеит, корунд, бемит и т. д.), так и входят в состав других минералов. Исследование влияния различных факторов на фазовый состав, структуру и морфологию продуктов гидротермального синтеза позволит объяснить многие аспекты, связанные с образованием в природе минералов, содержащих алюминий и железо.

К настоящему времени в литературе практически нет работ, посвященных гидротермальному синтезу смешанных оксидов алюминия и железа с использованием в качестве прекурсоров золей.

В данной работе исследовано влияние соотношения Al^{3+}/Fe^{3+} и природы прекурсоров (смешанные растворы солей, гидрозоли) на фазовый состав, морфологию и текстурные характеристики продуктов, полученных гидротермальным методом.

Показано, что варьирование природы прекурсора и мольного соотношения Al^{3+}/Fe^{3+} позволяет



1 – Микрофотографии СЭМ продуктов гидротермального синтеза: а, б — с использованием растворов солей; в, г — с использованием гидрозолей; д–з — с использованием растворов солей и мочевины

контролировать морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики и дисперсность продукта гидротермального синтеза. При гидротермальной обработке растворов солей увеличение соотношения $n(Al^{3+}):n(Fe^{3+})$ приводит к увеличению дисперсности частиц α-Fe_2O_3 и изменению их морфологии от капсулярной к цилиндрической (рис., а, б), при этом Al^{3+} не кристаллизуется вследствие низких pH.

При использовании золей с соотношением $n(Al^{3+}):n(Fe^{3+}) < 1$ и низкими pH образуются микроразмерные частицы гематита эллипсоидной формы (рис. 1, в). Гидротермальной обработкой золя с $n(Al^{3+}):n(Fe^{3+}) = 1$ получены порошки, состоящие из частиц аморфного AlOOH в форме пучков и агломератов, содержащих фазу акаганеита β-FeOOH (рис. 1, г). Дальнейшее увеличение соотношения Al^{3+}/Fe^{3+} приводит к получению мелкодисперсного порошка, содержащего фазу бемита γ-AlOOH, в матрице которого Fe (III) распределяется равномерно и находится в аморфном состоянии.

Гидротермальная обработка раствора $AlCl_3$ в присутствии мочевины приводит к образованию частиц бемита в форме пучков (рис., д), причем частицы данной морфологии имеются и в образцах, полученных с использованием смешанных растворов солей (рис., е–з). При добавке $FeCl_3$ в соотношении $n(Al^{3+}):n(Fe^{3+}) = 6:1$ образуется порошок, состоящий из оксигидроксида железа в фазе акаганеита, равномерно распределенного в пучках γ-AlOOH (рис., е), при этом происходит увеличение удельной поверхности. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к снижению удельной поверхности и образованию помимо β-FeOOH фазы гематита (α-Fe_2O_3), которая является единственным продуктом гидротермальной обработки раствора $FeCl_3$ в присутствии мочевины. По результатам СЭМ, образец, полученный из раствора с соотношением $n(Al^{3+}):n(Fe^{3+}) = 1:6$ (рис., з), состоит (помимо пучков бемита) из частиц оксида железа в форме ромбоэдров, стержней, и звездочек.

Результаты фазового анализа полученных образцов свидетельствуют о взаимном подавлении кристаллизации при использовании как совместных золей гидроксидов алюминия и железа (III), так и растворов солей в присутствии мочевины.

Работа выполнена при поддержке УрО РАН (интеграционный проект 12-С-3-1019).

Экспериментальные исследования и синтез силикатных и алюмосиликатных фаз в системе Ga-Ca-Al-Fe-Si-O-H

Т. Н. Ковальская[1], Д. А. Варламов[1], А. Р. Котельников[1], Г. М. Калинин[1], Т. П. Майорова[2], А. А. Соболева[2]

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *tatiana76@iem.ac.ru*
[2]Институт Геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *mayorova@geo.komisc.ru*

Потребность в экспериментальном изучении (*алюмо*)силикатных систем с участием галлия в качестве базового компонента при различных *P-T* параметрах возникла у коллектива отнюдь не случайно. Уникальные высокогаллиевые силикатные минеральные фазы, отвечающие по составу новому конечному члену группы эпидота – «эпидоту-(Ga)» с идеальной формулой $Ca_2Al_2Ga[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ (а также алланиты близкого состава), были обнаружены авторами в виде включений в различные минералы (преимущественно сульфиды) в рудной ассоциации пирит-сфалерит-галенит на золото-сульфидном рудопроявлении Тыкатлова (Приполярный Урал) [1]. Уникальность фаз обуславливается ультрарассеянным характером распределения галлия в земной коре и крайне малым количеством собственных минералов галлия (включая полное отсутствие силикатных фаз). Задачи изучения осложнены малыми размерами галлиевых фаз и их сложной зональностью.

С целью определения параметров элементарной ячейки, получения корректных данных ИК-спектроскопии, оптических и физических свойств, термодинамических функций твердых растворов ряда эпидот – «эпидот-(Ga)» а также для установления возможного механизма замещения железа галлием в силикатных структурах была поставлена задача по синтезу «эпидота-(Ga)» и промежуточных членов его твердого раствора с эпидотом, а также возможных галлийсодержащих силикатных и алюмосиликатных фаз с замещением галлием алюминия и трехвалентного железа в системе Ga-Ca-Al-Fe-Si-O-H.

Синтез эпидотоподобных фаз проходил в 3 этапа: 1-й этап – синтез конечных членов ряда эпидот-«эпидот-(Ga)»; 2-й – синтез стехиометричных стекол с различным содержанием галлия с шагом в ряду $Ga\text{-}Fe^{3+}$ в 0.25 ф. е.; 3-й – раскристаллизация полученных в ходе второго этапа стекол. На основе «чисто галлиевой» системы при выполнении первого

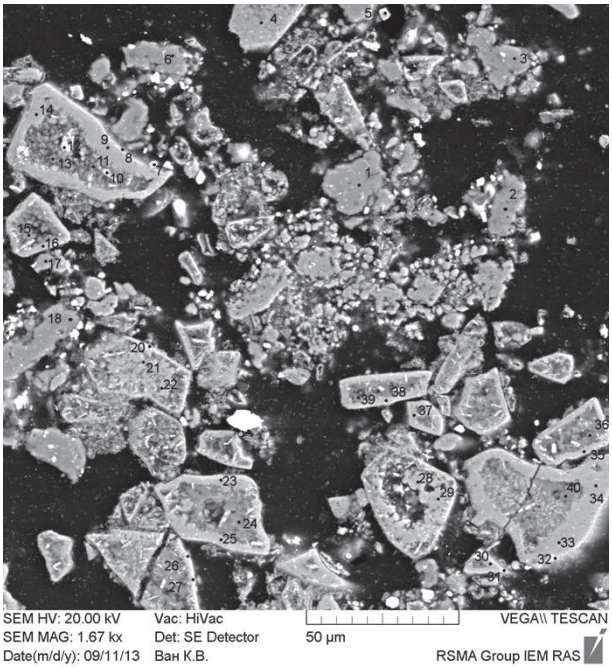


Рис. 1. Продукты синтеза эпидота без Ga

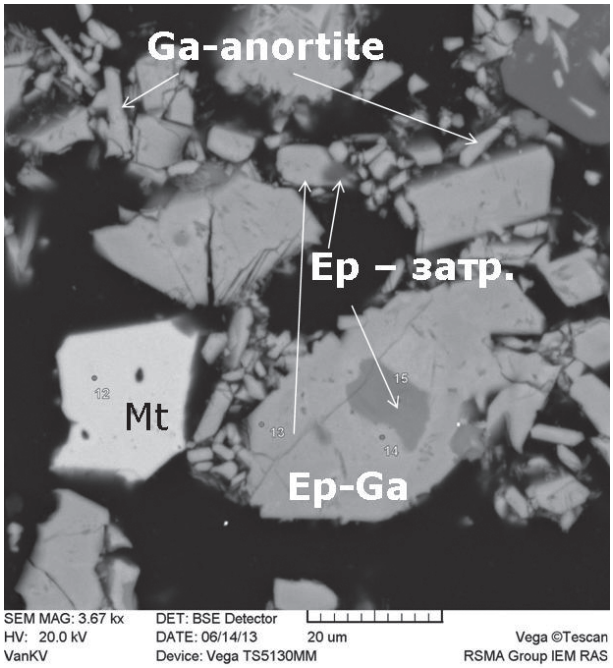


Рис. 2. Продукты синтеза эпидота-(Ga)

этапа исследований были получены однородные кристаллиты от 5–10 до 50–60 мкм (редко – с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «эпидота-(Ga)». В этом опыте выявлены достаточно крупные (для того, чтобы определить реальные составы) зерна «анортита-(Ga)» и «эпидота-(Ga)» (рис. 2). По данным РСА были рассчитаны параметры элементарной ячейки галлиевого эпидота: a = 8.90417 [Å], b = 5.57098 [Å], c = 10.24057 [Å], β, ° = 116.11780, $V_{эл.яч.}$ = 456.1129 Å^3 . При этом собственно эпидот оказалось синтезировать значительно сложнее ввиду его неустойчивости по окислительному буферу и «развала» на ассоциацию магнетит+плагиоклаз+гранат.

Раскристаллизация полученных на втором этапе стекол (гомогенность их установлена микрозондовым и рентгенодифракционным анализами) производилась при температуре 600 °С и давлении 4 кбар в платиновых ампулах на высокотемпературной газовой установке. Длительность опытов составляла 7–14 суток. В качестве исходной смеси использовались перемолотые стекла установленных составов, затравочный эпидот (2 вес. % от массы стекла) и дистиллированная вода. Опыты по изучению замещения $Fe^{3+}\leftrightarrow Ga^{3+}$ (составы с шагом 25 ат. % или 0.25 ф. е.) в эпидоте показали, что галлий достаточно легко входит в кристаллическую решетку граната, плагиоклаза и эпидота при содержании Ga > 0.5 ф. е.

Для части опытов для облегчения роста кристаллических фаз были использованы затравки эпидота-пушкинита состава $Ca_2Al(Al_{0.23-0.27}Fe_{0.77-0.73})[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ (Ср. Урал).

Минеральные фазы, полученные в ходе опыта по одновременному замещению $Fe^{3+}\leftrightarrow Ga^{3+}$ и $Al^{3+}\leftrightarrow Ga^{3+}$ [2] в эпидоте отличаются наибольшим разнообразием: в продуктах эксперимента микрозондовым и дифрактометрическим анализами обнаружены Ga-аналоги эпидота, плагиоклаза (анортита) и граната (гроссуляра) в различных соотношениях. Сильное различие минерального состава продуктов опытов может объясняться тем, что при температурах, близких 500 °С, и давлении 4 кбар происходит распад эпидота с образованием граната, плагиоклаза и магнетита (примерные поля стабильности рассчитаны с помощью программы winTWQ).

Поэтому, в настоящее время, проводится серия опытов по синтезу твердого раствора эпидот – «эпидот-(Ga)» при варьирующих *P-T* параметрах, чтобы избежать появления большого количества минеральных фаз. Однако, факт синтеза «галлиевых» анортита и гроссуляра показал возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов и образования стабильных силикатных фаз.

Литература

1. *Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T.* Galloepidote – New End-Member In Epidote Group // IMA-2010, 20th General Meeting of the Int.Miner.Assoc., 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489

2. *Kovalskaya T. N., Varlamov D. A., Kotelnikov A. R., Kalinin G. A.* Synthesis Ga-analogs of natural minerals in the system Ca-Ga-Al-Fe-Si-O // VII Int. Symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation», 11–14 October, 2013, Sofia, Bulgaria, National Museum «Earth and Man», C. 50.

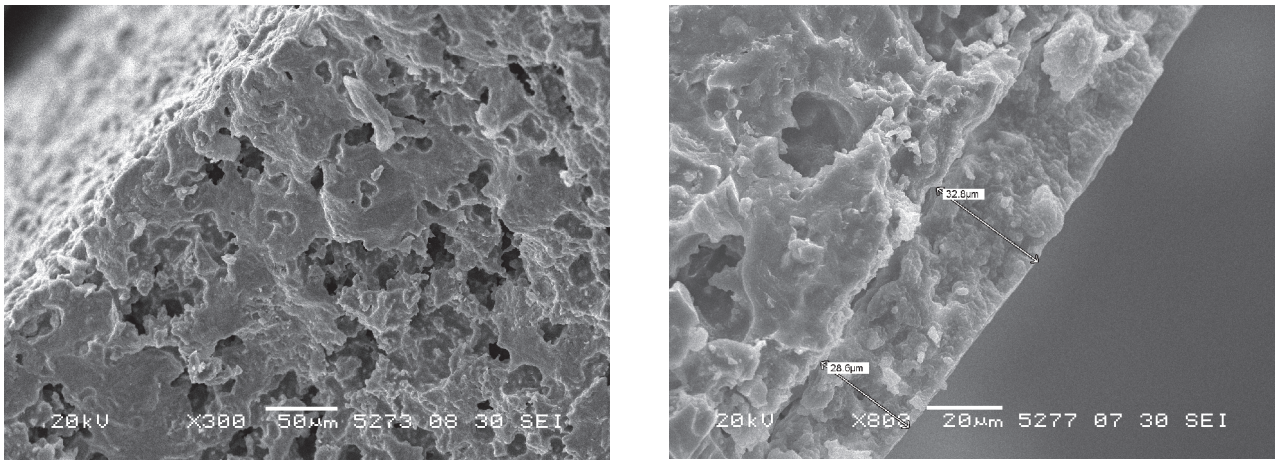
Синтез кордиерита с иерархической пористой структурой

П. В. Кривошапкин[1], Е. Ф. Кривошапкина[1], А. А. Ведягин[2,3]

[1]Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; *chemicalpasha@mail.ru*
[2]Институт катализа Сибирского отделения РАН, Новосибирск; *vedyagin@catalysis.ru*
[3]Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Характеристики пористости (общее количество пор, соотношение закрытая/открытая пористость, средний размер пор и распределение пор по размерам) определяют свойства и пригодность для потенциального применения керамических материалов. Микропоры, необходимы для адсорбции и очистки (в том числе каталитической) из газообразных или жидких потоков, в то время как макропористые материалы применяются в процессах фильтрации, в теплоизоляционных покрытиях и т. д. Сочетание различных размеров и морфологии пор в одну монолитную матрицу расширяет свойства продукта, а следовательно и значительно расширяет области применения. Макропористая керамическая основа обеспечивает химическую и механическую стабильности, а также высокую теплопередачу, низкий перепад давлений и высокую скорость внешней массопередачи за счет взаимосвязи между макропорами, в то время как микро/мезопористые покрытия обеспечивают функциональные возможности для конкретного применения. В данной работе предложен метод получения кордиерита с иерархической пористой структурой для применения его в мембранно-каталитических реакторах. Синтез макропористой керамики на основе кордиерита основан на использовании природного сырья Республики Коми (каолинит, бокситы, тальк, глинозем и кварцевый песок). Использование природных ресурсов позволяет снизить стоимость конечной продукции. Микро/мезопористые слои получены зольгель методом из органических или неорганических предшественников (см. рисунок).

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского Отделения РАН (проект № 12-С-3-1019) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-90727).



а б

СЭМ изображение мезопористого слоя (а) кордиерита на макропористой основе (б)

Состав флюидной фазы в системе амфибол – (H_2O-NaCl) флюид при 900 °С, 500 МПа: к вопросу о формировании корунда в основных метасоматитах

Л. И. Ходоревская

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская обл.; *khodorevskaya@mail.ru*

Исследования последних десятилетий показывают, что во флюидах гранулитовой и верхов амфиболитовой фаций высококонцентрированные растворы и рассолы играют большую роль, однако взаимодействие мафических минералов с солевыми флюидами при высоких P-T практически не изучено. В докладе представлены результаты исследования состава флюидной фазы, равновесной с амфиболом, при T=900 °С, P=500 МПа и составе флюида H_2O-NaCl с X_{NaCl} = 0–0.4. Техника и методика экспериментов подробно описана в [1]. Взаимодействие амфибола с флюидом при параметрах опытов приводит к его частичной инконгруэнтной растворимости. При закалке основная часть растворенных во флюиде элементов осаждается в виде четко выраженных шариков закалочного расплава. Допускалось, что состав этих закалочных расплавов был близок к составу флюидной фазы во время опытов. Химические анализы закалочных шариков показали отсутствие резких колебаний концентраций элементов и наличие их хорошей корреляции. Это свидетельствует о том, что закалка и осаждение шариков проходили в узком интервале T и P, флюидная фаза при закалке не успевала распасться на солевую и существенно водную составляющие, т. е., состав закалочных шариков отражает состав гомогенного флюида.

Результаты микрозондовых анализов закалочной фазы показали, что в состав флюидов, равновесных с амфиболом, входит прежде всего SiO_2 (более 60 мас. %), Al_2O_3 (24–26 %), содержания остальных компонентов определяются соленостью флюида однако остаются низкими. Пересчеты на нормативный минеральный состав (CIPW) показывают, что все осаждаемые из флюидной фазы расплавы являются корунд и кварц нормативными вплоть до исходной концентрации NaCl во флюиде = 50 мас. %.

Установлено, что при увеличении солености флюида от X_{NaCl} = 0.05 до 0.35 концентрации SiO_2 во флюидах слабо понижаются от 64 до 60 мас. %. Концентрации FeO в закалочных флюидах составляют 1.5–2.5 мас. % и прямо коррелируются с X_{NaCl} вплоть до значений $X_{NaCl} \approx 0.35$. С дальнейшем увеличением концентрации соли концентрация FeO во флюиде не увеличивается. Вынос MgO из амфибола практически не происходит при концентрации соли в исходном флюиде $X_{NaCl} < 0.3$, увеличение содержания MgO, достигающее 1.2 мас.%, связано с высокими исходными, $X_{NaCl} \geq 0.3$, концентрациями соли во флюиде. Содержания CaO в закалочном флюиде падают ≈ от 3.5 до 2 мас. % с ростом концентрации соли до X_{NaCl} = 0.45. Концентрации Na_2O в закалочных флюидах возрастают от 5 до 10 мас.% с ростом X_{NaCl}. Увеличение X_{NaCl} во флюиде приводит к росту концентрации Cl. Таким образом, прямая корреляция (оксид металла) — X_{NaCl} выполняется только для Na_2O и FeO, что свидетельствует о том, что вынос этих элементов осуществляется в значительной степени благодаря образованию хлоркомплексов. Выщелачивание других элементов из амфибола почти не зависит от содержания Cl (NaCl) во флюиде. Неожиданно высокими, практически не зависящими от концентрации соли, оказались содержания Al_2O_3 во флюиде ≈ 24–26 мас. %, что гораздо выше, чем те же содержания в водонасыщенных расплавах, и тем более выше, чем в расплавах, образующихся в отсутствие свободной флюидной фазы (< 20–17 мас. %). Содержаниие SiO_2 в закалочных флюидах и в указанных расплавах приблизительно одинаково. Таким образом, установлено, что состав флюидной фазы, равновесной с амфиболом при 900 °С, 500 МПа и H_2O-NaCl флюиде, приближается к трондьемиту с избыточным содержанием Al_2O_3. Последний может осаждаться в виде глиноземистых минералов типа корунда. Традиционно появление высокоглиноземистых минералов связывается с тремя факторами: присутствием изначально высокоглиноземистых пород; с десиликацией алюмосиликатных пород – выносом SiO_2, щелочей и оснований, и накоплением Al_2O_3; с привносом глинозема из внешних источников. Однако вполне вероятно, что встречаемые в высокотемпературных метасоматитах по амфиболитам и гипербазитам проявления корундовой минерализации, например, [2], являются результатом взаимодействия амфибол-NaCl флюид.

Грант РФФИ № 14-05-00272 А

Литература

1. *Ходоревская Л. И.* Закономерности взаимодействия амфиболитов с H_2O-NaCl флюидами при 900 °С, 5 кбар. //Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013). Сыктывкар: 2013. С. 425–42

2. *Терехов Е. Н.* Геологическое строение Лапландско-Беломорского пояса и роль процессов растяжения в его эволюции // Автореф. дис...докт. геол.-мин. наук. М.: ГИН, 2003. 361с.

Регулирование морфологии оксида алюминия темплатным методом

И. С. Мартаков[1], П. В. Кривошапкин[1, 2], М. А. Торлопов[1], Е. Ф. Кривошапкина[1], В. А. Демин[2]

[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *gmartakov@gmail.com*
[2]Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар

В настоящее время в материаловедении большой интерес представляет разработка волокнистых материалов на основе оксидов металлов, в частности, на основе оксида алюминия. Обладая хорошими диэлектрическими свойствами и такими свойствами, как химическая инертность, термостойкость, алюмооксидные волокна могут быть применены при изготовлении композиционных материалов, фильтров, тепло- и электроизоляционных материалов, мембран, носителей катализаторов и сорбентов.

Одним из перспективных методов получения волокнистых алюмооксидных материалов является темплатный синтез. В данном методе используется волокнистый полисахарид с заранее известной морфологией и раствор прекурсора оксида металла, которым и пропитывают полисахарид. В частности, как один из самых распространенных темплатов применяется целлюлоза, однако в литературе недостаточно освещено использование химически модифицированной целлюлозы. Поэтому, исследование

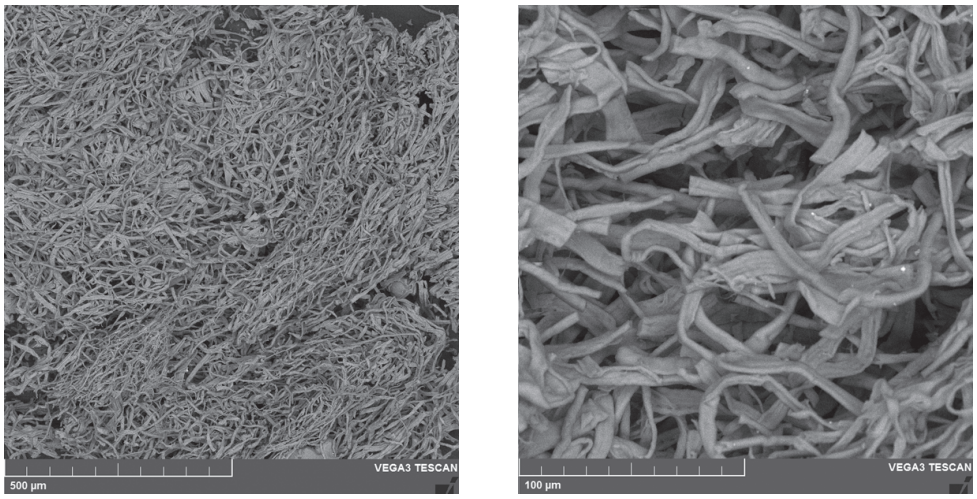


Рис. 1. Микрофотографии волокнистого оксида алюминия, полученного с использованием карбоксиметилцеллюлозы в качестве темплата и раствора хлорида алюминия в качестве прекурсора

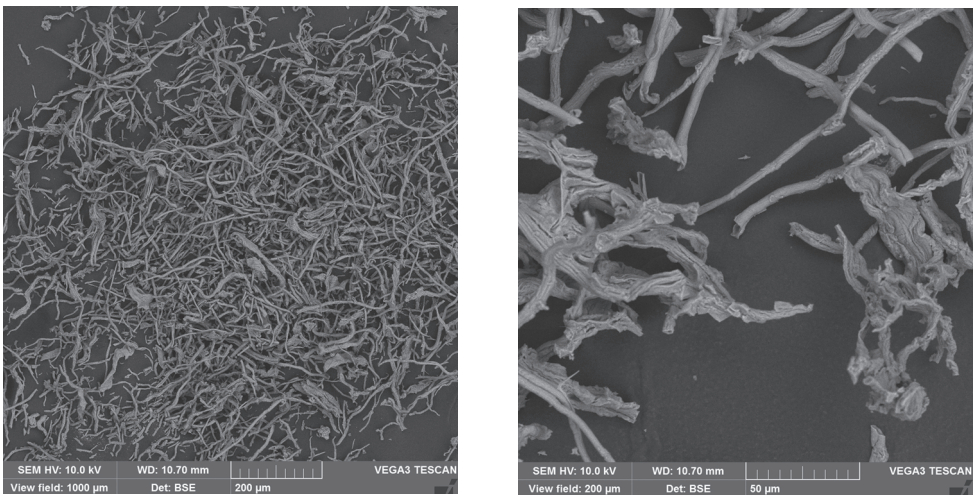


Рис. 2. Микрофотографии волокнистого оксида алюминия, полученного с использованием цианоэтилцеллюлозы в качестве темплата и раствора хлорида алюминия в качестве прекурсора

влияния химической модификации на морфологию оксида алюминия, получаемого методом темплатного синтеза, является актуальным.

В данной работе были синтезированы различные производные целлюлозы, которые использовались в качестве темплатов.

В качестве прекурсоров оксида алюминия были использованы раствор хлорида алюминия и золи гидроксида алюминия – $Al_2O_{3(неорг.)}$ и $Al_2O_{3(орг.)}$. Золь $Al_2O_{3(неорг.)}$ получали по классической методике путем гидролиза хлорида алюминия раствором аммиака [1]. Золь $Al_2O_{3(орг.)}$ получали по методике Йолдаса из изопропоксида алюминия [2].

Для образцов волокнистого оксида алюминия были изучены морфология, фазовый состав и текстурные характеристики. Результаты приведены на рисунках 1 и 2.

В результате проделанной работы были получены алюмооксидные керамические волокна, изучено влияние вида темплата на их основные свойства и морфологию.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН 14-3-НП-208.

Литература

1. *Волков В. А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс] : электронная книга / В. А. Волков // Портал естественных наук. Режим доступа: http://www.e-science.ru.

2. *Yoldas B. E.* Alumina sol preparation from alkoxides [Text] // American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 54. P. 289–290.

Оценка возможности современного минералообразования на основе геохимического моделирования взаимодействий в системе вода–порода на примере карстовых озер Тимана

Т. П. Митюшева[1], Е. Н. Патова[2]

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

[2]ИБ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Карстовые озера широко распространены на Тимане в зоне развития терригенно–карбонатных и сульфатных пермских пород. Каждое из озер представляет собой уникальную экосистему с особым сочетанием абиотических и биотических факторов, сформировавшихся в течение длительного времени под влиянием карстовых процессов. Исследованные карстовые озера регионального памятника природы «Параськины озера» расположены на восточном склоне Тиманского кряжа в бассейне реки Тобысь (бассейн р. Ижма) в 40 км юго-западнее г. Ухта.

В данной работе приведены результаты исследования химического состава вод «Параськиных озер», геохимическогомоделирования с использованием программы SOLMINEQ-88[3]. В период проведения полевых работ (2007–2013 гг.), непосредственно на месте определялись температура (*T*), электропровдность (EC), pH. Анализ химического состава проб воды проведен по стандартным методикам в аккредитованной лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Точки опробования (номера проб воды): Озеро 1 – «Восьмерка»(оз. 1 – 250×115, оз. 1а – 200×80 м, пробы отобраны с поверхности и глубины 15 м) сточное, находится на левом берегу (I надпойменная терраса) р. Тобысь. Координаты: 63°20'05.2" с.ш., 52°55'55.4" в. д. Дно илистое. Воды прозрачные, бирюзовые; Озеро 3 – «Большое Параськино» (пробы – с поверхности и глубины 10 м) сточное, овальной формы (около 450×256 м) состоит из несколько слившихся воронок, расположено на правом берегу р. Тобысь.Координаты: 63°20'15.8" с. ш., 52°56'21.8" в. д. В период половодья имеет связь с рекой Тобысь. Вода прозрачная (до 6.6 м), желтоватая. Дно песчаное, с обломками светло-серых карбонатов.

Карстовые воронки озер относятся к группе коррозионно–просадочных или коррозионно–провальных форм закрытого карста, широко распространены в пределах Тобысского прогиба Восточно-Тиманскогомегавалаи приурочены к районам развития карбонатно-терригенных пород уфимского яруса подстилаемых легкокарстующимися сульфатными кунгурскими образованиями. Именно благодаря такому геологическому строению высока активность процессов палео- и современного карста нижне-верхнепермских пород, залегающих под небольшим (до 3–8 м) четвертичным покровом или выходящих на поверхность в долинах рек Тобысь, Ухарка и др. [2].

Воды озер пресные с поверхности (сумма ионов составляет 0.24–0.34 г/л) с повышением солености на глубинах до 1.1 г/л, незначительно раз-

Таблица 1

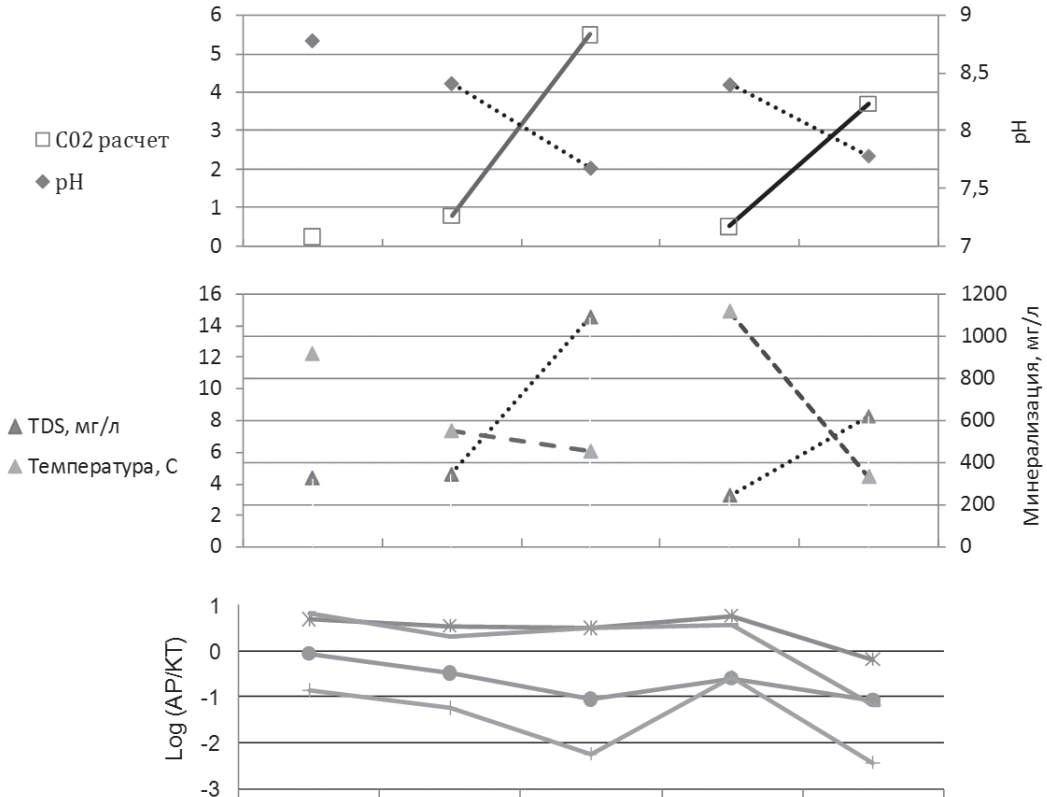
Химический состав вод озер памятника природы «Параськины озера»

Наименование озер		EC, μСм	T, °C	pH		Компоненты, мг/л											Формула химического состава вод
				полевой	лабораторный	NH_4^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Fe_{общ}$	Sr^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Si	P	
Озеро–1 «Восьмерка»	1 (поверхность)	793	12.2	8.78	7.28	–	5.5	107	13.2	0.013	1.34	0.23	82	124	6.5	0.09	$M_{0.3}\frac{HCO_3 54\ SO_4 46}{Ca 80\ Mg 16\ Na 4}$
	1 а (поверхность)	799	7.3	8.41	7.72	0.01	5.5	110	13.5	0.013	1.37	0.78	115	139	7.6	0.017	$M_{0.3}\frac{SO_4 51\ HCO_3 49}{Ca 80\ Mg 16\ Na 3}$
	1 а (глубина 15 м)	1728	6.0	7.68	7.2	0.78	6.9	298	22.7	0.008	2.89	1.4	197	159	10.1	0.005	$M_{1.1}\frac{SO_4 61\ HCO_3 38}{Ca 87\ Mg 11\ Na 2}$
Озеро–3 «Большое Параськино»	поверхность	739	14.9	8.4	7.69	0.013	5.6	73	10.1	0.068	0.69	0.52	97	88	3.3	0.013	$M_{0.3}\frac{SO_4 58\ HCO_3 41}{Ca 77\ Mg 18\ Na 5}$
	глубина 10 м	1482	4.4	7.78	6.94	1.34	6.3	247	26.4	0.006	3.1	1.56	191	128	9.8	0.15	$M_{0.8}\frac{SO_4 65\ HCO_3 34}{Ca 83\ Mg 15\ Na 2}$

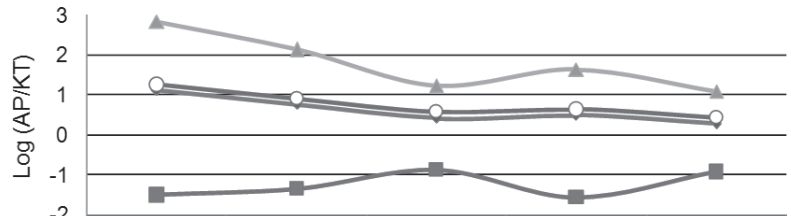
Таблица 2

Результаты физико-химического анализа грязи озера-1 [2]

Общие свойства грязи	Состав грязи (основные компоненты) % на сырую грязь/ % на сухое вещество										
	Жидкая фаза			Твердая фаза							
				Кристаллический скелет				Гидрофильный коллоидный комплекс			
	Вода	Раство-ренные соли	Органи-ческое вещество	$CaSO_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Силикат-ные частицы	Силикатные частицы <0.001 мм	$Fe(HS)_2$/ в т. ч. H_2S	Продукты разрушения (10% HCl)	Органи-ческие вещества
Цвет серый, уд. вес–1.3; сопротивление сдвигу – 360 дин/см^2; теплоемкость – 0.71 кал	64.42	01/0.23	–	1.17/ 3.29	27.66/ 77.74	0.36/ 1.01	2.39/ 6.72	1.3/ 5.01	0.03/ 0.0143	$SiO2$ – 0.28 Al_2O_3– 0.16 Fe_2O_3– 0.24 MnO– не обн.	C – 0.714



	1	1а	1а-15 м	3	3-10 м
кварц	0,69	0,55	0,5	0,76	-0,18
магнезит	-0,05	-0,476	-1,05	-0,59	-1,06
сидерит	-0,86	-1,24	-2,23	-0,58	-2,42
анальцим	0,84	0,32	0,5	0,58	-1,17



	1	1а	1а-15 м	3	3-10 м
арагонит	1,1	0,76	0,41	0,48	0,27
кальцит	1,25	0,91	0,57	0,63	0,43
доломит	2,83	2,12	1,22	1,64	1,09
гипс	-1,52	-1,36	-0,88	-1,56	-0,93

Параметры вод озер (1 и 1а, 3) и результаты геохимического моделирования степени насыщенности вод по отношению к минералам

личаются по анионному составу HCO_3– SO_4 или SO_4–HCO_3 при неизменном преобладающем кальциевом катионном составе (табл. 1). С глубиной наблюдается увеличение содержаний макро– и микрокомпонентов при снижении температуры и величины pH (рисунок), что отражает субаквальную разгрузку минерализованных пластово-трещинных, трещинно-карстовых напорных подземных вод в виде восходящих источников с дебитом до 18.0 л/с. Отмечено повышенное содержание в водах тяжелых металлов (в мкг/л): меди (0.1–0.65), цинка (0.8–3.1), свинца (0.04–0.33), никеля (0.09–0.85), марганца (0.44–3.1), хрома (0.43–0.70) и др. Особо подчеркнем высокие концентрации на глубине стронция (до 3.1 мг/л) и кремния(до 10.1 мг/л). Источником элементов в основном являются подземные воды, мигрирующие к зоне разгрузки – р. Тобысь и обогащенные за счет выщелачивания гипсов и ангидритов из кунгурских отложений перми, сидеритов и других минеральных образований из пород уфимского яруса.

Результаты геохимического моделирования взаимодействий в системе вода–порода–газ–органическое веществос использованием программы

SOLMINEQ-88 [3] показали, что воды всех озер насыщены (log AP/KT>0) по отношению к $CaCO_3$(арагониту, кальциту), $CaMg(CO_3)_2$ (доломиту) (см. рисунок) и возможно их осаждение. Наиболее благоприятная обстановка для карбонатообразования существуют в приповерхностных условиях, при высоких значениях величины pH вод и низком содержании CO_2. В исследованных озерах в процессах биологического осаждения $CaCO_3$ ведущая роль принадлежит харовой водоросли *Charavulgaris* L. emend. Wallr. В результате фотосинтетического потребления CO_2 происходит увеличение pH и содержания ионов CO_3^{2-}; последние при наличии большого количества ионов Ca^{2+} в водах осаждаются на поверхности талломов в виде кальцита. Для харовой водоросли накопления кальция является диагностическим признаком. В «Параськиных озерах» этот вид образует массовые разрастания и является основным доминантом водных сообществ, в результате ежегодного массового отмирания растений $CaCO_3$ накапливается в донных отложениях в значительных количествах. Кроме того, для бентоса «Параськиных озер» установлена высокая биомасса моллюсков [1], раковины которых состоят из разнообразных комбинаций арагонита и кальцита. Исследования [2] грязей озера 1 показали, что кристаллический скелет грязи состоит до 77.74 % (на сухую грязь) из карбонатов кальция (табл. 2). В составе грязей выявлен в малых количествах и магнезит ($MgCO_3$), который осаждается в аналогичных условиях.

При данном химическом и газовом составе вод озер в системе вода–порода ощущается дефицит насыщенности вод по гипсу ($CaSO_4 \cdot H_2O$) и ангидриту ($CaSO_4$) (рисунок), однако в глубинных частях озер, осаждение ихвозможно в зонах разгрузки минерализованных сульфатных подземных вод насыщенных сероводородом. В грязях озера 1 было установлено [2] присутствие $CaSO_4 \cdot H_2O$ (до 3.3 % на сухое вещество) (табл. 2).

Отличительной особенностью вод Параськиныхозер является высокое содержание кремния (табл. 1), что определяет перенасыщенность вод по отношению к SiO_2 (кварцу, халцедону и др.), создает благоприятные условия для развития диатомовых водорослей [1], из всего выявленного разнообразия альгофлоры диатомеи стравляют более 70 %. По гидрогеохимическим расчетам возможно осаждение анальцима ($Na_2(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 2H_2O$) (за исключением вод из глубинной части озера-3) и многих глинистых минералов(каолинита, иллита, смектита, сапонита и др.). Многочисленные проявления анальцимаизвестны в толщах пермских терригенных отложений Тимана.

Таким образом, использование методов химической термодинамики при изучении гидрогеохимических систем,оценка степени насыщенности вод озер по отношению к минералам и сравнение полученных результатов с минеральным составом современных осадков показало сложность и неравновесность системы как в водоеме (изменение параметровс глубиной), так и межу карстовыми озерами, сформированными в сходных условиях. Взонегипергенеза в водных открытых системах минералообразование контролируется температурой, Eh–pH и определяется химическим и газовымсоставом вод, обусловленным разнообразием вмещающих карбонатно-терригенных и сульфатных пермских толщ. В процессах отложения карбонатов принимают участие и представители водной гиробиоты – харовые и диатомовые водоросли, и моллюски.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований УрО РАН: №12-П-5-1011,№ 12-У-5–1015и № 12-4-7-004-Арктика.

Литература

1. Биологическое разнообразие особо охраняемых территорий Республики Коми. Водный памятник природы «Параськины озера». Выпуск. 20. / Отв. ред. С. В. Дёгтева, Е. Н. Патова. Сыктывкар, 2014. (в печати).

2. *Петрова Т. И., Лапицкая В. Ф.* Отчет о результатах гидрогеологической съемки масштаба 1:200 000 на территории листа P-39-V. Ухта, 1973 г. Рукописная. Комигеолфонд № 4553.

3. SOLMINEQ-88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions. Y.K. Kharaka and all. U. S. Geological survey. Water-Resources Investigation Report 88–4227. California, 1988.

Многообразие слабоупорядоченных состояний углерода. Алмазоподобное стекло

Т. Г. Шумилова[1], А. Ф. Гончаров[2], С. С. Лобанов[2], С. И. Исаенко[1], С. С. Шевчук[1], М. А. Раппенглюк[3], С. Н. Ткачев[4]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар
[2]Геофизическая лаборатория Института Карнеги Вашингтонского университета, Вашингтон, США
[3]Институт междисциплинарных наук Гильхинга, Гильхинг, Германия
[4]Аргоннская национальная лаборатория, США

Углеродные вещества характеризуются широким разнообразием углеродных фаз с моноэлектронным состоянием и смесями, многие из которых имеют важное практическое значение, и интерес к открытию новых углеродных материалов постоянно растет. Выявление новых углеродных фаз и их полигенности в природе имеет фундаментальную значимость и прикладное значение для решения вопросов генетического моделирования геологических объектов, в том числе месторождений полезных ископаемых, а также.

Хорошо изучены на данный момент кристаллические углеродные фазы, в то время как понимание специфики состояния углерода в слабоупорядоченных веществах и механизмах их формирования еще далеко от совершенства. Надо сказать, что в последнее время существенное внимание уделяется именно аморфным углеродным материалам таким как аморфный алмазоподобный углерод (смесь sp^3 и sp^2 состояний), получаемый методом поликонденсации из газовой фазы при низком давлении, а также относительно широко изучается стеклоподобный и шунгитоподобный углерод (преимущественно с графитоподобным состоянием углерода – sp^2-состоянием). В то же время существенно возрос интерес к изучению аморфного углерода при экстремально высоких давлениях и температурах в связи с предполагаемыми уникальными свойствами, возникающими при экстремальных условиях, в том числе очень высокой твердостью.

Теоретически, одним из способов получения аморфного углерода может быть консолидация жидкого состояния с образованием стекла. Однако, при изучении жидкого состояния углерода и продуктов его консолидирования возникает множество технических проблем в связи с очень высокими температурами плавления углерода – порядка 4500 K. Несмотря на это жидкий углерод исследуется уже достаточно давно, включая область плавления алмаза, диаграмма фазового состояния углерода постоянно развивается, теоретически она проанализирована уже до 12000 K и 400 ГПа. Наиболее интенсивное изучение жидкого углерода проводится в Объединенном институте высоких температур РАН. Особенно трудно достижимыми являются экспериментально контролируемые измерения экстремально высоких температур, которые производятся только в нескольких лабораториях в мире. В связи с этим экспериментальный синтез новых углеродных материалов с контролем измерения экстремально высоких температур, выдерживаемых относительно длительное время, является уникальным и может позволить получить принципиально новые углеродные материалы и новые механизмы их синтеза. В отношении природных объектов температуры, соответствующие области существования жидкого углерода, могут быть теоретически связаны с импактитами, фульгуритами, глубинными оболочками Земли, других планет и звезд. В связи с этим, представляет интерес оценить возможность находок углеродных стекол и в природе.

Нами проведены экспериментальные исследования с применением алмазных наковален с двухсторонним лазерным нагревом [1, 2] и возможностью проведения спектрорадиометрических измерений температур непосредственно при проведении эксперимента “in situ” при условии изолирования системы от алмаза наковален инертным газом [3]. В результате экспериментов нами в ходе синтеза свободного углерода были достигнуты температуры 7000–13000 K и повышение давления в системе от стартового 11.5 ГПа до 50-100 ГПа. Следует особо отметить, что выдерживание системы в экстремальных условиях [3] было осуществлено в течение полутора минут, что является исключительно длительным по сравнению со всеми ранее проводившимися экспериментальными исследованиями, после чего система охлаждалась со скоростью не менее 50000–100000 K/c до температуры 2000 K. Достигнутые сверхвысокие температуры помимо спектрорадиометрических измерений в проведенных экспериментах также доказываются наличием признаков плавления и кипения иридия, которая при условии высокого давления должна быть близка к зафиксированным нами температурам порядка 7000 K и более.

Согласно PT-условиям эксперимента и диаграмме фазового состояния в произведенных экспериментах свободный углерод находился в жидком состоянии. Учитывая скорость остывания 50000–100000 K/c и состояние близкое к аморфному, со-

держащее в аморфной матрице алмазные нанокристеры размером порядка 10 нм, синтезированное вещество представляет собой при нормальных условиях оптически прозрачное алмазоподобное углеродное стекло.

Для диагностики продуктов синтеза был применен комплекс методов, включающий высокоразрешающую рамановскую спектроскопию, рентгеновские синхротронные исследования, сканирующую электронную микроскопию и поэлементное картирование с помощью микрозондового анализа. Полученный алмазоподобный углерод ведет себя стабильно при нормальных условиях, видимых изменений визуально и инструментально зафиксировано не было на протяжении нескольких месяцев. Мы предполагаем, что синтезированное углеродное вещество обладает специфическими свойствами, учитывая существенно уменьшенный параметр кристаллический структуры алмазных кристаллитов (a=3.519 Å, при стандартном значении – 3.57 Å), находящихся внутри аморфной матрицы под остаточным давлением порядка 12 ГПа, следовательно, синтезированное вещество должно иметь очень высокую твердость, существенно превышающую стандартную твердость кристаллического алмаза.

Таким образом, в ходе проведенных нами экспериментов впервые было получено углеродное алмазоподобное стекло в экстремальных условиях температуры и давления. Стабильное поведение вещества при нормальных условиях позволяет оценивать его в качестве потенциально нового материала. Проведенные эксперименты позволили экспериментально показать возможное фазовое состояние углерода в составе богатых углеродом звезд, в том числе совместное нахождение углерода алмазного типа и кислорода. В то же время, учитывая результаты проведенных экспериментов, сверхвысокую скорость кристаллизации жидкого углерода, мы приходим к выводу о том, что углеродное стекло не может образоваться в природных условиях, так как уже при скорости остывания 50000–100000 K/c, достигаемой только в алмазных наковальнях, углеродный расплав начинает кристаллизоваться. Для природы такие быстрые условия остывания невозможны, в том числе в импактных процессах.

Литература

1. *Bayarjargal L., Shumilova T. G., Freidrich A., Winkler B.* Diamond formation from CaCO3 at high pressure and temperature // European Journal of Mineralogy. Volume 22, № 1, 2010, pp. 29–34.

2. *Шумилова Т. Г., Исаенко С. И.* Термическая эмиссия в процессе формирования углеродных фаз из расплава кальцита // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 2. С. 2–5.

3. *Shumilova T. G., Goncharov A. F., Lobanov S.* at al. Manmade «carbon star»: extremely produced diamond-like glass // Nature. 2014. (submitted).

Экспериментальное исследование межфазового распределения REE (La, Ce), Sr, Cs в боросиликатных и алюмофосфатных системах

Н. И. Сук, А. Р. Котельников

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл.; *sukni@iem.ac.ru*

Ранее многочисленными экспериментальными исследованиями была установлена избирательная концентрации элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости [1, 2]. Полученные данные, повидимому, могут оказаться полезными при разработке способов обогащения и извлечения некоторых рудных элементов из соответствующих пород и некондиционных руд, а также при разработке методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Стекла, как метастабильная фаза, не отвечают требованиям к матричным материалам для долговременного хранения радионуклидов [3]. Поэтому необходима разработка матричных материалов на основе кристаллических фаз, стабильных в условиях земной коры — то есть минералов. Наши опыты были направлены на изучение избирательной концентрации REE (La, Ce), Sr, Cs расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости. В качестве расплавов-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления в платиновых ампулах. Исходным веществом служили модельные боросиликатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti, предварительно наплавленные при T=1200 °C, P=1 кбар в течение 3 час. на установке высокого газового давления или в КО-14 при T=1200 °C, а также модельные алюмофосфатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, предварительно наплавленные при T=1250 °C,

P=1 кбар в течение 6 час. на установке высокого газового давления, и реактивы SiO_2, $NaPO_3$ и $(Na_{1.5}Li_{1.5})_3AlF_6$. Продукты опытов анализировались на микрозонде.

Система боросиликатное стекло – фосфатная фаза. Эксперименты проводились при T=1200 °C, P=1 кбар продолжительностью 3 часа на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O. В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным расплавами, которые образовывали слои или капли одного расплава в другом. При этом происходило разделение элементов между фазами: Si и Al обогащали фазу боросиликатного стекла, а Ti, Mg, Ca, Na, P – фосфатную фазу. Из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Ce обогащают фосфатную фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле.

Система боросиликатное стекло – алюмофторидная фаза. Эксперименты проводились при T=800 °C, P=1.5 кбар продолжительностью 7 дней на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в «сухих» условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O. В результате экспериментов получена жидкостная несмесимость между боросиликатным и алюмофторидным расплавами, а также разделение элементов между фазами: Si, Ti, Al, K обогащают фазу боросиликатного стекла, а Mg, Ca, Na, (F) перераспределяются в алюмофторидную фазу. Из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Ce обогащают алюмофторидную фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле.

Система алюмофосфатное стекло – SiO_2. Эксперименты проводились при 1200 °C, P=2 кбар продолжительностью 6 час. на установке высокого газового давления в платиновых ампулах в сухих системах и в присутствии воды. В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами, и происходило разделение редких элементов между фазами. Полученные данные показывают преимущественное концентрирование Sr в фосфатном расплаве, а Cs – в силикатном. Редкоземельные элементы концентрируются в кристаллах монацита.

Система алюмофосфатное стекло – алюмофторидная фаза. Эксперименты проводились при T=800 °C, P=1.5 кбар продолжительностью 7 дней на установке высокого газового давления. В сухих системах с добавлением алюмофторида ликвации не наблюдается, хотя отмечается неоднородность составов стекол, в водосодержащих системах присутствуют закалочные фазы (по-видимому, криолит). Редкие земли концентрируются в кристаллической фазе (редкоземельных фосфатов).

Литература

1. *Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. И.* Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М: ГЕОС. 2005. 188 с.

2. *Сук Н. И.* Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах // Петрология, 1997. Т. 5, N 1, С. 23-31.

3. *Ringwood A. E., Kesson S. E., Reeve K. D.* et al. Synroc. Radioactive waste forms for the future. Ed. W. Lutze and R.C. Ewing. 1988. Chap. 4.

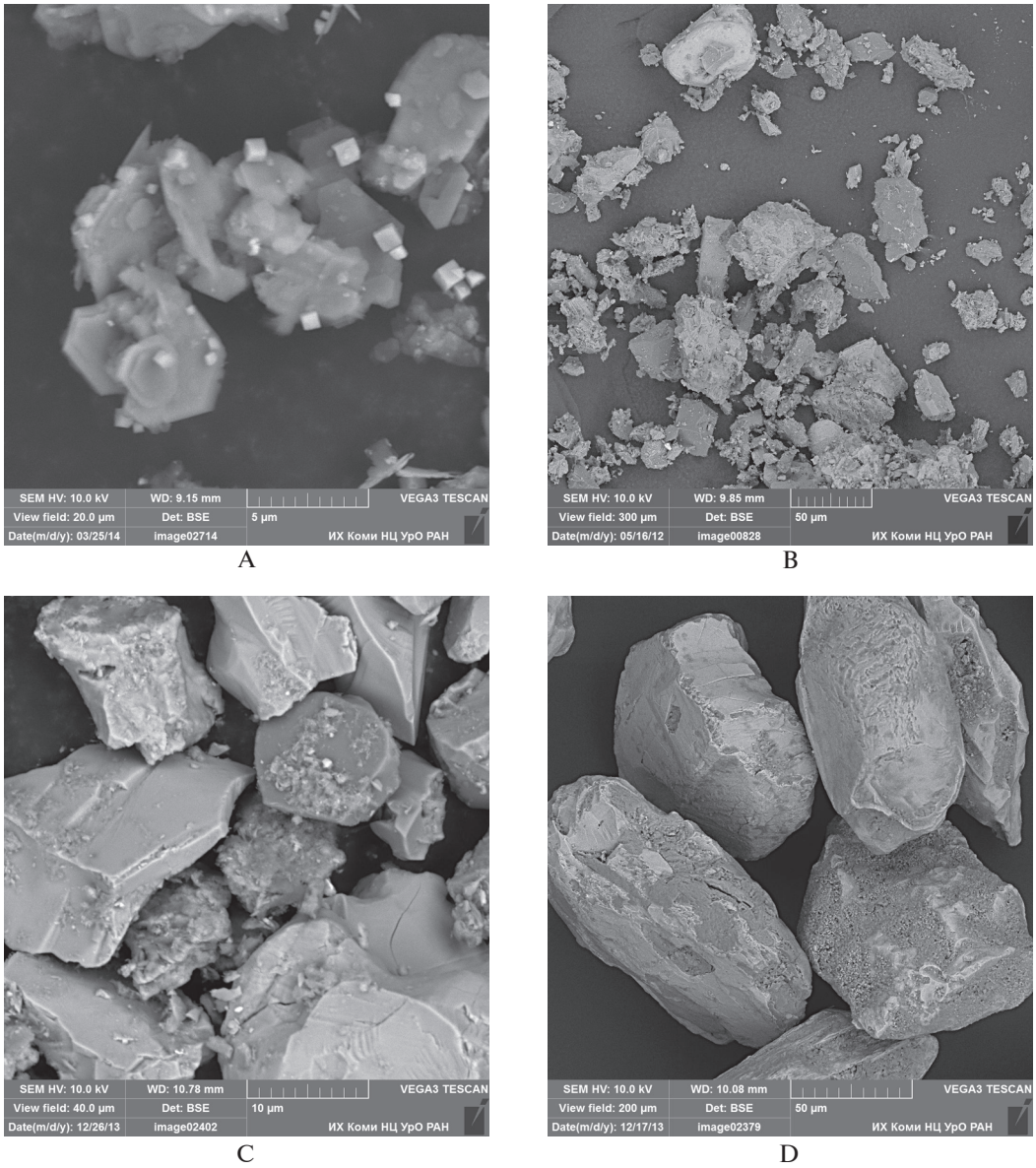
Сравнительный анализ состава и морфологии частиц титансодержащего сырья

Л. Ю. Назарова, Ю. И. Рябков

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *nazarova-lu@chemi.komisc.ru*

В последние годы возрос интерес к природному титансодержащему сырью и особое внимание уделяется изучению, технологической оценке и разработке новых схем переработки минерального сырья, включая так называемое техногенно-минеральное сырье. Поиск технологических путей решения проблемы обогащения труднообогатимых руд, в частности природного рутилового сырья, в настоящее время не теряет актуальности, т. к. химическая чистота и фазовый состав, морфологические особенности титанооксидных материалов определяют наиболее важные эксплуатационные свойства. В связи с этим нами были сопоставлены фазовый (минеральный) состав исходного сырья и его текстурно-структурные характеристики.

Для решения этой задачи выбран оптимальный комплекс методов – сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия и рентгеновская порошковая дифрактометрия, что позволяет выявлять все минеральные фазы, проводить их диагностику, прогнозировать технологические свойства рудных минералов. Нами проведены исследования образцов титансодержащего кварца Пижемских песчаников (РК), лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (РК), рутилового концентрата Дафушанского месторождения (КНР) и продуктов термообработки образцов ильменит-рутил-циркониевых песков месторождения «Центральное» (Тамбовская область).



Электронно-микроскопические изображения микроструктуры представительных образцов. a — обр. 13-3-3, b — обр. ЛК1, c — обр. 13-1-1, d — обр. IT

Как показало изучение кварца песчаников Пижемского месторождения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1], кварц пижемских песчаников обогащен структурными примесями алюминия и титана. Это подтверждается и данными рентгенофлуоресцентного анализа: 73.22 % SiO_2, 8.65 % TiO_2, 14.14 % Al_2O_3. Исследуемый образец песчаника Пижемского месторождения (обр.13-3-3), по данным рентгенофазового анализа (РФА), состоит из кварца (~96 %) и рутила (~4%) и представляет собой мелкодисперсный порошок светло-коричневого (с розовым отливом) цвета (рис. 1, A). Плоские слоистые фрагменты размером от 5 до 10 мкм слагают агломераты, максимальный размер которых достигает 100÷200 мкм и на поверхности которых наблюдаются белые микронные кубики.

50 %-ый лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения (обр. ЛК1) по данным РФА состоит из кварца (59 %) и оксидов титана (в сумме 41 %). СЭМ показывает, что основными элементами микроструктуры являются зерна кварца, размер которых достигает 50мкм (рис. 1, B), на поверхности некоторых из них имеются небольшие титаноксидные вкрапления размером около 10 мкм.

Представительная проба концентрата Дафушанского месторождения рутила провинции Хубэй (КНР) (образец 13-1-1) по данным рентгенофлуоресцентного анализа содержит в пересчете на оксиды, масс. %: TiO_2 – 66, Fe_2O_3 – 16, SiO_2 – 11, Al_2O_3 – 5, CaO – 2. Фазовый состав представлен в основном рутилом (~70 %), ильменитом (<5 %) и сфеном (~25 %). По данным СЭМ, исследуемый образец представляет собой мелкодисперсный порошок коричневого цвета, размеры частиц которого не превышают 50 мкм (рис. 1, C). Также наблюдаются кристаллические агломераты, на поверхности которых обнаруживаются рутиловые частицы октаэдричес-

кой формы размером до 2 мкм и небольшие включения белого цвета (возможно, с содержанием кальция) размером менее 5 мкм.

Представительный образец продукта переработки тамбовского ильменита (обр. IT) представляет собой полидисперсный агрегат темно-серого цвета (рис. 1, D), состоящий из зерен рутила размером не более 100 мкм с железистыми включениями в 1-2 мкм. Проведенный РФА показал, что основными фазами являются рутил (~50 %), гематит (~40 %), причем фазы рутила и гематита наблюдаются визуально, и в небольших количествах (примерно по 5 % соответственно) присутствуют фазы кварца и шриланкита $ZrTiO_4$.

Таким образом, изучение минерального и химического состава данных объектов подтвердило высокую неоднородность вещественного состава, низкое содержание ценных компонентов. По ряду признаков их можно отнести к комплексным рудам и прогнозировать возможность использования в качестве компонентов строительных материалов. Использование специальных технологических схем, включающих стадии флотации высокоселективными флотореагентами нового поколения, гидротермальной обработки или карботермии [2], позволит получать из обедненного сырья товарных продуктов для производства функциональных материалов на основе соединений кремния и титана.

Литература

1. *В. П. Лютоев, А. Б. Макеев.* Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман) // Литосфера, 2013. № 4. С. 110–120.

2. *Б. А. Голдин, Ю. И. Рябков, П. В. Истомин.* Петрогенетика порошков, керамики и композитов. Сыктывкар, 2006. 276 с. (Коми научный центр УрО РАН).

Определение разориентации и деформации решетки Методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

А. П. Петраков[1], А. И. Мамонтов, С. П. Зимин[2]

[1] Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *petrakov@syktsu.ru*

[2] Ярославкийский государственный университет им. П. Г. Демидова, Ярославль

Исследования структуры материалов занимают одно из ведущих позиций в научно-техническом прогрессе. Особенно это характерно для рентгенодифракционных методов, эффективно используемых в науке и технике из-за неразрушающего характера проводимых исследований и полноты получаемой информации о структуре кристаллов [1]. Высокоразрешающая схема рентгеновской дифракции увеличивает возможности исследования реальных структур [2].

На дифрактограммах, полученных в схеме с одноосевым дефрактометром, ширина линий обычно больше чем у эталонных образцов. Это может быть вызвано как присутствием разориентированных субъзерен так и деформированных областей. По формуле Дебая-Шеррера можно оценить вклад обоих факторов. Трехосевая схема позволяет отдельно получить дифракцию обусловленную разориентацией субъзерен и деформированными областями.

Цель работы состоит в исследовании разориентации и деформации решетки в многослойных структурах с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

Высокоразрешающий дифрактометр имеет три оси вращения. Первая ось расположена после источника рентгеновского излучения. Вокруг её вращается монохроматор, представляющий собой высокосовершенный монокристалл с прорезанным каналом вдоль одного из кристаллографического направления. Монохроматор вращается только при настройке монокристалла таким образом, чтобы излучение попадало в прорезанный канал под углом Брэгга. Излучение, проходя по каналу, многократно отражается, в результате чего уменьшается расходимость. Полуширина излучения после монохроматора измеряется угловыми секундами. Вторая ось расположена после монохроматора и служит для вращения образца. Между образцом и детектором находится третья ось, вокруг которой вращается кристалл-анализатор, аналогичный монохроматору.

При вращении образца с неподвижным анализатором происходит диагностика разориентированных областей, расположенных вдоль поверхности. Каждая область дает свой максимум. Расстояние между максимумами соответствует углу разориентации. В случае одновременного вращения образца и анализатора в режиме (J-2J) происходит диагностика деформированных областей расположенных от поверхности в глубь образца. Каждая деформированная область дает свой максимум. Расстояния между пиками соответствуют величине деформации.

Объектами исследования служили пористые пленки: PbTe и PbSnSe. На основе бинарных соединений халькогенидов свинца PbX (X = Te, Se, S) изготавливаются системы инфракрасной оптоэлектроники и термоэлектрических устройств [3]. Халькогениды свинца относятся к классу полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$. В природе материалы встречаются в виде минералов алтаита (PbTe), клаусталита (PbSe) и галенита (PbS). По внешнему виду эти непрозрачные кристаллы обладают металлическим блеском. Имеют гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Величина постоянной решетки лежит в интервале от 5.94 до 6.46 Å. Высокая температура плавления (1193-1351 K) по сравнению с температурой плавления свинца (510 K) играет важную роль при формировании наноструктур.

Поры получались анодной электрохимической обработкой плоскопараллельных пластин. Анодной электрохимической обработке подвергались эпитаксиальные структуры PbTe/ PbSe /CaF_2/Si(111) на стандартных кремниевых пластинах, что позволило обойтись без плоскопараллельных пластин PbTe большой площади. Кремниевая подложка имеет гранецентрированную кубическую решетку типа алмаза с параметром решетки 5.43 Å. Тонкий слой CaF_2 (2 нм) служит буферным. Толщина пленок халькогенидов свинца составляла от 1.4 мкм до 6.3 мкм. Разориентация слоев и деформация решетки изучалась на двух- и трех-осевом дифрактометрах. Розориентация составила десятки ангстрем, а деформация ~ 10^{-6}.
Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 13-02-00381).

Литература

1. *Боуэн Д. К., Таннер Б. К.* Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука. 2002. 274 с.

2. *Петраков А. П.* Исследование приповерхностных слоев веществ рентгеновскими методами дифракции, рефлектометрии и фазового контраста. Сыктывкар.: СыктГУ. 2007. 148 с.

3. *Зимин С. П., Горлачев Е. С.* Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль.: ЯрГУ. 2011. 232 с.

Особенности водного Na_2CO_3-содержащего флюида по данным синтетических флюидных включений в кварце

З. А. Котельникова[1], А. Р. Котельников[2]

[1]ИГЕМ РАН, Москва; *kotelnik@igem.ru*

[2]ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл.; *kotelnik@iem.ac.ru*

Экспериментальное изучение фазовых равновесий в флюидосодержащих системах необходимо для реконструкции условий протекания процессов минералообразования в природных условиях, а также для дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований. В данной работе рассмотрены гетерогенные флюидные равновесия в силикатно-водной системе H_2O–Na_2CO_3–SiO_2.

Обе граничные бинарные системы H_2O–Na_2CO_3 и H_2O–SiO_2 принадлежат к P–Q-типу с метастабильным расслаиванием жидкости. Часть системы H_2O–Na_2CO_3–SiO_2, богатую водой, при температурах 300-400єС и давлениях, превышающих давление насыщенного пара, исследовали Бутузов и Брятов (1957). Они отметили, что в гомогенной области растворимость кварца прямо зависит от концентрации соли в воде, но при гетерогенизации флюида (появлении двух жидкостей контрастной плотности, которые они назвали тяжелой и легкой фазами) потери веса кварца резко возрастали. При этом тяжелая фаза содержала 30-50 мас.% SiO_2 и концентрировала Na_2O.

В данном исследовании применяли метод синтетических флюидных включений в кварце. Эксперименты проводили при 1000–3000 бар и 700 °С. Были проведены параллельные опыты, в которых при прочих аналогичных условиях помимо кварца присутствовал альбит. Предполагалось, если присутствие алюмосиликата скажется на результатах эксперимента, это можно будет расценивать как косвенное доказательство неинертности кварца относительно флюида.

Опыты при P=1 кб: в некоторых из синтезированных включениях при температуре 250 °С них появлялась еще одна жидкая фаза, т. е. происходило расслоение жидкости. Следовательно, на диаграмме состояния системы присутствует область расслоения жидкости в присутствии пара. Два водно-солевых раствора и пар сосуществовали во включении в интервале температур 250÷382 °С. В образце из опыта в присутствии альбита не встречены включения, в которых происходило расслоение жидкости. Результаты изучения включений позволяют сделать вывод о том, что флюид в условиях опыта был гомогенным.

Сравнение результатов изучения включений, синтезированных в присутствии альбита и без него свидетельствуют о том, что альбит активно влиял на равновесия во флюиде. Это может свидетельствовать о высокой растворимости альбита в карбонатсодержащих растворах.

Опыты при P=2 кб: проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что параметры опыта близки к фазовой границе. В опыте в присутствии альбита флюид находился в гетерогенном состоянии. Появились двух- и трехфазных включения со стеклообразной фазой Gl+V+(S), из которой при температуре 250 °C началось выделение многочисленных жидких пузырьков. По мере нагревания они скапливались вокруг газа, который растворялся в жидкости при 351–361 °C. Если принять, что флюид представлен чистой водой, а стекло является силикатом натрия, то можно оценить количество воды, растворенной в стеклообразной фазе при комнатной температуре. Оно колеблется в пределах 9–13 мас. %.

Включения, синтезированные при P=3 кб. Наличие включений низко- и высококонцентрированных, а также содержащих стеклообразную фазу, свидетельствует о том, что при условиях опыта сосуществовало три несмесимые фазы.

Согласно полученным экспериментальным результатам, фаза гетерогенного флюида, захваченная при условиях опыта в верхней двухфазной области, при снижении температуры и давления, в свою очередь, может расслаиваться на две некристалличесские фазы. Гетерогенизация сопровождается радикальным перераспределением растворенных компонентов между несмесимыми фазами. В случае присутствия рудных компонентов, последние также будут обогащать или обеднять одну из несмесимых фаз. Если же гетерогенизация протекает в несколько стадий, разделение компонентов между несмесимыми фазами будет еще более эффективным.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить широкое развитие процессов флюидной несмесимости в природе в интервале температур и давлений, отвечающем условиям от отделения флюида от магмы вплоть до гидротермального процесса, при этом возможно многостадийное протекание гетерогенизации флюида.

При обособлении такая флюидная фаза способна транспортировать одновременно компоненты и жильных и рудных минералов. Важным моментом является тот факт, что для разгрузки такого флюида сброс давления может иметь большее значение, чем падение температуры.

8. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья

Роль техногенной онтогении в структурном анализе руд и продуктов обогащения

Б. И. Пирогов
ФГУП ВИМС им. Н. М. Федоровского; *pirogov_boris@inbox. ru*

Внедрение в практику минералого-технологической оценки руд и продуктов обогащения учения Д. П. Григорьева [1–2] *об онтогении минералов позволило глубже понять как природу становления, так и изменения технологических свойств минералов (ТСМ —* плотностные, магнитные, полупроводниковые, люминесцентные, флотационные и др.*)*. **Онтогенический подход с учетом данных технологического эксперимента обеспечивает [2–4]*:* а)** *оценку гетерогенности особенностей конституции минералов и закономерностей их изменчивости в природном и техногенном гранулярном спектре;* **б)** *выбор оптимальных условий раскрытия зерен полезного компонента;* **в)** *оптимизацию технологического процесса с учетом контрастности свойств разделения минералов;* г) *определение последовательности технологических операций* с целью достижения наиболее эффективных условий разделения минералов, с учетом размерного фактора и морфоструктурных характеристик вновь формирующихся обломочных малых частиц (ОМЧ)*;* **д)** *выделение при геолого (минералого) — технологическом картировании типов и сортов руд,* их всесторонней минералого-технологической характеристики**. Опираясь на исследования вещественного состава, текстурно-структурных признаков, физико-механических и физико-химических свойств руд различных генетических типов; законы минералогии – информационные, резонанса, инерции; учитывая взаимосвязи и во многом подобие между процессами минералообразования (преобразования) в Природе и Технологии; данные технологических экспериментов, мы формируем наши представления о ТСМ.** При этом следует иметь в виду, что ***«жизнь», начатая в геологических процессах, продолжается в технологических аппаратах. Это отражает двоякую природу ТСМ*** [3]: с одной стороны, они определяются взаимосвязью с генезисом, конституцией и морфологией, с другой – изменениями морфологии, конституции минералов и, как следствие, природных свойств их при рудоподготовке и обогащении (в цепи МПИ → обогатительная фабрика → хвостохранилище). Здесь и появляется возможность получить прямую информацию о **технологической онтогении (ТО)** — генезисе технологической «жизни» минералов — **минеральных ОМЧ** по данным изменчивости первичной морфологии и особенностей их кристаллохимии. Длительность природных процессов, которые формируют ТСМ, до установления термодинамического равновесия исчисляется тысячелетиями. ***Быстро же текущие технологические процессы, обусловленные производительностью аппаратов, интенсивно разрушая естественную информационную структуру минерала, медленнее передают ее новым продуктам процессов в более или менее сохранившемся виде.*** Согласно принципу наследования структурных, вещественных и морфологических признаков минералов, их ТС потенциально проявляются в различных эволюционных рядах минералов (ассоциаций), отражающих непрерывное направленное развитие процессов минерагенеза (результат взаимодействия в различных энергетических полях минералов со средой) [5–6]. Этот принцип важно учитывать при разработке технологических схем, управлении ими, модифицировании минералов. **ТО минеральных преобразований** четко просматривается еще на заключительной стадии процессов рудообразования, как это показано нами при изучении магнетитовых руд различных генетических типов [7]. Причем, несовершенства кристаллической структуры существенно влияют на ТСМ, особенно полупроводников. Это детально исследовалось В. И. Ревнивцевым [8–9]. На примере изучения минералов с совершенной структурой кварца и полевого шпата им было показано, что их ТС являются суперпозицией свойств, определяемых конституцией и характерными дефектами кристаллической решетки. Причем, для некоторых структурно-чувствительных свойств, определяющих их поведение при радиометрическом обогащении, флотации, магнитной и электрической сепарации, последние являются решающими. Им сформулирован феноменологический подход к использованию направленной генерации характерных дефектов для избирательного изменения ТСМ. Д. П. Григорьев [1] подчеркивал, что, *познавая генезис минералов, как в природе, так и технологии, мы можем подойти к возможному рациональному использованию МС.* ***Исследуя морфологию, особенности конституции индивидов и агрегатов рудных минералов, срастаний с другими минералами в рудах и продуктах обогащения важно выразить телесно изменчивость и эволюцию их ТС и признаков с использованием комплекса современных методов анализа.*** Это позволит глубже проникнуть в природу этих свойств, определить степень их контрастности и учесть при сепарации, возможности управления процессами обогащения, предложить методы селективного выделения минералов с использованием *новых систем рудоподготовки и обогащения руд.* Обработка полученной инфор-

мации при детальном изучении минеральных ассоциаций на основе онтогении и данных технологического эксперимента с выявлением типоморфных признаков (в том числе, технологических с учетом классов крупности) и ТСМ, выявления закономерностей изменчивости минералов в морфоструктурном ряду, позволяет корректно оценивать обогатимость руд различных генетических типов.

Литература

1. *Григорьев Д. П.* Позиции онтогении минералов. // ЗВМО, 1978, ч. 107, в. 4, с. 407-415.

2. Онтогения минералов и технологическая минералогия (отв.ред. Мельник Ю П..// Киев: Наук. Думка, 1988.

3. *Пирогов Б. И.* Роль минералогических исследований в обогащении руд. // Минерал. Журнал. 1982. № 1. С. 81–92.

4. *Пирогов Б. И.* Онтогенический метод в познании технологических свойств минералов. // Проблемы онтогении минералов. Л.: Наука, 1985. С. 22–30

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

6. *Юшкин Н. П., Хомяков А. П., Евзикова Н. З.* Принцип наследования в минералогенезисе. Сыктывкар: Препринт. 1984, в. 93, 32 с.

7. *Пирогов Б. И., Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н.* Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988, 304 с.

8. *Ревнивцев В. И.* Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых. // ЗВМО. 1982. Вып. 4. С. 4–20.

9. *Ревнивцев В. И, Доливо-Добровольская Г. И., Владимиров П. С.* Технологическая минералогия обломочных малых частиц. СПб.: Наука, 1993, 248 с.

Влияние структурных неоднородностей на свойства кварца

Л. Т. Раков, В. Т. Дубинчук

ВИМС, Москва; *rakovlt@mail.ru*

Исследования кварца методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали существование в нем структурных неоднородностей особого вида, названных нами демпферными зонами.

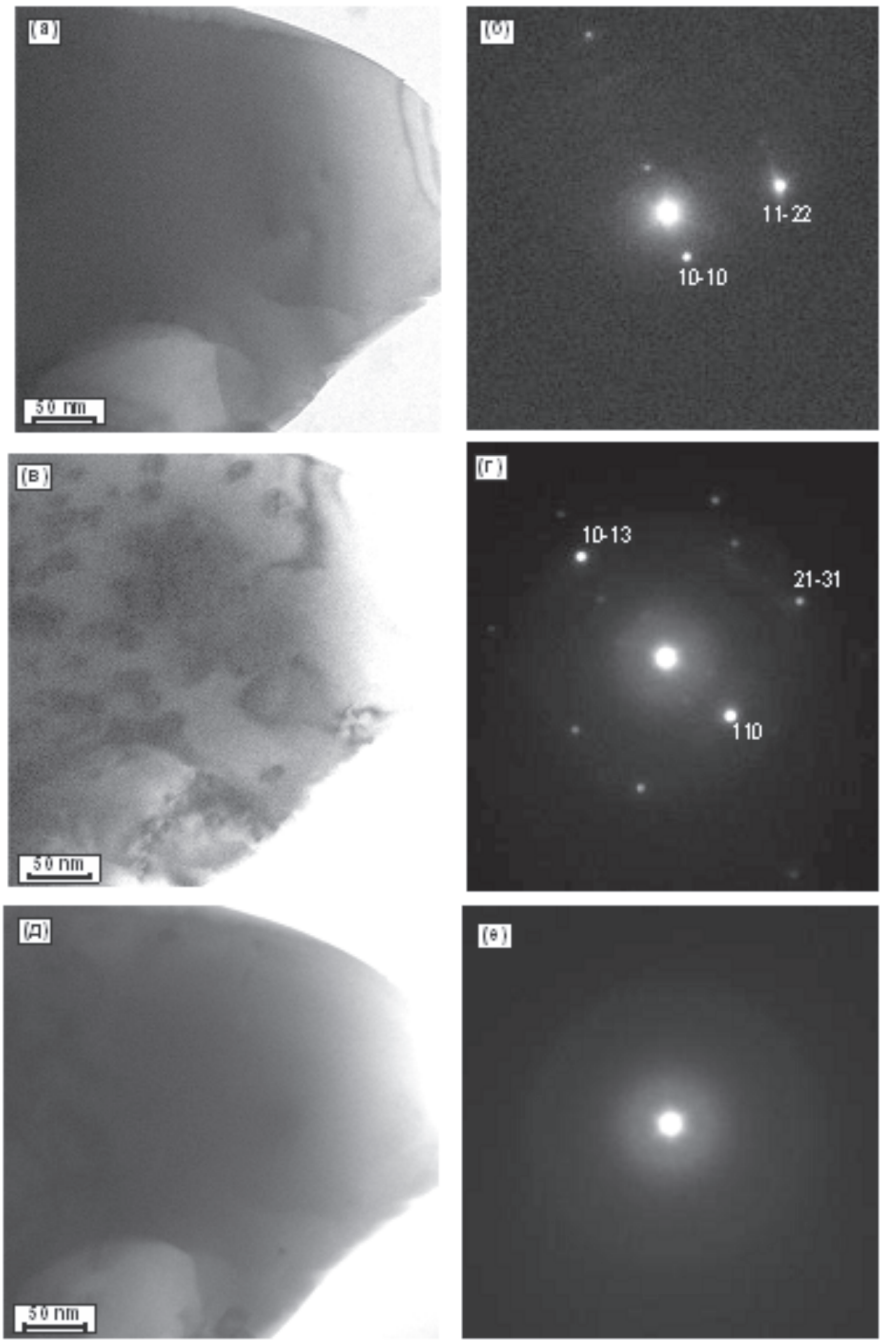
Установлено, что демпферные зоны под действием внешних факторов могут менять свое состояние и влиять на свойства кварца. Чувствительность этих зон к внешнему воздействию определяется их необычным строением. Мы предполагаем, что они представляют собой своеобразные коллоидные системы, в которых дисперсной средой является обогащенный примесями кремнезем, а дисперсными частицами – наноразмерные кристаллы кварца. Ввиду ускоренного роста кварца вдоль оси L_3, они имеют форму, вытянутую вдоль этой оси, и ориентированы параллельно друг другу.

Обнаружено, что при температурах $T \geq 400$ °С дисперсная среда переходит в вязкотекучее состояние, при котором атомы примесей приобретают высокую подвижность. Примеси, имеющие разный электрический заряд, коагулируют друг с другом, способствуя очистке кремнезема и кристаллизации кварца. В результате количество нанокристаллов кварца в демпферных зонах резко возрастает. При этом новообразованные и первичные кристаллы способны формировать единую кристаллическую структуру. По характеру поведения кремнезем в демпферных зонах напоминает термотропные жидкие кристаллы.

Показано, что радиационное воздействие вызывает обратный процесс. Оно способствует рассеиванию коагулированных частиц и разупорядочению кристаллической структуры кварца. При больших дозах облучения наблюдается метамиктизация минерала.

Под действием электронного пучка микроскопа в демпферных зонах кварца могут протекать инверсионные переходы. В начальный момент демпферные зоны (рис., а) характеризуются слабо выраженной картиной микродифракции (рис., б), и не отличаются от обычных зон дефектности. При облучении электронами кремнезем в них быстро нагревается и переходит в вязкотекучее состояние. Последующая коагуляция примесей и кристаллизация кварца в демпферной зоне (рис., в) приводит к появлению системы максимумов микродифракции (рис., г). При дальнейшем облучении проявляется радиационное воздействие пучка, которое сначала вызывает рассеивание коагулированных частиц и разупорядочение кристаллической структуры, а затем – ее полное разрушение (рис., д, е).

Необычное поведение кремнезема в демпферных зонах объясняет высокую текучесть кварца при нагревании и его способность проникать в трещины и полости в горных породах. С ним же связана высокая диффузионная подвижность примесей в кварце, которая обусловливает специфическое развитие изоморфизма в этом минерале [1]. Процессы,



Инверсионные переходы между состояниями кремнезема в демпферной зоне кварца из Кентского пегматитового поля (Казахстан) при разном времени наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе “Technai-12 TWIN” при напряжении 100 кВт. По данным энергодисперсионного анализа в процессе коагуляции участвуют Fe, Al, Au и другие примеси.

протекающие в кремнеземе демпферных зон, могут явиться причиной и других свойств кварца, на первый взгляд, кажущихся невероятными.

Одним из них является потенциальная способность кварца служить аккумулятором природной энергии, прежде всего, радиационной. Дело в том, что разупорядочение кристаллической структуры кварца представляет собой эндотермический процесс, а его кристаллизация – экзотермический. Поэтому инверсионные переходы в демпферных зонах должны сопровождаться накоплением и выделением энергии, соответственно. Данное свойство минерала может играть важную роль в некоторых геологических процессах [2].

Литература

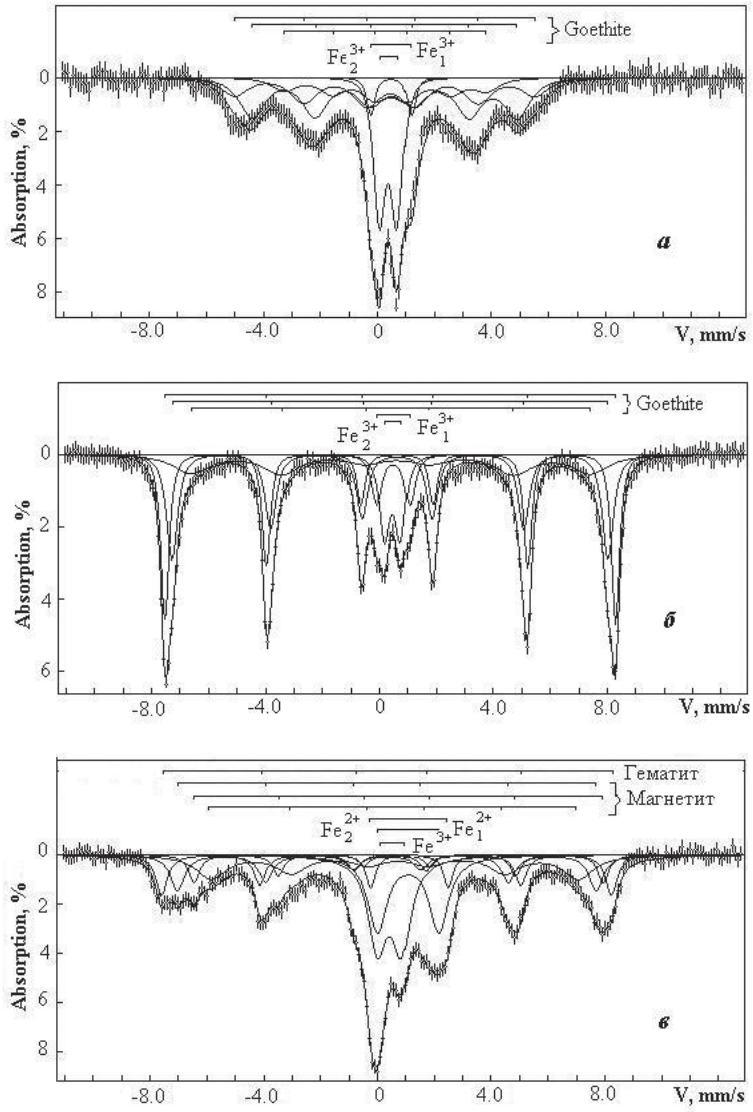
1. *Раков Л. Т., Ткачев А. В., Сахнов А. А.* Генетический анализ кварца пегматитов Мамско-Чуйского слюдоносного района на основе использования распределения изоморфных примесей // Геол. руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 1. С. 48–67.

2. *Lowry A. R., Pérez-Gussinyé M.* The role of crustal quartz in controlling Cordilleran deformation // Nature. 2011. V. 471. P. 353–357.

Фазовый состав табачных руд керченского железорудного бассейна и возможность их омагничивания

А. Б. Брик, В. П. Иваницкий, Н. А. Дудченко, Э. В. Польшин, Г. Г. Влайков
ИГМР им. Н. П. Семененка НАН Украины, Киев, Украина; *ndudchenko@igmof.gov.ua*

В 1992 г Керченский железорудный бассейн как поставщик железной руды для черной металлургии СССР из-за низкого качества сырья и нерентабельности его переработки прекратил добычу руд, а эксплуатируемые месторождения были законсервированы. Запасы железных руд только в месторождении бурых железняков табачных руд составляют близко 800 млн т со средним содержанием в них железа 28.4 %. Табачные руды составляют основную массу железных руд бассейна (до 70 %). Минеральный состав руд, также как и их геохимический состав широко варьируется. Железосодержащие фазы табачных руд главным образом представлены гетитами и гематитами. Предполагается, что с разработкой и внедрением эффективных методов обогащения и комплексной переработки табачных руд, их промышленное и экономическое значение станет привлекательным. Один из методов совершенствования технологий переработки руд может быть связан с изменением структуры и магнитных характеристик железосодержащих минералов – составных руд. Под влиянием внешних факторов эти характе-



МС образца табачной руды (образец 3), полученные при температурах комнатной (*а)* и жидкого азота (*б)*, а также для его омагниченной разности (*с)*.

ристики могут быть существенно изменены. Одним из эффективных факторов воздействия на руды может быть разработанная нами методика омагничивания ее составляющих – минералов с антиферромагнитной структурой (гематит, гетит), путем перевода их термической обработкой с крахмалом в ферримагнитные фазы (магнетиты).

Цель данной работы – изучение методом мессбауэровской спектроскопии фазового состава табачных руд и влияние на него термической обработки с крахмалом. Исследовались 4 образца табачных руд Керченского железорудного бассейна, отобранных из разных разведочных скважин. Термическая обработка образцов с добавкой 3 % от их веса крахмала проводилась в кварцевом минireакторе в диапазоне температур 300–650 °С со скоростью нагрева – охлаждения 70° в минуту.

Мессбауэровские спектры (МС) всех четырех образцов близки по структуре и характеризуются прогибом, т. е. носят релаксационный характер, линии поглощения магнитного расщепления уширены и асимметричны по ширине. Использовав данные по реставрации внутренних магнитных полей секстетов и квадрупольных расщеплений дублетов суммарных спектров, полученные с использованием программы «Distri», все спектры были аппроксимированы набором из трех секстетов магнитного расщепления и двух дублетов квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+}. Обработка спектров выполнена с

использованием программы «Univem2». В качестве примера на рисунке приведены МС третьего образца, полученные при температурах комнатной (*а)* и жидкого азота (*б)*, а также для его омагниченной разности (*с)*. В соответствии с полученными параметрами выделенные секстеты магнитного расщепления спектра исходного образца при комнатной температуре приписаны нами гетитам разной степени дисперсности частиц и обводненности структур. Относительные площади (S) компонент гетита в суммарном спектре для образцов 1–4 составили ~88, 77, 75 и 86 % соответственно. Менее интенсивный дублет с большими значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления связан с поглощением на ядрах ионов Fe^{3+} в структуре парамагнитных фаз (ПМФ), предположительно, связанных с силикатами (S~2; 3; 4; 2 %). Более интенсивный дублет с меньшими значениями указанных параметров (рис., *б*) обязан резонансному поглощению на ядрах ионов Fe^{3+} в структуре суперпарамагнитной фазы (СПМФ) наночастиц гетита (S~10; 20; 21; 12 %), о чем свидетельствует его частичное разрешение (уменьшение его интенсивности до ~ 10 % и соответствующее увеличение вклада секстетов гетита) в низкотемпературном спектре. Измеренные значения намагниченности насыщения, полученные для исходных образцов, составили $M_s < 1$ А·м^2/кг.

Термическая обработка образца 3 с крахмалом сопровождалась его фазовыми превращениями с образованием мелкодисперсных частиц гематита (S~14 %) и магнетита (S=42 %), а также парамагнитных фаз, представленных дублетами Fe_1^{2+} (S~5 %), Fe_2^{2+} (S= 18 %)и Fe^{3+} (S=21 %), предположительно, силикатной природы (рис., *в*). Для структур гематита и магнетита диагностировано высокую степень изоморфизма Fe ! Me (металл). Значения M_s после термической обработки образцов 1–4 увеличились до 12.9, 7.93, 13.65 и 8.64 А·м^2/кг соответственно, что связано в основном с появлением в составе образцов ферримагнитной фазы – магнетита. Значения M_s зависят от содержания в общей массе образца магнетита, стехиометрии его состава и наличия примесей антиферромагнитной и парамагнитной природы.

Результаты полезны для улучшения технологий обогащения табачных руд.

Минералогическое геоматериаловедение в свете развития идей академика Н. П. Юшкина

О. Б. Котова

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

Академик Н. П. Юшкин отмечал: «Минералогическое геоматериаловедение — научное направление о природе, свойствах, технологическом поведении, изменении и разрушении геоматериалов в процессе технического функционирования». Высокий уровень современных экспериментальных технологий дает возможность получить практически любой синтетический материал, но всегда актуален вопрос о приоритетности (целесообразности) использования природного минерального сырья или материалов на синтетической основе. Такие дискуссии идут давно, например, по отношению к цеолитам. Как правило, синтетическое сырье получают в результате использования дорогостоящих технологий и достаточно вредных химических реагентов. В то же время природное сырье (цеолиты, монтмориллониты, опал и др.) при незначительном и недорогом модифицировании своих физико-химических свойств (сорбционных, радиационных и др.) могут служить прекрасной осно-

вой для конкуретноспособных материалов (competitive materials).

Основными конкурентами геоматериам являются материалы на синтетический основе и, соответственно, химические способы получения. Мировая индустрия материалов на синтетическом сырье достигла высоких результатов. Такой материал часто превосходит по технологическим показателям природный. Но нельзя забывать, что, как правило, это связано с дорогостоящим производством, вредными химическими реагентами, нарушением экологии. Сегодня наука и производство требуют креативных, практичных, надежных решений. Именно таким решением являются геоматериалы. Они обладают такими качествами как универсальность, экономичность, экологичность, долговечность.

С вступлением России в мировой рынок резко повысились требования, как к технологическим, так и к экологическим параметрам товарного продукта. Все это предполагает необходимость, во-первых, получения глубоких знаний о минералах, как о носителях необходимых химических элементов и полезных свойств, особенностей их реальной кристаллической структуры; во-вторых, понимания механизмов изменений параметров минералов под влиянием природных и техногенных воздействий; в-третьих, получения готовой продукции, конкурентоспособной на мировом рынке.

Развитие индустрии, использующей геоматериалы, обеспечивается минерально-сырьевым потенциалом страны и физико-химическими основами технологий его освоения. Важным критерием рационального использования минерального сырья является оценка его комплексности. Академик Н. П. Юшкин отмечал, что информация о технических и технологических свойствах геоматериала «хранится» в самом минерале на его различных уровнях структурной организации и выражается в свойствах, а технологическая оценка технического минерального сырья полностью основана на минералогических критериях и «тестово-прогнозном» подходе минералогических методов исследований (TEM, XAS, XRD, и т. д.) с целью мониторинга его физико-химических свойств в процессе технологического модифицирования до получения конечного продукта [2].

Только полный совместный учет природных и техногенных качеств открывает возможность рационального использования сырья и интенсивного ведения технических процессов, что составляет основную цель минералогического геоматериаловедения [1].

Главная (стратегическая) задача минералогического геоматериаловедения заключается в объединении усилий специалистов смежных научных направлений (геологов, минералогов, кристаллографов, химиков, физиков, технологов и др.) для развития теоретических и экспериментальных основ технологий освоения минерально-сырьевых ресурсов, выявление фундаментальных закономерностей образования и свойств природных и техногенных структур (включая наноразмерные фазы), их кинетических и динамических особенностей в технологических процессах, разработка способов направленного изменения и разрушения геоматериалов в процессе технического функционирования как основы синтеза новых материалов и создания наукоемких технологий. В результате совместных междисциплинарных исследований разрабатывается единый подход эффективного освоения минерально-сырьевого потенциала конкретного региона.

Инновационность таких исследований заключается в выявление перспективных геоматериалов и продуктов технологий их обработки, с учетом вещественного состава и механизмов его модифицирования для расширения потребительских возможностей конечного продукта.

Как составная часть минералогического геоматериаловедения развивается **экспериментальное моделирование** структурных преобразований геоматериалов в процессе технологического модифицирования, а также **синтез** ценных минералов (аналогов природным, но с контролируемым составом) для эффективного использования полученных материалов в наукоемких технологиях современной индустрии.

Следует особо отметить разработку **методов направленного изменения состава, структуры и свойств минералов** путём различного рода воздействий (радиационного облучения, термического обжига, акустических и др. полей) с целью расширения ассортимента новых материалов, повышения извлечения полезных компонентов при обогащении и сортности концентратов, а также улучшения их вскрытия при металлургическом переделе. Самым главным практическим приложением таких изысканий – вовлечение исходного некондиционного минерального сырья в технологические процессы [3].

Работа выполнена при поддержке программ РАН 12-М-35-2055 и 12-Т-5-1022.

Литература

1. *Юшкин Н. П.* Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение, ресурсные и технологические проблемы // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 7–8.

2. *Юшкин Н. П.* Минералогические критерии технологической оценки природного (и техногенного) сырья для получения искусственных минералов // Технологическая минералогия главнейших типов месторождений. Л.: Наука, 1987. С. 9–14.

3. *Голубева И. И., Котова О. Б., Рубцова С. А.* Титановые минералы современной прибрежно-морской россыпи о. Стрэдброук (Вост. Австралия) и Пижемской палеороссыпи Среднего Тимана (Россия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013. № 9. С. 24–28.

Перспективы развития количественных минералогических методов анализа полезных ископаемых при геологоразведочных работах

Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин

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

Организация геологоразведочных работ в России в последнее десятилетие заметно изменилась. Исчерпание фонда месторождений богатых руд, выходящих на поверхность, и, соответственно, смещение акцентов геологоразведочных работ в направлении поисков слепых и перекрытых рудных объектов, влечет за собой существенное увеличение затрат за счет дорогостоящего бурения. В связи с этим резко возросла роль минералогических методов анализа в комплексе прогнозно-поисковых и поисково-оценочных работ, как на традиционные, так и на новые виды полезных ископаемых. Комплексное использование минерального сырья, предполагающее максимально возможное извлечение промышленно ценных и сопутствующих минералов, утилизацию отходов его добычи и переработки, требует полной и всесторонней информации о вещественном составе объекта. При этом минералогические методы должны играть ведущую роль, как при поисках и геологическом картировании, так и при технологической переработке сырья.

Минералогический анализ сегодня - это целый комплекс методов изучения горных пород, руд, техногенного сырья и продуктов их переработки, направленный на получение достоверной информации об их минеральном составе и морфоструктурных характеристиках, реальном составе, строении, технологических свойствах слагающих их минералов. И в этом комплексе методов уверенно лидируют количественные минералогические методы, что обусловлено объективной реальностью (необходимостью количественной оценки качества полезных ископаемых и их технологических свойств).

На сегодняшний день в геологической отрасли разработаны, аттестованы и внедрены более десяти принципиально различных методов количественного минералогического анализа, комплексирование которых позволяет решать задачи практически любой сложности. Главными методами являются методы оптической микроскопии (оптико-минералогический, оптико-петрографический и оптико-геометрический) и рентгенографического анализа, позволяющие проводить полный количественный анализ руд и (или) пород с оценкой содержания всех минеральных фаз. Остальные методы, в основном за счет их возможностей, позволяют проводить частичный количественный минералогический анализ полезных ископаемых. Они также могут использоваться в комплексе, дополняя друг друга при проведении полного количественного анализа сырья. Рациональный методический комплекс определяется для конкретного типа минерального сырья в зависимости от стадии работ и может включать как традиционные, так и специальные прецизионные физические методы.

Дальнейшее развитие количественного минералогического анализа следует связывать с соблюдением требований системы контроля их качества, которая охватывает основные элементы метрологического обеспечения минералогических работ: требования к лабораториям, требования к качеству пробоподготовки, требуемую точность анализов, методики выполнения измерений, стандартные образцы фазового состава и свойств минералов, процедуры и нормы внутреннего и внешнего контроля.

Следует отметить необходимость создания стандартных образцов фазового состава и свойств минералов (СОФС), предназначенных для аттестации, апробации, освоения, внедрения методик количественного минералогического анализа, оценки применимости методик анализа к новым типам минерального сырья, обеспечения правильности и надежности количественного анализа минералогическими методами, градуировки приборов, контроля работы аппаратуры, оценки погрешности измерений. К сожалению, последние двадцать лет СОФСы в России не изготавливаются.

Важное значение имеет разработка методов (методик), оформленных в виде нормативно-методического документа по конкретным видам анализа с определением области применения и типа сырья. Это связано с тем, что в значительном объеме анализируются нетрадиционные и новые виды полезных ископаемых, нередко требующие специальных исследований, как правило, проводимых по

оригинальным методикам, не имеющим статуса нормативно-методических документов.

В заключении можно отметить, что прикладная минералогия на рубеже веков уверенно перешла на новый уровень. Сегодня востребованы исключительно количественные анализы минерального, гранулярного составов, морфометрических характеристик минералов, их технологических свойств, определяющие возможность технологической переработки современных руд. При этом следует не только соблюдать общие требования, предъявляемые к минералогическим работам при геологическом изучении и освоении минерального сырья в целом, но и индивидуально подходить к анализу конкретной руды и (или) породы6, конкретной решаемой задачи. Только при таком подходе можно решить задачи по рациональному, экономически эффективному и экологически безопасному освоению месторождений полезных ископаемых.

Разновидности борнита волковского месторождения – ключ к выявлению технологических сортов медных руд

Т. Г. Шумилова, С. С. Шевчук, Б. А. Макеев
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Руды Волковского месторождения медно-железо-ванадиевых руд являются труднообогатимыми по меди, что связывается с разнообразием форм нахождения меди и их разными технологическими свойствами. Главными медными минералами являются - борнит, халькопирит, а также минералы ряда халькозин-ковеллин. Большой интерес представляет выделение разновидностей этих минералов, изучение их свойств, их влияния на показатели обогащения, возможность выделения новых технологических типов и сортов руд. В результате работ, проведённых сотрудниками института МЕХАНОБР в 90-х годах XX века [1], были выделены: две разновидности борнита – фиолетовый и оранжевый, две разновидности халькопирита – халькопирит 1-й генерации (Ср I) и 2-й генерации (Ср II), три разновидности минералов ряда халькозин–ковеллин –халькозин, джарлеит, дигенит, ковеллин. Эти исследования были направлены на повышение показателей обогащения меди. Несмотря на большой период времени, прошедший с тех пор, актуальность изучения медных руд остается на высоком уровне в связи с запуском в отработку второй очереди месторождения.

Нами с целью выявления возможности выделения технологических типов и сортов руд проведено детальное изучение сульфидов меди Лавро-Николаевского участка Волковского месторождения с применением комплекса минералогических исследований, включающего минераграфические наблюдения, рентгенофазовый анализ, микрозондовые исследования, количественный спектральный анализ, измерение термо ЭДС, анализ твердости микровдавливания, термические эксперименты.

На первом этапе при более детальных оптических исследованиях поверхности борнита нами была выделена его третья разновидность – борнит розовый, и выявлены четкие парагенетические ассоциации разновидностей борнита с сульфидами ряда халькозин–ковеллин. Нами установлено, что окраска борнита определяется скоростью окисления поверхности. Результаты рентгеновской дифракции разноокрашенных борнитов показали их идентичность псевдотетрагональному борниту, параметры элементарной ячейки характеризуются существенным разбросом значений, но практически без искажения псевдотетрагональной структуры.

Согласно данным микрозондовых исследований нами установлено, что разновидности борнита имеют разное соотношение суммы металлов к сере для фиолетового и розового борнитов с оранжевым – 1.70 и 1.47 соответственно, а также соотношения меди и железа в фиолетовом и розовом борнитах – 4.76 и 4.65 соответственно. Данное обстоятельство, скорее всего, и определяет разную стойкость к окислению выделенных разновидностей.

В процессе изучения взаимоотношений разновидностей борнитов Волковского месторождения с медьсодержащими минералами установлено, что они образуют между собой устойчивые парагенетические ассоциации. Фиолетовый борнит образует устойчивую ассоциацию с халькозином в виде сростков и мирмекитовых срастаний (которые, скорее всего, являются структурами распада твёрдого раствора). Оранжевый борнит тесно ассоциирует с халькопиритом первой генерации, который образует с ним различного рода срастания: каёмки, округлые зёрна в борните, структуры распада. Выделения минералов ряда халькозин-ковеллин отмечаются только в виде каёмок вокруг пластинчатых выделений халькопирита в структурах распада, а также редко по трещинам в борните. Причём в последнем случае они представлены ковеллином. Розовый борнит образует сростки и мирмекитовые срастания с дигенитом и халькопиритом; иногда близ трещин отмечаются пламеневидные выделения халькопирита, его небольшие каёмки и включения, окруженные дигенитом. Ранее М.К.Сатпаевой были

описаны аналогичные чёткие генетические пары сульфидов меди на месторождении Джезказган.

Известно, что сульфиды меди способны образовывать твёрдые растворы ряда Cp-Bo-Di. Парагенетические ассоциации, наличие структур распада твёрдого раствора, мирмекитовых срастаний, характер выделений сульфидов меди позволили предположить, что борнит Волковского месторождения представляет собой ряд твёрдых растворов состава Bo-Cp-Cc. Причём, фиолетовый борнит является твёрдым раствором состава Bo-Cc, а оранжевый – Bo-Cp I. Розовый борнит, вероятно, представляет собой твёрдый раствор Bo-Cp-Di.

Выявленные ассоциации минералов меди отражают последовательность образования в рудообразующем процессе и характеризуются разными технологическими свойствами, поэтому могут стать основой для выделения технологических сортов медных руд, что может найти принципиальные технологические решения, повышающие показатели обогащения медных руд, при вводе в эксплуатацию новой очереди месторождения.

Литература

1. *Изоитко В. М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.

Омагничивание окисленных железных руд как принципиально новая технология обогащения некондиционного минерального сырья

В. П. Лютоев[1], В. И. Силаев[1], А. Б. Брик[2]

[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*
[2]Института геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, Украина; *abrik@voliacable.com*

Современные технологии обогащения малоэффективны при их применении к окисленным немагнтным или слабомагнитным железным рудам. Нами проведено экспериментальное изучение возможностей преобразования немагнитных оксидов и оксигидроксидов железа в магнитные и оценены факторы, определяющие направление, характер и степень таких превращений в геологических условиях и в процессе технологического модифицирования. Опыты по омагничиванию железооксидных руд были выполнены в Институте геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины путем микроволнового или термического воздействия на образцы в присутствии органических восстановителей (крахмала) в водной (95 °C) или воздушной (650 °C) средах. Аналитическая работа осуществлена в основном на научном оборудовании Института геологии Коми НЦ УрО РАН, а именно на рентгенофлуоресцентном анализаторе Horiba MESA-500W, электронных микрозондовых микроскопах Jeol JSM-6400 и VEGA TESCAN, атомно-силовом микроскопе NT-MDT Ntegra Prima, рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, ИК Фурье-спектрометре ИнфраЛюм ФТ-02, дериватографе Shimadzu DTG-60, мёссбауэровском спектрометре MS-1104Em. При этом исследовались железистые кварциты в широком стратиграфическом диапазоне от позднего архея до мезо-неопротерозоя, продукты их химического выветривания (железо-марганцеворудное поле Калахари, Криворожский железорудный бассейн); железорудные апосидеритовые (Туканское и Бакальское месторождения, Южный Урал) и никеленосные апосерпентинитовые (Липовское и Буруктальское месторождения, Средний и Южный Урал) коры выветривания; ожелезненные разновидности латеритных бокситов (Вежаю-Ворыквинское и Светлинское месторождения, Средний Тиман).

Установлено, что формационно-близкие, но различные по возрасту и геологической истории железистые кварциты существенно расходятся по минеральному составу, микростроению, структурному состоянию минералов, кристаллохимии железа и технологическим свойствам. Важнейшие минералого-технологические свойства железооксидных образований в корах выветривания обусловлены мезонанометровой дисперсностью, преимущественно глобулярной морфологией индивидов и низкой степенью кристалличности слагающих их железистых фаз. Железистые бокситы по характеру кристаллохимического распределения железа подразделяются на три разновидности, нетождественные по методам обогащения и утилизации.

Омагничивание всех исследованных типов и разновидностей окисленных железных руд и ожелезненных бокситов происходит вследствие превращения исходных немагнитных минералов в маггемит-магнетит, температура которого зависит от наличия в среде восстановителя или дополнительного электромагнитного воздействия (рис. 1, 2).

При нагревании невыветрелых джеспилитов без восстановителей до температуры 700 °C превращение ограничивается полиморфным переходом α-Fe_2O_3 (гематит) $\rightarrow$ γ-Fe_2O_3 (маггемит). В случае нагревания выветрелых джеспилитов, аподжеспили-

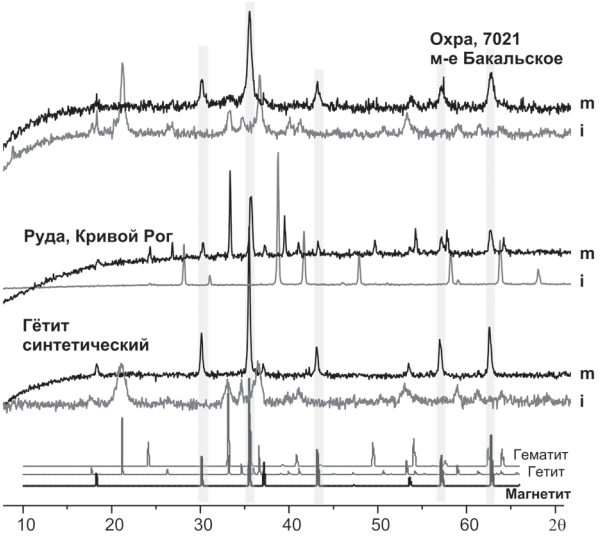


Рис. 1. Рентгенограммы исходных (i) и нагретых (m) до 650 °С в присутствие крахмала образцов

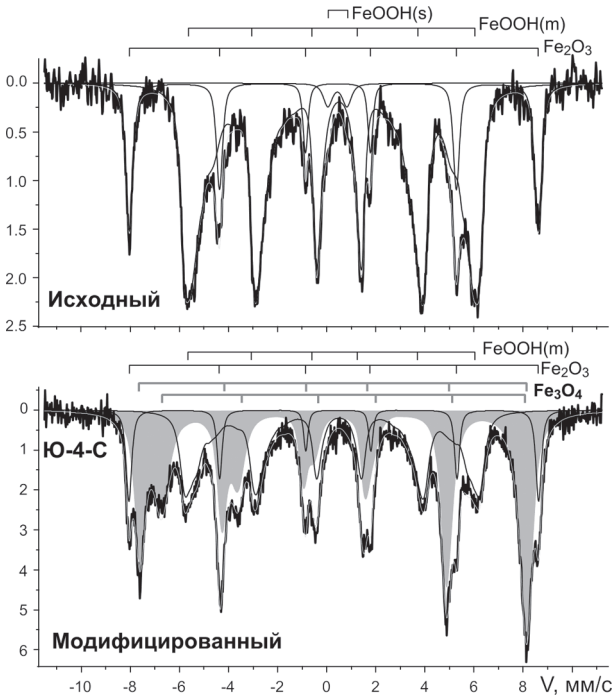


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры, по-лученные от исходного и омагниченного методом электромагнитного воздействия в водной среде в присутствии крахмала образцов аподжеспелитового бурого железняка

товых бурых железняков, железистых охр и ожелезненных бокситов схема преобразования несколько усложняется, но конечный результат получается тем же: $2FeO(OH) \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O\uparrow \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$. В присутствии восстановителей термическая или электромагнитная активация тонкодисперсных слабомагнитных оксигидроксидов (гётит, гематит, маггемит) приводит к переходу этих минералов в сильномагнитный магнетит по схеме $12FeO(OH) \rightarrow 6Fe_2O_3 + 6H_2O + 4e^- \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2\uparrow$. Этот процесс осуществляется постепенно с образованием промежуточных фаз и требует для своей завершенности специфического режима омагничивания. Полученный результат открывает перспективу весьма значительного усовершенствования технологии обогащения железорудного и бокситового сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 12-05-904007 Укр_а, и грантом НАН Украины № 10-05-12 (у).

Техногенная деятельность и первоочередные геоэкологические задачи наук о Земле

С. Х. Магидов

Институт геологии Дагестанского НЦ РАН; *salavmag@yandex.ru*

Нарастание техногенной деятельности вносит существенные изменения в геологическую среду. Эти негативные изменения уже сейчас вызывают крупные геоэкологические катастрофы, а в будущем их масштабы могут резко возрасти, и приобрести глобальный характер. Это, прежде всего, касается землетрясений, инициированных интенсивной техногенной деятельностью [1]. Большую опасность представляет не только возможность проявления наведённой сейсмичности, но и серьёзные нарушения физико-химических гидрогеологических условий, и исчерпание ресурсов пресных подземных вод.

По существу речь может идти не только об изменениях функционирования гидрогеологических систем в локальных областях, но и в глобальном масштабе. О подобном сценарии развития может свидетельствовать данные исследований по изучению влияния деятельности нефтегазодобывающих предприятий на бариче скую составляющую гидрогеосистем в таких крупных регионах как РФ и США. За последние полвека доля фонтанных скважин в данной отрасли РФ снизилась почти на порядок, что свидетельствует о существенном исчерпании упругоёмкого потенциала недр. Рис.1.

Следует отметить также, что одновременно происходит и снижение температуры в недрах, техногенного генезиса, хотя темпы её падения могут и отставать от изменения пластовых давлений. Техногенное изменение термобарического режима будет соответственно отражаться на геохимической обстановке и скорости преобразования геологичес-

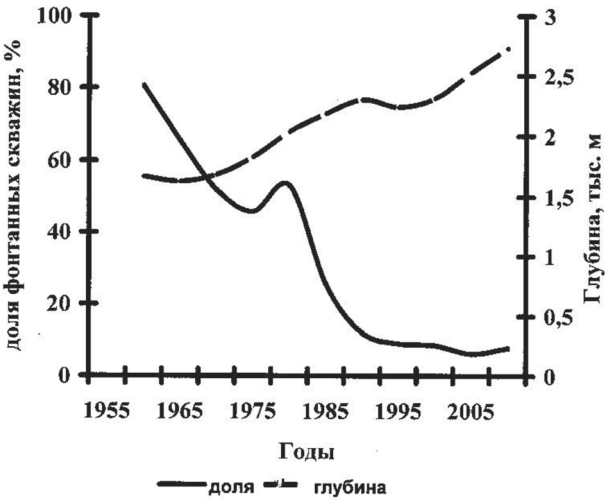


Рис. 1. Глубина эксплуатационных нефтяных скважин в РФ и упругоёмкий потенциал пластов

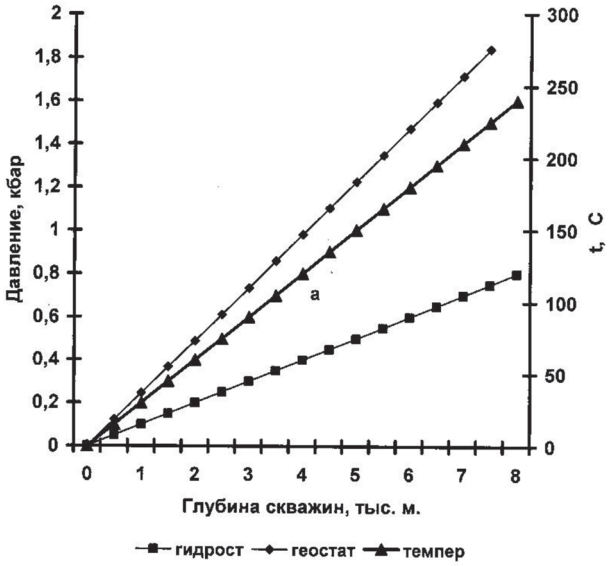


Рис. 2. Примерная зависимость гидростатического и геостатического давления и температуры от глубины

кого материала. Ускорение процессов катагенеза может происходить за счёт участия в качестве цементирующего агента тяжёлых фракций нефти оставшихся не извлечёнными при нефтедобыче. Эти фракции за счёт процессов полимеризации будут скреплять между собой отдельные минеральные зёрна при высоких температурах, хотя чрезмерное повышение её может вести и к деполимеризации.

Вообще-то техногенные воздействия на геологическую среду и влияние их на процессы катагенеза будут подобны изменениям, происходящим при восходящих тектонических движениях, но в разных временных масштабах.

Кроме того, эти же компоненты могут забивать поры и ухудшать проницаемость горных пород, затрудняя естественное движение подземных вод.

Основной целью геоэкологических исследований должно стать выявление масштабов нарастания антропогенной нагрузки на недра, их негативных последствий, а также прогнозов относительно различных сценариев развития с выработкой оптимальной стратегии. При этом важно очертить круг первоочередных задач по объектам исследования и диапазоне физико-химических условий. Прежде всего, необходим комплекс исследований по изучению антропогенного загрязнения подземных пресных вод и истощения их ресурсов. Не менее важными являются исследования, связанные с техногенными изменениями термобарического режима в недрах и влиянию его на физико-химические свойства компонентов геологической среды. Первоочередными объектами, таким образом, слдедует считать три основных компонента: подземные воды, геологический субстрат и углеводороды. В качестве субстрата следует изучать не только проницаемые породы водоносных горизонтов, но и флюидоупоры. Диапазон термобарических условий, требующих первоочередного изучения должен вытекать из реальных условий, с которыми может сталкиваться нефтегазоваая промышленность. На рис.1 приведена динамика во времени средней глубины скважин в нефтегазовой отрасли РФ. В реальности же в России и в мире существует достаточное количество глубоких и сверхглубоких скважин глубиной до 8 000 м. На рис.2 приведены примерные рассчитанные средние данные по изменению гидростатического и геостатического давления и температуры.

С учётом того, что геотермический градиент может достигать величины – 5 °C , а плотность базальтов 3.3 г/см^3 можно определить диапазон условий примерно следующим: температура – до 400 °C; давление – до 2.6 кбар.

Литература

1. *Магидов С. Х.* Влияние разработки нефтегазовых месторождений на литологические и петрофизические свойства горных пород и вероятность крупных геоэкологических катастроф // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания. Новосибирск, 2013, Т. 2. С. 202–205.

Минералы как матричные материалы для безопасного захоронения РАО в горных породах

А. Р. Котельников[1], Ю. Б. Шаповалов[1], К. В. Мартынов[2], В. И. Тихомирова[1], Г. М. Ахмеджанова[1], А. М. Ковальский[1], В. А. Суворова[1], Н. И. Сук[1]

[1]ИЭМ РАН, Черноголовка Московской обл.; *kotelnik@iem.ac.ru*

[2]ИФХЭ РАН, Москва; *mark0s@mail.ru*

Обезвреживание радиоактивных отходов (РАО) является одной из ключевых проблем развития ядерной энергетики. Традиционно для иммобилизации РАО применяется их фиксация в боросиликатные и алюмофосфатные стекла. Однако с целью повышения безопасности, возникла потребность захоронения отвержденных РАО в породах земной коры. Фактически речь идет об их размещении в открытой геологической системе. Однако по своим физико-химическим характеристикам (переохлажденный метастабильный раствор) стекольные матрицы не являются подходящими для этого материалами. Экспериментальные исследования показали, что даже при невысоких температурах (100-200°С) в присутствии воды стекла относительно быстро кристаллизуются, при этом значительная часть радионуклидов переходит в водный раствор. Поэтому требуются новые матрицы, обеспечивающие приемлемые уровни иммобилизации радионуклидов в таких условиях.

Нами был сформулирован принцип фазового и химического соответствия (ФХС) в системе матрица – раствор – вмещающая порода. Исходя из этого принципа, матричные материалы должны находиться в термодинамическом равновесии с вмещающими породами. Оптимальными для этого являются твердые растворы минералов, соответствующие конкретным условиям размещения, поскольку они устойчивы в породах земной коры, и их поведение в самых разнообразных обстановках достаточно хорошо изучено. На основе экспериментального изучения скоростей выщелачивания различных элементов из природных минералов (потенциальных матриц для фиксации элементов РАО), проведенных по методикам теста МСС, показано, что матрицами могут служить как главные породообразующие (полевые шпаты, фельдшпатоиды, гранаты и др.), так и акцессорные и рудные (перовскит, пирохлор, апатит, монацит, циркон, лопарит и др.) минералы. В минералах изоморфные замещения, как правило, осуществляются по группам периодической системы элементов. Поэтому для успешного синтеза мономинеральных матричных минералов предварительно необходимо фракционировать РАО по группам элементов. Такие технологии реализованы на радиохимических предприятиях России. Ряд минералов могут включать в свой состав несколько элементов РАО. Однако их синтез достаточно сложен и требует особых условий, трудно реализуемых на данном этапе технического развития.

Для оптимизации синтеза высокоустойчивых минеральных твердых растворов мы предлагаем разделить процесс на две стадии. Первая стадия – синтез прекурсоров при умеренных температурах в докритических водных растворах, содержащих РАО, с использованием механизмов сорбции, ионного обмена, метасоматического замещения, осаждения из растворов в поровом пространстве и др. Вторая стадия – процесс термической сушки–дегидратации–фазовой трансформации прекурсора методом пиросинтеза (отжига, спекания) в устойчивый минеральный матричный материал, пригодный для размещения в породах геологических формаций земной коры. Вторая стадия не требует сложных условий (высоких давлений, герметичных камер, замкнутых объемов) протекания процессов, так как процессы пиросинтеза можно проводить в туннельных печах. Поэтому здесь также применим непрерывный процесс синтеза. Такой подход экспериментально опробован нами в лабораторных условиях и применен для синтеза стабильных минеральных матричных материалов для фиксации Rb, Cs, Sr, Ba, REE, Pd, Rh, Ag, I. Полученные минеральные матричные материалы высокоустойчивы и удовлетворяют принципам ФХС и многобарьерных защитных композиций. Предложенный двухстадийный процесс позволяет: 1) учитывать специфику химического состава РАО, то есть проводить синтез прекурсора, оптимально отвечающего составу РАО; 2) контролировать в режиме реального времени процесс синтеза прекурсора (за счет «мягких» условий синтеза); 3) осуществлять непрерывные процессы синтеза прекурсоров и термической сушки–дегидратации–фазовой трансформации прекурсора в устойчивые минеральные матричные материалы; 4) подбирать оптимальные матрицы (на основе полиминеральных композиций) для конкретных горных пород полигонов долговременного хранения, соответствующих концепции многобарьерных защитных композиций.

Для оценки степени пригодности минеральных матричных композиций для иммобилизаций элементов РАО в геологических формациях необходимо разработать новые методы оценки их химической устойчивости. Поэтому мы предлагаем: 1) применять раз-

работанный нами расширенный метод обработки результатов тестов на выщелачивание, учитывающий кинетический фактор и оперирующий не только скоростями выщелачивания, а и глубиной выщелачивания матрицы, а также конкретными количествами перешедших в раствор радионуклидов; 2) начать разработку новых тестов, основной задачей которых будет выявление и оценка степени протекания химических реакций в системе матрица – инженерный барьер – раствор – горная порода.

Содержание

1. История, философия и методология минералогии

Письма акад. Н. П. Юшкина в архиве проф. Д. П. Григорьева
Ю. Л. Войтеховский 9

Изучение истории исследования и освоения недр Европейского Северо-Востока России в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН
А. А. Иевлев 10

Экспедиционные исследования академика Н. П. Юшкина
И. С. Астахова, Л. Р. Жданова 11

Основатель прикладной минералогии в России Н. М. Федоровский и его «стихоминералогия»
В. В. Бакакин 12

Академик Н. П. Юшкин в становлении и развитии идей археоминералогии
Г. Н. Лысюк, И. О. Васкул, А. Ю. Лысюк 13

2. Минералогия месторождений полезных ископаемых. Топоминералогия

Отложение золота в гидротермальном процессе
Н. С. Остапенко, О. Н. Нерода 17

Топоминералогия массива Халдзан-Бурэгтэг (Западная Монголия)
К. С. Зенина, С. И. Коноваленко 18

Au-Pd геотермометр для импактных риолитов «малдынитов» хр. Малдынырд
Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов, В. В. Куратов 22

РЗЭ в жильном кварце кварцево-жильных образованиях Урала
Ю. А. Поленов, В. Н. Огородников, В. Н. Савичев 24

Гидротермально-метасоматический циркон (Кулемшорское проявление, Приполярный Урал)
О. В. Удоратина, Д. А. Варламов, В. И. Ракин1 25

Минералогические особенности и геохимические методы поисков минералов-самоцветов на Памбак-Даранакском месторождении Армении
М. Р. Геворкян, Р. Г. Геворкян 27

Фрамбоидальный пирит из туфогравелитов лаптопайской (?) свиты в северной части хр. Сабля
Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов, И. В. Швецова 29

Первая находка зигенита ($CoNi_2S_4$) в пикритах Южного Урала
С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, Е. О. Пиндюрина, В. А. Котляров 32

Условия кристаллизации расплавов редкометальных глиноземистых гранитов Шумиловского интрузива (Забайкалье)
К. А. Кукса, Э. В. Табунс 33

Степень метамиктности цирконов редкометалльных месторождений Тайкеу и Усть-Мраморное (Полярный Урал) по данным ИК-спектроскопии
Е. А. Ильченко, О. В. Удоратина 34

Анальцим-сапонитовый горизонт в составе бентонитовой провинции на западном склоне Украинского щита
В. Т. Погребной 37

Минералогия элювиальных отложений кимберлитовой дайки «Алданская»
Н. П. Афанасьев, Е. И. Николенко, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, П. А. Солотчин 38

Элювиальные преобразования кимберлитов Чомполинского поля (Алданский район)
Е. И. Николенко, В. П. Афанасьев, К. В. Лобов, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, П. А. Солотчин 39

Кварц ртутного месторождения Боркут и его ЭПР-характеристики
Л. С. Дерский, А. Л. Лариков, А. А. Вышневский, А. А. Андреев, Ю. И. Сиротенко 41

Модель ярусного строения Арцевской рудоносной структуры (Приморье)
Л. И. Рогулина 42

Твердые растворы благородных металлов в аллювии Мокрушинской площади (Сихотэ-Алинь)
Е. В. Перевозникова, В. Т. Казаченко, С. Н. Лаврик, О. Е. Федорец 43

Карбонатиты и магматические скарны района Дальнегорска на Сихотэ-Алине
В. А. Попов 45

Стадийность и особенности минералогии Пакрутского золоторудного месторождения (Центральный Таджикистан)
А. Р. Файзиев, Н. Ф. Набиев 46

Золото-серебряная минерализация в агрегатах серного колчедана среднеюрского возраста на территории Татарстана
В. М. Николаева, Э. А. Королёв, А. И. Бахтин 47

Элементы-примеси в пиритах центрального рудного поля (Кузнецкий Алатау)
И. А. Буряков 49

Минералогия и механизм образования благородного опала месторождения Радужное (Дальний Восток России)
В. Б. Тишкина, В. А. Пахомова, С. Ю. Буравлева, Д. Г. Федосеев 50

Гриналит в рудах Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал)
С. А. Онищенко 51

Карбонаты в околорудных метасоматитах юго-восточной части Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал)
М. Е. Притчин, Е. И. Сорока, Е. Ю. Кисин, О. Л. Галахова, С. П. Главатских 53

Агатовая минерализация нижнепротерозойского суйсарского вулканического комплекса (Карелия, Пиньгуба Онежского озера)
Е. Н. Светова 56

Первая находка ортита-(Ce) в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями во вкрапленных норильских рудах
А. А. Машкина, Н. Н. Жуков 58

Минеральные включения в гидрогетитовых оолитовых рудах (Западно-Сибирский железорудный бассейн)
М. А. Рудмин 59

Минералогическое районирование как основа поиска кимберлитов в Средне-Мархинском алмазоносном районе
И. В. Серов 60

Особенности состава породообразующих минералов пермо-триасовых гранитоидов Северо-Западного Алтая
О. А. Гаврюшкина, Н. Н. Крук 61

Месторождение Забытое. Физико-химические условия формирования кварц-вольфрамит-молибденитовой ассоциации по данным термометрии
О. В. Степанов, В. А. Пахомова, О. А. Карась 62

Минералы серии акташит- груздевит в Au-Sb-Hg месторождении Кючюс (новые данные)
Г. С. Анисимова, С. К. Попова 64

Гидротермальная золото-висмутовая минерализация в хромититах участка «Егарт» (Войкаро-Сыньинский рудный район, Полярный Урал)
Р. И. Шайбеков, М. М. Гайкович 65

Минеральный состав руд Кюнгютчайского рудного поля (Азербайджан)
С. Ф. Велизаде, Р. Б. Керимов 67

Вторичные минеральные ассоциации древнейших андезитовых комплексов Центральной Карелии как индикаторы режимов метаморфизма
М. А. Гоголев, С. А. Светов 68

Новые данные по минералам платиноидов из россыпей Верх-Нейвинского гипербазитового массива (Средний Урал)
Д. А. Варламов, В. В. Мурзин 69

Анатомия алмазов из месторождения Ичетью, Средний Тиман
Е. А. Васильев, В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев, А. В. Козлов 70

Вещественный состав твердых пород грязевых вулканов Азербайджана
Т. М. Сараджалинская 72

Современный взгляд на литолого-петрографическую характеристику продуктивной толщи Азербайджана
М. А. Эфендиева, В. В. Коробанов, У. Г. Вагабов 72

Зональность клинопироксенов вулканитов морозовской свиты (RF_3mr) хребта Пай-Хой
Т. А. Канева 73

Графитовые выделения в карбонатитах Чагатайского комплекса (Узбекистан)
А. Н. Мингалев, Ф. К. Диваев 77

Сульфиды в породах зоны межформационного контакта (Приполярный Урал)
И. В. Козырева, И. В. Швецова 78

Апоцирконовые минералы и стёкла в астроблемах и кольцевых структурах неясного происхождения
Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов 79

Сульфидная минерализация в рифейских черных сланцах паунской свиты (Средний Тиман)
И. И. Голубева, Е. И. Терентьева, Т. П. Майорова, В. Н. Филиппов 81

Стадийность разномасштабного минералогического картирования в непрерывном изучения недр
А. В. Кокин 83

Находка стехиометричных фаз теллурида и биттеллурида палладия в борните Волковского месторождения (Средний Урал)
С. С. Шевчук, Т. Г. Шумилова 84

Минералогический состав крупных фракций мерзлотных почв Приполярного Урала (бассейн среднего течения р. Кожым)
Е. В. Жангуров, А. А. Дымов 85

Стилолитовые структуры карбонатных толщ надвиговых зон
Т. В. Майдль 87

Золото и минералы платиновых металлов из аллювиальных отложений Среднего Тимана
С. К. Кузнецов, Т. П. Майорова, К. С. Устюгова, В. Н. Филиппов 88

Роль макроимпактов: о происхождении системы Земля–Луна
А. В. Витязев 89

КР спектры графита из месторождений и проявлений Приладожья
Н. С. Бискэ, В. А. Колодей 94

Эпигенно-модифицированные иттрийсодержащие цирконы из девонских конглобрекчий россыпепроявления Ичетъю
Б. А. Макеев, Ю. В. Глухов, Д. А. Варламов, С. С. Шевчук, С. И. Исаенко 95

Усть-Нюкжинский метеорит–2
В. И. Рождествина, А. Ф. Миронюк, Н. В. Мудровская 97

Некоторые особенности минерального состава и условий формирования колчеданных руд южного склона Большого Кавказа (азербайджанская часть)
С. Ф. Велизаде 99

Пириты Среднего и Южного Тимана
Е. В. Колониченко 100

V mobilization in black shales: the example of Pay-Khoy
J. C. Melgarejo, J. Proenza, J. Perona, A. Camprubí, C. Canet, J. Solé, P. Alfonso, J. Tritlla, N. Kovalchuk, T. Shumilova, N. P. Yushkin 101

Meteorite impact on a micrometer scale: iron silicide, carbide and CAI minerals from the Chiemgau impact event (Germany)
M. A. Rappenglück, F. Bauer, K. Ernstson, M. Hiltl 106

Внутреннее строение железо-марганцевых конкреций озера Большое Миассово (Южный Урал)
А. С. Никандров 108

Zr-Nb минерализация в карбонатитах о. Фуэртевентура (Испания)
Н. С. Ковальчук 109

Кожимская золотоносная астроблема на Приполярном Урале
Б. А. Мальков, И. В. Швецова, В. Н. Филиппов, А. В. Витязев 111

3. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Генетикоинформационная минералогия

Особенности постседиментационного минералообразования в породах палеоцена (Скибовая зона Карпат)
А. В. Костюк, Е. И. Деревская 117

Флогопит в кимберлитовых породах
Н. Н. Зинчук 118

О генетических особенностях минералов в корах выветривания кимберлитов
Н. Н. Зинчук 119

О минералого-геохимических особенностях магматических пород
в основных алмазоносных районах Сибирской платформы
М. Н. Зинчук 120

Микроисследования керна – ключ к пониманию постседиментационных процессов
в осадочных комплексах для поисков залежей нефти и газа
Т. В. Антоновская, Л. П. Черкес, В. Н. Абрамов 121

Исследование методом ЭПР железистых кварцитов из рудника им. Ленина
Л. С. Дерский 122

Типоморфные особенности рассыпного золота из нижнемеловых аллювиальных
отложений района Каневских дислокаций
М. С. Ковальчук, Ю. В. Крошко 124

Системный подход в минералогии
В. Л. Иванова 125

Механизмы образования структур и типоморфизм смешанослойных фаз иллит-смектит
Г. А. Кринари, М. Г. Храмченков 127

Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами
в продуктах Трещинного Тобачинского извержения 2012–2013 гг.
Г. А. Карпов, В. И. Силаев, Л. П. Аникин, Г. Б. Флеров, В. А. Петровский 128

Типоморфные особенности золота из коры выветривания Северно-Тарапаковского
рудопроявления (Криворожско-Кременчугская структура, Украина)
В. В. Сукач, Н. М. Гаева, А. В. Яговдик, М. С. Ковальчук 131

Типоморфные особенности рассыпного золота из аллювия левых притоков
р. Черный Черемош (Украинские Карпаты)
Л. А. Фигура, М. С. Ковальчук 132

Генетикоинформационное значение летучих компонентов минералов
А. А. Кульчицкая, Д. К. Возняк 133

Костовит Au (Cu, Ag, Au) Te_4 и условия его образования в вулканогенных
гидротермальных месторождениях золота
Э. М. Спиридонов 135

Перспективы использования эпр-спектроскопии при диагностике условий
образования целестина в карстовых районах
О. Г. Столова, В. А. Гревцев, Г. Г. Сучкова 136

Образование кобальтоносных марганцевых микрокорок в результате флюидной
углеродистой деструкции силикатного вещества
С. О. Максимов, П. П. Сафронов 139

Гипергенная марганцевая минерализация в амазонитовых пегматитах Ильменских гор
М. А. Рассомахин 141

Распределение элементов примесей в концентрически-зональных агатах
по данным LA-ICP-MS анализа
Е. Н. Светова, С. А. Светов 142

Особенности локализации аутигенных минералов
в венде на юго- и северо-западной окраинах Восточно-Европейской платформы
Т. М. Сокур 143

Генезис гераклитов по результатам изучения в них интерметаллидов,
самородных металлов и метеоритного вещества
В. И. Лысенко, В. А. Цельмович 144

Типоморфные особенности шпинелидов – отражение их генетической сущности
А. Н. Юричев 146

Петрофизические свойства и типоморфизм опалов
А. А. Бурмистров, М. Ю. Поваренных, Е. Н. Матвиенко 148

О природе воды в благородных опалах различного генезиса
М. Ю. Поваренных, А. В. Кнотько, Е. Н. Матвиенко 150

Минералого-термобарогеохимические критерии прогнозирования
медно-висмутового и серебро-полиметаллического оруденения
в Адрасман-Канимансурском рудном поле (Северный Таджикистан)
М. М. Фозилов 152

Типоморфизм минералов благородных металлов природных и техногенных
объектов Южного Урала
С. К. Мустафин *153*

Тагамиты (?) в Заонежье как критерий обнаружения центральной части
мишени астроблемы ОНЕГО
В. В. Куликова, Ю. К. Калинин, В. С. Куликов *154*

**4. Минералогическая кристаллография.
Морфология и анатомия кристаллов. Кристаллогенезис**

Анти-Харкер: определение, классификация и матричные преобразования
петрографических структур
Ю. Л. Войтеховский 159

Химия, геометрия и симметрия в реализации кристаллических структур
С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина 160

Периодические цепи связей и морфология кальцита
В. И. Ракин, С. С. Потапов 161

Определение индекса кристалличности кварцитов
по спектрам инфракрасного поглощения
М. В. Коровкин, О. С. Разва, А. М. Ануфриенкова, Л. Г. Ананьева 162

Кристалломорфология циркона в Атласе кристаллических форм В. Гольдшмидта
И. В. Квасница 163

Метамиктизация Приазовского бритолита
А. Е. Гречановский, Е. Е. Гречановская 165

Аморфизация циркона $ZrSiO_4$ по данным компьютерного моделирования
А. Е. Гречановский, В. В. Радчук, А. Б. Брик 166

Особенности кристаллической структуры высокожелезистого шюллерита из Каленберга
(Айфель, Германия) и его взаимоотношения с минералами группы лампрофиллита
С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов 167

База данных по кристаллографии и кристаллохимии минералов WWW-MINCRYST: 16 лет работы, возможности, сервисы, перспективы
Д. А. Варламов, Т. Н. Докина, Н. А. Дрожжина, О. Л. Самохвалова 168

Планарные структуры в кварце «шунгитовых» пород
В. В. Куликова 170

Развитие представлений о строительных единицах в теории роста кристаллов
А. М. Асхабов 171

Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах (экспериментальные исследования)
А. Р. Котельников, Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, З. А. Котельникова, Й. Готтлишер, Н. И. Сук, Е. С. Зубков, Ю. А. Куликова 173

5. Микро-нанодисперсное состояние минерального вещества. Наноминералогия

Капиллярный метод извлечения микро и наночастиц минералов из тонких фракций для последующего микрозондового анализа
А. Ф. Сметанников 177

Особенности наноминералов самородного золота и теллуридов золоторудного месторождения Пионер
Н. В. Моисеенко, П. П. Сафронов 178

Зависимость решеточных свойств от размера и формы нанокристалла алмаза
М. Н. Магомедов 179

Рамановская спектроскопия микроалмазов Самотканской неогеновой россыпи (Украина)
С. И. Исаенко, В. Н. Квасница 181

Наночастицы шунгитового углерода в дисперсиях и гибридных структурах
Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков 183

Спектроскопические исследования нанодисперсных оксидциркониевых материалов
В. П. Лютоев, Ю. И. Рябков, А. Ю. Бугаева, О. С. Головатая 183

Шунгит – национальное достояние России
Е. Ф. Шека 185

Строение природных некристаллических кремнеземов
Е. А. Голубев 186

Шунгит в свете нейтронного рассеяния
Е. Ф. Шека, Н. Н. Рожкова, И. Натканец, К. Хольдерна-Натканец 187

Синтез слоистого силиката магния в присутствии солей четвертичных аминов
И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, Б. Н. Дудкин 188

6. Биоминералогия и биоминеральные взаимодействия. Органические минералы и минералоиды

Структура биогенных органо-минеральных нанокомпозитов на основе фосфата кальция (данные рентгеновской микротомографии)
А. В. Журавлев, А. Л. Жерлыгин 191

Ритмическая зональность строения уролитов – общая закономерность симбиоза живого и косного вещества
А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова 192

Специфичные по морфологии кристаллы карбонатов бактериального генезиса
Л. В. Леонова, Л. Ю Кузьмина, С. П. Главатских, О. Я. Червяцова 193

Позднеплейстоценовые крупные млекопитающие Тимано-Печорского региона:
опыт минералого-геохимических исследований костного детрита
В. И. Силаев, Д. В. Пономарев, Д. В. Киселева, И. В. Смолева, Ю. С. Симакова 195

Органическое вещество доманикового разреза р. Шарью
Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная 199

Исследование органического вещества углефицированной древесины
Л. С. Кочева, А. П. Карманов, В. П. Лютоев, И. Х. Шумилов, Ю. В. Глухов 200

Аллотигенная и аутигенная минерализация в юрских аммонитах
В. И. Каткова, И. И. Голубева, Е. В. Бондаренко 202

Диатомовые водоросли Сергеевского буроугольного месторождения
Н. Ю. Леусова, В. И. Рождествина, А. А. Киселева 203

Фосфаты кальция в холелитах
Е. В. Машина 204

Изотопный состав кислорода юрских белемнитов (р. Унжа)
О. С. Ветошкина, С. В. Лыюров 205

Особенности проявления изомерии, хиральности, четности и упаковки молекул
в кристаллической структуре природных органических веществ
Е. Н. Котельникова 207

Изменения молекулярной структуры ископаемых смол при термическом воздействии
по данным ИК-спектроскопии
О. В. Мартиросян 208

Влияние микробных популяций на минеральные ассоциации пластов
терригенных нефтегазоносных комплексов
Э. М. Юлбарисов, И. М. Юлбарисов 209

7. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования

Исследование фракционной кристаллизации моносульфидного твердого раствора
в системе Cu-Fe-Ni-S
Е. Ф. Синякова, В. И. Косяков 215

Генезис и роль минорных фаз в карбидной керамике на основе продуктов
карботермической переработки лейкоксенового концентрата
П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс 216

Силицирование углеродсодержащих материалов в газовой атмосфере SiO
Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин 217

Фторсодержащие флюиды, относящиеся к системам I и II типа при 700–800 °С
и P=2 кбар по данным синтетических флюидных включений
З. А. Котельникова, А. Р. Котельников 219

Эволюция структуры K-замещенного натролита под давлением:
инверсия внекаркасных позиций при сверхгидратации
Ю. В. Серетkин, В. В. Бакакин 220

Структурно-кинетический закон формы роста равновесных и неравновесных кристаллов
О. К. Иванов 222

Жидкостная несмесимость как механизм петрогенезиса и рудообразования
Н. И. Сук 223

Формирование микроструктуры керамических волокон состава диоксид циркония–диоксид церия в процессе удаления темплата
А. Ю. Бугаева, И. В. Лоухина, Б. Н. Дудкин, В. Н. Филиппов 225

Формирование алюмо- и железооксидных частиц в гидротермальных условиях
В. И. Михайлов, Т. П. Масленникова, П. В. Кривошапкин 226

Экспериментальные исследования и синтез силикатных и алюмосиликатных фаз в системе Ga-Ca-Al-Fe-Si-O-H
Т. Н. Ковальская, Д. А. Варламов, А. Р. Котельников, Г. М. Калинин, Т. П. Майорова, А. А. Соболева 227

Синтез кордиерита с иерархической пористой структурой
П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, А. А. Ведягин 229

Состав флюидной фазы в системе амфибол – (H_2O-NaCl) флюид при 900 °С, 500 МПа: к вопросу о формировании корунда в основных метасоматитах
Л. И. Ходоревская 230

Регулирование морфологии оксида алюминия темплатным методом
И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Демин 231

Оценка возможности современного минералообразования на основе геохимического моделирования взаимодействий в системе вода–порода на примере карстовых озер Тимана
Т. П. Митюшева, Е. Н. Патова 232

Многообразие слабоупорядоченных состояний углерода. Алмазоподобное стекло
Т. Г. Шумилова, А. Ф. Гончаров, С. С. Лобанов, С. И. Исаенко, С. С. Шевчук, М. А. Раппенглюк, С. Н. Ткачев 236

Экспериментальное исследование межфазового распределения REE (La, Ce), Sr, Cs в боросиликатных и алюмофосфатных системах
Н. И. Сук, А. Р. Котельников 237

Сравнительный анализ состава и морфологии частиц титансодержащего сырья
Л. Ю. Назарова, Ю. И. Рябков 238

Определение разориентации и деформации решетки Методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии
А. П. Петраков, А. И. Мамонтов, С. П. Зимин 240

Особенности водного Na_2CO_3-содержащего флюида по данным синтетических флюидных включений в кварце
З. А. Котельникова, А. Р. Котельников 241

8. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья

Роль техногенной онтогении в структурном анализе руд и продуктов обогащения
Б. И. Пирогов 245

Влияние структурных неоднородностей на свойства кварца
Л. Т. Раков, В. Т. Дубинчук 246

Фазовый состав табачных руд керченского железорудного бассейна и возможность их омагничивания
А. Б. Брик, В. П. Иваницкий, Н. А. Дудченко, Э. В. Польшин, Г. Г. Влайков 248

Минералогическое геоматериаловедение в свете развития идей академика Н. П. Юшкина
О. Б. Котова 249

Перспективы развития количественных минералогических методов анализа полезных ископаемых при геологоразведочных работах
Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин 251

Разновидности борнита волковского месторождения – ключ к выявлению технологических сортов медных руд
Т. Г. Шумилова, С. С. Шевчук, Б. А. Макеев 252

Омагничивание окисленных железных руд как принципиально новая технология обогащения некондиционного минерального сырья
В. П. Лютоев, В. И. Силаев, А. Б. Брик 253

Техногенная деятельность и первоочередные геоэкологические задачи наук о Земле
С. Х. Магидов 254

Минералы как матричные материалы для безопасного захоронения РАО в горных породах
А. Р. Котельников, Ю. Б. Шаповалов, К. В. Мартынов, В. И. Тихомирова, Г. М. Ахмеджанова, А. М. Ковальский, В. А. Суворова, Н. И. Сук 256

Содержание 258

Авторский указатель

Абрамов В. Н. 121
Аксенов С. М. 167
Ананьева Л. Г. 162
Андреев А. А. 41
Аникин Л. П. 128
Анисимова Г. С. 64
Антоновская Т. В. 121
Ануфриенкова А. М. 162
Астахова И. С. 11
Асхабов А. М. 171
Афанасьев В. П. 39
Афанасьев Н. П. 38
Ахмеджанова Г. М. 256

Бакакин В. В. 12, 220
Бахтин А. И. 47
Бискэ Н. С. 94
Бондаренко Е. В. 202
Борисов С. В. 160
Брик А. Б. 166, 248, 253
Бугаева А. Ю. 183, 188, 225
Буравлева С. Ю. 50
Бурдельная Н. С. 199
Бурмистров А. А. 148
Буряков И. А. 49
Бушнев Д. А. 199

Вагабов У. Г. 72
Варламов Д. А. 25, 69, 95, 168, 227
Васильев Е. А. 70
Васкул И. О. 13
Ведягин А. А. 229
Велизаде С. Ф. 67, 99
Ветошкина О. С. 205
Витязев А. В. 89, 111
Влайков Г. Г. 248
Возняк Д. К. 133
Войтеховский Ю. Л. 9, 159
Вышневский А. А. 41

Гаврюшкина О. А. 61
Гаева Н. М. 131
Гайкович М. М. 65
Галахова О. Л. 53
Геворкян М. Р. 27
Геворкян Р. Г. 27
Главатских С. П. 53, 193
Глухов Ю. В. 95, 200
Гоголев М. А. 68
Головатая О. С. 183
Голубев Е. А. 186
Голубева И. И. 81, 202
Гончаров А. Ф. 236
Готтлишер Й. 173
Граменицкий Е. Н. 173
Грасс В. Э. 216
Гревцев В. А. 136
Гречановская Е. Е. 165
Гречановский А. Е. 165, 166

Демин В. А. 231
Деревская Е. И. 117
Дерский Л. С. 41, 122
Диваев Ф. К. 77
Докина Т. Н. 168
Дрожжина Н. А. 168
Дубинчук В. Т. 246
Дудкин Б. Н. 188, 225
Дудченко Н. А. 248
Дымов А. А. 85

Жангуров Е. В. 85
Жданова Л. Р. 11
Жерлыгин А. Л. 191
Жуков Н. Н. 58
Журавлев А. В. 191

Зенина К. С. 18
Зимин С. П. 240
Зинчук М. Н. 120
Зинчук Н. Н. 118, 119
Зубков Е. С. 173

Иваницкий В. П. 248
Иванов О. К. 222
Иванова В. Л. 125
Иевлев А. А. 10
Ильченко Е. А. 34
Исаенко С. И. 95, 181, 236
Истомин П. В. 216, 217
Истомина Е. И. 217

Казаченко В. Т. 43
Калинин Г. М. 227
Калинин Ю. К. 154
Канева Т. А. 73
Карась О. А. 62
Карманов А. П. 200
Карпов Г. А. 128
Каткова В. И. 202
Квасница В. Н. 181
Квасница И. В. 163

Керимов Р. Б. 67
Киселева А. А. 203
Киселева Д. В. 195
Кисин Е. Ю. 53
Кнотько А. В. 150
Ковалев С. Г. 32
Ковалев С. С. 32
Ковальская Т. Н. 227
Ковальский А. М. 256
Ковальчук М. С. 124, 131, 132
Ковальчук Н. С. 109
Козлов А. В. 70
Козырева И. В. 78
Кокин А. В. 83
Колодей В. А. 94
Колониченко Е. В. 100
Коноваленко С. И. 18
Коробанов В. В. 72
Коровкин М. В. 162
Королёв Э. А. 47
Костюк А. В. 117
Косяков В. И. 215
Котельников А. Р. 173, 219, 227, 237, 241, 256
Котельникова Е. Н. 207
Котельникова З. А. 219, 241
Котляров В. А. 32
Котова О. Б. 249
Кочева Л. С. 200
Кривошапкин П. В. 226, 229, 231
Кривошапкина Е. Ф. 229, 231
Кринари Г. А. 127
Крошко Ю. В. 124
Крук Н. Н. 61
Кузнецов С. К. 88
Кузьмина Л. Ю. 193
Кукса К. А. 33
Куликов В. С. 154
Куликова В. В. 154, 170
Куликова Ю. А. 173
Кульчицкая А. А. 133
Куратов В. В. 22

Лаврик С. Н. 43
Лариков А. Л. 41
Леонова Л. В. 193
Леусова Н. Ю. 203
Лобанов С. С. 236
Лобов К. В. 39
Лоухина А. Ю. 225
Лоухина И. В. 188
Лысенко В. И. 144
Лысюк А. Ю. 13
Лысюк Г. Н. 13
Лыюров С. В. 205
Лютоев В. П. 183, 200, 253

Магарилл С. А. 160
Магидов С. Х. 254
Магомедов М. Н. 179
Майдль Т. В. 87
Майорова Т. П. 81, 88, 227
Макеев Б. А. 95, 252
Максимов С. О. 139
Мальков Б. А. 22, 79, 111
Мамонтов А. И. 240
Мартаков И. С. 231
Мартиросян О. В. 208
Мартынов К. В. 256
Масленникова Т. П. 226
Матвиенко Е. Н. 148, 150
Машина Е. В. 204
Машкина А. А. 58
Мингалев А. Н. 77
Миронюк А. Ф. 97
Митюшева Т. П. 232
Михайлина А. А. 183
Михайлов В. И. 226
Моисеенко Н. В. 178
Мороз Т. Н. 38, 39
Мудровская Н. В. 97
Мурзин В. В. 69
Мустафин С. К. 153

Набиев Н. Ф. 46
Надуткин А. В. 216, 217
Назарова Л. Ю. 238
Натканец И. 187
Нерода О. Н. 17
Никандров А. С. 108
Николаева В. М. 47
Николенко Е. И. 38, 39
Никулова Н. Ю. 29

Огородников В. Н. 24
Ожогина Е. Г. 251
Онищенко С. А. 51
Остапенко Н. С. 17

Пальчик Н. А. 38, 39
Патова Е. Н. 232
Пахомова В. А. 50, 62
Первухина Н. В. 160
Перевозникова Е. В. 43
Петраков А. П. 240
Петровский В. А. 70, 128
Пиндюрина Е. О. 32
Пирогов Б. И. 245
Поваренных М. Ю. 148, 150

Погребной В. Т. 37
Поленов Ю. А. 24
Полиенко А. К. 192
Польшин Э. В. 248
Пономарев Д. В. 195
Попов В. А. 45
Попова С. К. 64
Потапов С. С. 161
Притчин М. Е. 53

Радчук В. В. 166
Разва О. С. 162
Ракин В. И. 25, 161
Раков Л. Т. 246
Раппенглюк М. А. 236
Рассомахин М. А. 141
Расцветаева Р. К. 167
Рогожин А. А. 251
Рогулина Л. И. 42
Рождествина В. И. 97, 203
Рожков С. С. 183
Рожкова Н. Н. 183, 187
Рудмин М. А. 59
Рябков Ю. И. 183, 238

Савичев В. Н. 24
Самохвалова О. Л. 168
Сараджалинская Т. М. 72
Сафронов П. П. 139, 178
Светов С. А. 68, 142
Светова Е. Н. 56, 142
Севостьянова О. А. 192
Сереткин Ю. В. 220
Серов И. В. 60
Силаев В. И. 70, 128, 195, 253
Симакова Ю. С. 195
Синякова Е. Ф. 215
Сиротенко Ю. И. 41
Сметанников А. Ф. 177
Смолева И. В. 195
Соболева А. А. 227
Сокур Т. М. 143
Солотчин П. А. 38, 39
Сорока Е. И. 53
Спиридонов Э. М. 135
Степанов О. В. 62
Столова О. Г. 136
Суворова В. А. 256
Сук Н. И. 173
Сук Н. И. 223, 237, 256
Сукач В. В. 131
Сухарев А. Е. 70
Сучкова Г. Г. 136
Табунс Э. В. 33
Терентьева Е. И. 81
Тихомирова В. И. 256
Тишкина В. Б. 50
Ткачев С. Н. 236
Торлопов М. А. 231

Удоратина О. В. 25, 34
Устюгова К. С. 88

Файзиев А. Р. 46
Федорец О. Е. 43
Федосеев Д. Г. 50
Фигура Л. А. 132
Филиппов В. Н. 22, 29, 79, 81, 88, 111, 225
Флеров Г. Б. 128
Фозилов М. М. 152

Ходоревская Л. И. 230
Хольдерна-Натканец К. 187
Храмченков М. Г. 127

Цельмович В. А. 144

Червяцова О. Я. 193
Черкес Л. П. 121
Чуканов Н. В. 167

Шайбеков Р. И. 65
Шаповалов Ю. Б. 256
Швецова И. В. 29, 78, 111
Шевчук С. С. 84, 95, 236, 252
Шека Е. Ф. 187, 185
Шумилов И. Х. 200
Шумилова Т. Г. 84, 236, 252

Щекина Т. И. 173

Эфендиева М. А. 72

Юлбарисов И. М. 209
Юлбарисов Э. М. 209
Юричев А. Н. 146

Яговдик А. В. 131

Alfonso P. 101
Bauer F. 106
Camprubí A. 101
Canet C. 101
Ernstson K. 106
Hiltl M. 106
Kovalchuk N. 101
Melgarejo J. C. 101
Perona J. 101

Proenza J. 101
Rappenglück M. A. 106
Shumilova T. 101
Solé J. 101
Tritlla 101
Yushkin N. P. 101

Проблемы и перспективы современной минералогии

(Юшкинские чтения–2014)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия

19–22 мая 2014 г.

Problems and perspectives of modern mineralogy

(Yushkin Memorial Seminar–2014)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia

19–22 May 2014

Компьютерная верстка: Р. А. Шуктомов

Компьютерный набор. Подписано в печать 14.05.2014
Бумага офсетная. Печать РИЗО.
Тираж 200 Усл. печ. л. 68 Заказ 935

Издательско-информационный отдел
ИГ Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП-2, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
geoprint@geo.komisc.ru

Опалы и халцедоны Северо-Мутновской вулкано-тектонической зоны

Т. В. Мостовая[1], О. М. Топчиева[2], Р. Л. Дунин-Барковский[3]

[1]ОАО «Камчатгеология», Петропавловск-Камчатский
[2]КамГУ им. Витуса Беринга, Петропавловск-Камчатский
[3]ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

Проявление опалов, халцедонов и опалитизированных породприурочено к Мутновскому геотермальному району, а точнее к восточному и юго-восточному склону горы Двугорбая.Здесь установлены кварц-халцедон-опаловые жилы с сульфидами мощностью до 20 см, а также зоны опализации шириной в несколько метров. Развитие минерализации прослеживается до вершины сопки Двугорбой, жилы приурочены к трещинам северо-западного и северо-восточного простираний [2, 4, 5].

Преобладающим типом вулканических пород, вмещающих жилы, являются андезиты и дациандезиты. В небольшом количестве присутствуют и более кислые разности вплоть до риолитов. Базальты и андезибазальты распространены незначительно. Концентрации когерентных элементов в базальтах и андезибазальтах вулканического хребта широко варьируются (г/т):Ni 9–45, Cr 6–43, V 160–390, Co 6–43. При этом наиболее высокие значения концентраций Ni и Cr типичны для магнезиальных пород. Содержания Sr, Zr и Ba в базальтах и андезибазальтах относительно высокие, а Rb – низкие при значительных колебаниях. Так, в базальтоидахони изменяются в пределах (г/т): Rb 5–30, Ba 200–450, Zr 75–150, Sr 350–500. Наиболее обогащены этими микроэлементами лавы с повышенным содержанием калия. Для кислых разностей вулканитов (дацитов, риодацитов)характерны редкоземельные элементы (Y +Ln), содержание котолрых варьируется в пределах 62–86 г/т [6].

Проведенное нами исследование мутновских опалов под атомно-силовом микроскопом привело к выявлению в них признаков как кристаллического, так и аморфного состояний. В целом же можно заключить, что они преимущественно сложены б-кристобалитом и по [7] могут быть отнесены к группе КТ-опалов наряду с вулканогенными благородными опалами Приморья, Словакии, МексикиАфрики и других провинций. Отличительной особенностью нашей минерализации является ее молодой возраст, не превышающий, судя по возрасту вмещающих пород, первых тысяч лет, тогда, как на других месторождениях он достигает 20–60 и более млн лет.

Мутновское опалопроявление является по генезису очевидно эндогенным, но образовавшимся при значительном влиянии экзогенного фактора. Последнее, в частности, выражается значительной примесью в опалахглинистой примеси.К настоящему времени на Мутновскомпроявлении установленыпрозрачный обыкновенный опал, непрозрачный обыкновенный опал (кахолонг) и полублагородный опал. Особый интерес вызывает найденная прожилка последнего толщиной 5×3 мм. Данные АСМ подтвердили, что структура рассматриваемой разновидности опала глобулярная, но в сравнении с благородным опалом из месторождения Радужного в Приморье – менее упорядоченная. В нашем случаеглобулы сильно варьируются по размеру, наиболее крупные из них представляют собой агрегации более мелких. Кроме того, распределение глобулне является упорядоченным как в настоящих благородных опалах[1, 3].Причиной неупорядоченности стала,вероятно, слишком быстрая кристаллизация кремнистого вещества.

Результаты проведенного в 2012 г. изучения коренных выходов опаловой минерализации позволяют сделать вывод о перспективности поисков в Северо-Мутновской вулканотектонической зоне месторождений лишь технических опалов. Однако для успеха таких поисков требуется резкая активизация высокотехнологичных минералого-геохимических исследований.

Литература

1. *Баркар А. В., Мостовая Т. В.* Структура вулканогенных благородных опалов вулкана Мутновского, Камчатка: данные атомно-силовой микроскопии и дифрактометрии. //Доклады наIX региональной молодежной научной конференции. П.-Камчатский, 2011. С. ....

2. *Вакин Е. А., Кирсанов И. Т.* Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района //Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976. С. 85–114.

3. *Высоцкий С. В., Галкин Н. Г.* Гидротермальные благородные опалы месторождения Радужного (Северное Приморье): природа опалесценции // Тихоокеанская геология, 2010. Том 29. № 4. С. 82–90.

4. *Словцов И. Б.* Отчет по теме минералого-петрографическое описание скважин Мутновского месторождения парогидротерм. ДО АНСССР. П.-К. 1988.

5. *Шарапов В. Н., Симбирев И. Б.* и др. Магматизм и гидротермальные системы Мутновского блока Южной камчатки. Н.: Наука. 1979. С....

6. *Чащин А. А., Мартынов Ю. А.* Петрология пород вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка). Владивосток: Дальнаука, 2011. 270 с.

7. *Brain Jones, Robin W.* Renault. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. 2007. 28 p.