

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Российское минералогическое общество

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ТВЕРДОЕ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ
СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА:
ПРОБЛЕМЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ,
УПОРЯДОЧЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ**

Материалы минералогического семинара с международным участием

*Сыктывкар, Республика Коми, Россия
4–7 июня 2012 г.*

**CRYSTALLINE AND SOLID NON-CRYSTALLINE STATE
OF MINERAL SUBSTANCE: PROBLEMS OF STRUCTURING,
ORDERING AND STRUCTURE EVOLUTION**

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

*Syktывkar, Komi Republic, Russia
4–7 June 2012*

Сыктывкар



2012

УДК 548

Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры: Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. 364 с.

В сборнике изложены материалы минералогического семинара с международным участием «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры» посвященные изучению современного состояния и фундаментальных проблем минералогической кристаллографии. Обсуждаются актуальные проблемы структурной упорядоченности кристаллического и твердого некристаллического минерального вещества. Особое внимание уделено вопросам кристалломорфологии и анатомии кристаллов, кристаллогенезису, а также эволюции кристаллов в геологических процессах и эксперименте. Рассматриваются актуальные вопросы современной кристаллотехнологии, кристаллосинтеза, кристаллографии органических минералов и биоминералов. Отдельно рассмотрены вопросы связанные с месторождениями кристаллосырья, проблемами их выявления и эффективного освоения.

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

Crystalline and solid non-crystalline state of mineral substance: problems of structuring, ordering and structure evolution: Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktывkar: Geoprint, 2012. 364 p.

The proceedings of mineralogical seminar with international participation Crystalline and solid non-crystalline state of mineral substance: problems of structuring, ordering and structure evolution, related to the studies of present situation and fundamental problems of mineralogical crystallography, are presented. The actual problems of structural ordering of crystalline and solid non-crystalline mineral substance are discussed. The special emphasis is given to the issues of crystallomorphology and crystal anatomy, crystal genesis and also evolution of crystals in geological processes and experiment. The actual problems of crystal technology, crystal synthesis, crystallography of organic minerals and biominerals are observed. Particularly problems with crystal raw deposits, their exploration and efficient development are considered.

The collection represents interest for a wide range of natural scientists.

*Тексты докладов воспроизведены в авторской редакции,
с незначительной технической правкой*

Организаторы

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
Российское минералогическое общество
Сыктывкарское отделение

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Асхабов А. М.

академик, председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН,
директор Института геологии, Сыктывкар, Россия

Сопредседатели:

Юшкин Н. П.

академик, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Марин Ю. Б.

член-корр. РАН, Санкт-Петербургский государственный
горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Заместители председателя:

Кривовичев С. В.

д. г.-м. н., Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

Ракин В. И.

д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Ответственный ученый секретарь:

Камашев Д. В.

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

Ученые секретари:

Шанина С. Н.

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

Лысюк Г. Н.

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

Члены оргкомитета:

Анфилов В. Н.

член-корр. РАН, Институт минералогии, Миасс, Россия

Бейсеев А. О.

к. г.-м. н., Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Казахстан

Богдасаров А. А.

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

Бурцев И. Н.

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

Войтеховский Ю. Л.

д. г.-м. н., Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия

Вотяков С. Л.

академик, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Глазов А. И.

д. г.-м. н., Санкт-Петербургский государственный Горный университет,
Санкт-Петербург, Россия

Голубев Е. А.

д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Костов Р. И.

д. г.-м. 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

Ли Шенронг

проф., Пекинский геологический университет, Пекин, Китай

Лютюев В. П.

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

Малеев М. Н.

к. г.-м. н., Национальный музей «Земля и Люди», София, Болгария

Мартинс М.

проф., Федеральный Университет штата Минас Жерайс, Бразилия

Мен 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

Пискунова Н. Н.

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

Попов В. А.

д. г.-м. н., Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия

Пуцаровский Д. Ю.

академик, геологический факультет МГУ, Москва, 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

Сухарев А. Е.

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

Тазаки К.

проф., Университет Канадзавы, Канадзава, Япония

Урусов В. С.

Файзиев А. Р.

Шацкий В. С.

Шумилова Т. Г.

академик, геологический факультет МГУ, Москва, Россия

член-корр. АН РТ, Институт геологии АН Республики Таджикистан,
Душанбе, Таджикистан

член-корр. РАН, Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

РЕДАКТОРСКАЯ ГРУППА

Асхабов А. М. (отв. редактор), Юшкин Н. П. (отв. редактор), Ракин В. И., Камашев Д. В., Шанина С. Н., Лысюк Г. Н.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ГРУППА СЕМИНАРА

Буравская М. Н., Глухов Ю. В., Голубева Ю. В., Исаенко С. И., Каблис Г. Н., Ковальчук Н. С., Кряжев А. А., Кряжева И. В., Лысюк А. Ю., Маркелова К. А., Макеев Б. А., Матвиенко С. В., Носкова Н. Н., Патова А. Н., Перетягин А. Ю., Плосков А. В., Радаев В. А., Сокерина Н. В., Тетерина Т. И., Тропников Е. М., Хазов А. Ф., Шабанова Н. Г., Шайбеков Р. И., Шевчук С. С., Шуктомов Р. А., Шушков Д. А.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований, гранты №№ 12-05-06025-г, 11-05-00432-а.

Грант президента РФ для поддержки ведущих научных школ: № НШ-1310.2012.5.

Программы фундаментальных исследований, Президиума и Отделения наук о Земле РАН №№ 12-П-5-1011, 12-П-5-1027, 12-Т-5-1022, 12-У-5-1026, 12-И-5-2026.

Кристаллическое и твердое
некристаллическое состояния
минерального вещества.
Современное состояние
и актуальные проблемы
минералогической кристаллографии

Эволюция и конкуренция идей в теории роста кристаллов в XX веке

А. М. Асхабов

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

Согласно наиболее общим соображениям относительно роста кристаллов, кристаллообразующее вещество, находящееся в окружающей среде (в растворе, в расплаве, в паре), должно тем или иным способом попасть на поверхность кристалла и включиться в его решетку. При этом некоторое время оно может оставаться в адсорбированном состоянии. Это естественное следствие различий в состоянии вещества в кристалле и в среде. Другое фундаментальное свойство, которое должно быть принято во внимание при построении теоретических моделей роста кристаллов — это их способность к плоскогранному росту.

Установлено, что гладкая плоская поверхность в энергетическом плане невыгодна для встраивания атомов (ростовых единиц) в кристалл. Поэтому они должны найти более выгодное место для присоединения, каковыми являются изломы и ступени.

Именно эти моменты являлись ключевыми в эволюции идей и в разработке теорий роста кристаллов в 20-м веке. Логика построения последних была достаточно простой. Что-то из перечисленного принималось за главное, определяющее. Например, серия разнообразных моделей массопереноса построена на идее лимитирования роста кристаллов процессами транспортировки вещества к растущему кристаллу. Процессы миграции строительных единиц по поверхности контролируют рост в так называемых поверхностно-диффузионных моделях.

При этом возникали проблемы, которые не всегда удавалось разрешить в рамках соответствующих моделей. Наиболее труднопреодолимыми по существу оказались следующие две.

Первая из этих проблем связана с тем, что не было и до сих пор нет безусловного ответа на вопрос о формах существования вещества в кристаллообразующей среде и, соответственно, о строительных единицах роста кристаллов.

Здесь многие десятилетия конкурировали две концептуальные идеи.

Согласно первой, строительными единицами являются отдельные ионы, атомы и молекулы (Коселевская концепция).

Согласно второй, кристаллы растут путем присоединения к ним уже сформировавшихся в окружающей среде готовых кристаллических блоков (Федоровско-Баларевско-Юшкинская концепция).

При этом после ожесточенных дискуссий 30-х годов господствующая парадигма кристаллообразования на протяжении многих лет практически всецело базировалась на концепции атомарного роста. Любопытно, что физики-теоретики безоговорочно придерживались этой концепции, тогда как мине-

ралогии в своем большинстве отдавали предпочтение идее микроблочного роста кристаллов.

Вторая серьезная проблема была связана с тем, что для продолжения роста плоских граней требовалось наличие ступеней, природа происхождения которых оставалась неясной. Была построена модель роста, в которой необходимые ступени появляются как результат образования одиночных или многочисленных двумерных зародышей на растущей грани. Интерес к таким моделям (мононуклеарным или полинуклеарным) существенно снизился, когда оказалось несуразно большим расхождение между предсказываемой моделью и измеренной величиной скорости роста кристаллов. К примеру, прогнозная скорость образования двумерных зародышей при разумных пересыщениях составляет порядка 10^{-1400} зародышей/см²·сек. Правда, следует признать, что столь немыслимые расхождения между теорией и экспериментом во многом были связаны с невозможностью количественной оценки входящих в соответствующие уравнения параметров. Интересно, что один из центральных в этих оценках вопрос о значениях межфазной поверхностной энергии до сих пор остается открытым. К счастью, в 1949 году Франк предложил идею дислокационного происхождения ростовых ступеней и на некоторое время вопрос об остроте проблемы отошел в тень. Идея дислокационного роста кристаллов получила широкое распространение. Однако вопрос о непрерывном росте бездислокационных кристаллов оставался открытым.

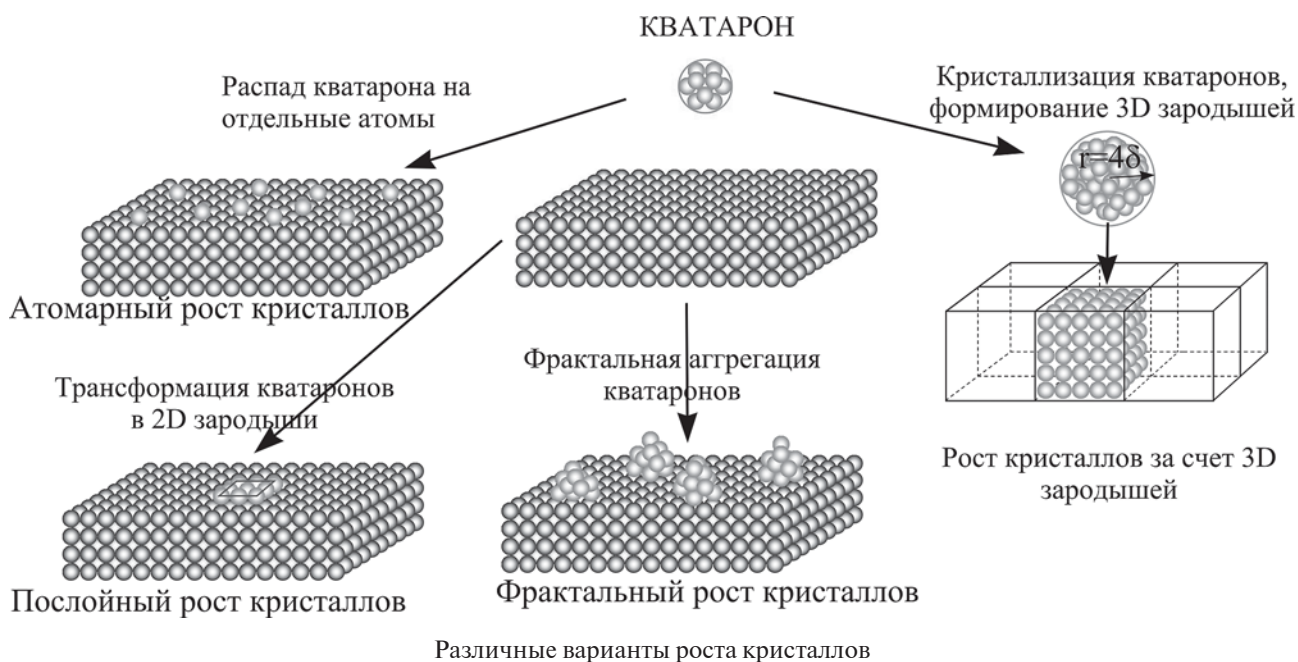
Со временем происходила определенная корректировка моделей роста и их усложнение. Все большее распространение стали получать комбинированные модели роста и представления о многомаршрутном характере ростового процесса, об организующей роли кристалла в этом процессе. Полнее становились и наши представления о взаимодействии кристалла и среды в процессе роста. Кроме того в теоретические модели роста кристаллов стали широко внедряться идеи самоорганизации и синергетики. В теории роста кристаллов назревала смена парадигмы.

Чрезвычайно полезную роль в новом осмыслении ростовых процессов сыграло создание в середине 80-х годов атомно-силового микроскопа и открытие фуллеренов. Оба этих открытия способствовали возрождению интереса к нанобъектам и нанопроцессам. К этому времени накопилось также много экспериментальных фактов, свидетельствующих об ультрамикрорегетерогенном строении кристаллообразующих сред, о существовании в них различным образом организованных атомно-молекулярных груп-

пировок. Что очень важно, стало понятным, что во многом зарождение и рост кристаллов определяются особенностями структурной организации, поведения и свойств вещества на наноуровне.

Все эти факты были обобщены автором в концепции кластерной самоорганизации вещества на наноуровне (кватаронной концепции), в рамках которой были предложены новые модели зарождения и роста кристаллов. Они сформировали третью концептуальную идею относительно строительных единиц кристаллообразования.

самым, решают проблему источника ступеней роста. Более того, в терминах кватаронной концепции могут интерпретироваться и все остальные варианты роста кристаллов (см. рисунок). Например, распад на растущей грани кристалла слабосвязанных кватаронов на отдельные атомы и последующее их присоединение к кристаллу может рассматриваться как атомарный рост. Если на поверхность кристалла попадут геометрически и энергетически стабилизированные кластеры, то их кристаллизация станет практически невозможной и рост грани бу-



Центральным моментом кватаронной концепции является существование в неравновесных условиях в кристаллообразующей среде особых наноразмерных кластеров, которые были названы кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. Только кластеры, размеры которых превосходят 4δ , где параметр δ равен диаметру кластерообразующих атомов, молекул или иных структурных единиц, могут при определенных условиях превратиться в кристаллические зародыши. Таким образом, зарождение кристаллов становится двухступенчатым процессом: сначала кватароны, затем — зародыши.

Кластеры меньшего размера (кватароны) представляют собой неравновесные аморфные частицы. Именно они по ряду своих свойств идеально подходят на роль основных единиц роста кристаллов. Кватароны, оказавшись на поверхности кристалла, формируют двумерные зародыши и, тем

дет блокирован. Такая же судьба ожидает и грань, покрытую агрегатами кластеров (глобулами). Особо следует отметить, что модель кватаронного роста кристаллов предпочтительнее по сравнению со всеми другими моделями, в том числе и предложенными в последнее время моделями самосборки кристалла из кластеров (модель Илюшина), поскольку только она оперирует неравновесными строительными единицами, каковыми и должны быть единицы роста, поскольку рост кристалла происходит в неравновесных условиях.

Работы по развитию альтернативных моделей кристаллообразования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект 11-25-00432-а), Программой фундаментальных исследований РАН (12-У-5-1026), Программой Президиума РАН (12-П-5-1011), Грантом Президента по поддержке ведущих научных школ (НШ-1310.2012.5).

Минералогическая кристаллография: современный облик, новые тенденции и перспективы

Н. П. Юшкин

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

Истоки кристаллографии, как и многих других точных наук, исходят из познания минерального мира. Теоретические и эмпирические основы ее начали формироваться еще с VI в. до н. э. трудами Пифагора, Платона, Плиния Старшего и многих других естествоиспытателей к концу XVIII в. сложились в строгую научную систему, что позволило Ромэ-Делилю в 1772 г. ввести термин *кристаллография*. Почти до конца XIX века кристаллография сохраняла минералогическое содержание и была органической частью минералогии, но в связи с развитием новых исследовательских методов, особенно рентгеноструктурных, и со стремительным расширением полей охвата, включением в них не только кристаллических и высокоструктурированных образований, но и всех видов конденсированного вещества, биовещества и биоструктур всех уровней, неузнаваемо изменила свой облик. Границы современной кристаллографии размыты, она поглотила практически все естествознание и точные науки и как показывает анализ тематики последних Международных кристаллографических конгрессов вошла в XXI век как *глобальная структурология*.

В минералогии осовремененная классическая кристаллография по-прежнему сохраняет фундаментальную роль, является основой классификации минералов. Многочисленные попытки перестройки системы минералогии на другие базы: генетическую, эволюционную, утилитарную и т. п., — лишь усиливали соответствующие направления, не приводя к низложению кристаллографическо императива. Однако развитие минералогии как науки о природном кристаллическом веществе Земли и космических объектов, его природе, механизмах и закономерностях происхождения, пространственного распределения, изменения, агрегации, концентрации, практического значения потребовало решения целого ряда многих новых специфических проблем, разработка которых внесла существенные изменения в структуру кристаллографического направления, открыла новые исследовательские горизонты. Смещение приоритетов к изучению реальных кристаллов, а не только их геометрических образцов, природных кристаллообразующих процессов, уже в середине XX столетия привело к автономизации этих исследований как нового направления, которое в 1951 г. Е. К. Лазаренко определил как *минералогическая кристаллография*. Его стремительное развитие в СССР и за рубежом, стимулируемое в первую очередь запросами геологической практики, в короткий срок выразилась поразительными открытиями, созданием новых эффективных прогнозно-поисковых и оценочных тех-

нологий. В короткий срок трудами Е. К. Лазаренко, И. И. Шафрановского, Д. П. Григорьева, Н. Н. Шефталя, В. П. Петрова, Н. З. Евзиковой, А. Г. Жабина, В. А. Попова, В. А. Франк-Каменецкого, И. Костова, И. Сунагавы, Чен Гуанюаня и мн. др. была сформирована теоретико-методологическая концепция минералогической кристаллографии.

И. И. Шафрановский в 1984 г. предложил следующее определение: «Минералогическая кристаллография — раздел кристаллографии и соответственно минералогии, изучающий морфологию, внутреннее строение и кристаллогенезис (генетическую динамику) кристаллических индивидов и агрегатов для минералов и их искусственных аналогов. Реальное тело кристалла рассматривается ею как продукт взаимодействия двух сред — внутренней кристаллической и внешней кристаллообразующей. Математизация обобщающих положений минералогической кристаллографии достигается с помощью всемерного использования принципов симметрии». В одной из аналитических статей в 1987 г. мы с В. А. Франк-Каменецким, В. И. Павлишиным, В. Н. Квасницей, Я. Л. Дубовым выделили в структуре минералогической кристаллографии ряд аспектов: учение о реальных кристаллах, учение о взаимодействии кристалла и среды, учение о закономерностях кристаллообразования и кристаллораспределения в геологических объектах. Выдающимся достижением того романтического периода истории минералогической кристаллографии стало обоснование, признание и утверждение первого в истории международного минералогического открытия (диплом № 270 СССР и № 4 НРБ) «Закономерность пространственно-временного изменения минеральных индивидов в процессах природного кристаллообразования» (Д. П. Григорьев, Н. В. Евзикова, С. К. Кузнецов, Д. А. Минеев, В. А. Попов, Б. В. Чесноков, И. И. Шафрановский, Н. П. Юшкин, И. Костов, М. Малеев, Б. Зидарова).

Минералогическая кристаллография сегодня выделяет в ранге самостоятельной дискуссионной темы на всех крупных геологических форумах, включая МГК, Европейские минералогические конференции и др., правда роль геологической составляющей заметно уменьшается вследствие усиливающейся тенденции перехода от большеобъемных картировочных и поисково-разведочных работ к локальным и лабораторным исследованиям.

Центром зарождения и развития современной минералогической кристаллографии был Советский Союз, входящие в него республики, в первую очередь Украина, Азербайджан, Узбекистан, Таджикистан, Казахстан, Китай, Япония, восточная и

западная Европа. Ключевую роль сыграл и продолжает исполнять уральский регион, где созданы сильные школы по минералогической кристаллографии: свердловская (екатеринбургская), ильменская, южноуральская, сыктывкарская. Каждая школа характеризуется своей исследовательской спецификой и особой историей становления. Например, в Свердловске-Екатеринбурге, куда была эвакуирована во время войны Кристаллографическая лаборатория АН АССР, повторилась «московская» эволюция по триаде «рост кристаллов — структура — свойства — кристаллы минералов» (М. В. Ковальчук), а в Сыктывкаре по кватриде «кристаллы минералов (в основном акцессорных) — структура, морфология — свойства — рост». Не смотря на геологические различия и территориальную разобщённость, кристаллографические исследования на Урале развивались в тесном взаимодействии координации и кооперации.

Этому способствовали проходящие с 60-х годов XX века научные встречи и форумы разных уровней, и особенно уральские совещания по минералогической кристаллографии, приуроченные к «критическим» периодам перестройки кристаллографической парадигмы, экономической ситуации и роли науки в обществе. I-е совещание «Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис и кристаллосинтез» было проведёно в 1990 г. при участии более 180 учёных, II-е совещание «Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография» в 1998 г. привлекло более 270 участников и охватило широкий круг проблем. III-е совещание, проводимое в 2012 г., снова концентрируется в основном на минералого-кристаллографических проблемах.

В материалах совещания «Минералогическая кристаллография-2012» раскрыты современные тенденции её развития, определены наибольшие перспективы. Пожалуй, наиболее яркое выражение получает эффективное вторжение выработанного кристаллографического теоретического и методического арсенала в познание некристаллических форм минерального вещества, сложных структур, нано- и мегамигасштабных объектов и процессов, кристаллоструктурной динамики, геокристаллогeoлогических взаимосвязей. В тоже время привлекает внимание серьёзный прогресс в разработке новых методов кристаллографии и новых кристаллотехнологий.

С удовлетворением можно утверждать о серьёзном укреплении исследовательской базы уральской минералогической кристаллографии. Не только «выжили», но и значительно укрепились основные исследовательские лаборатории, обновилась лабораторная база, введены самые современные исследовательские и экспериментальные комплексы. К сожалению, многое и утрачено. Например, гониометрическое измерение кристаллов или экспресс-экспериментирование по их выращиванию ведётся лишь в некоторых лабораториях. Удалось частично решить и проблему исследовательских кадров путём создания совместных кафедр академических институтов и университетов (Сыктывкар, Миасс, Екатеринбург).

Созданы необходимые условия для возрождения минералогической кристаллографии, подобной её романтическому периоду 60 х—80х годов. Это могло бы быть достигнуто путём создания и разработки специальной академическо-университетской программы.

Компьютерное моделирование фазовых переходов в трехвершинной двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке

А. Б. Бабаев^{1, 2}

¹Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала;
b_albert78@mail.ru

²Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

В последнее время интенсивно обсуждаются фазовые переходы (ФП) и критические явления (КЯ) в магнетиках описываемых двумерными (2D) решеточными моделями Изинга и Поттса [1]. Особый интерес представляет 2D модель Поттса на треугольной решетке. Это обусловлено тем, что двумерные решеточные модели Поттса на треугольной решетке описывают большой класс реальных физических систем: слоистые магнетики, пленки жидкого гелия, сверхпроводящие пленки, адсорбированные пленки и др. [2]. В частности, адсорбция инертных газов на адсорбентах типа графита может описываться моделями решеточного газа Поттса. Такие физически адсорбированные пленки дают экспериментальную реализацию ФП в двумерных системах [2, 3]. Обычно, антиферромагнетики с треугольной решеткой являются фрустрированными магнетиками. Однако, необходимо отметить, что в случае модели Поттса с числом состояний спина $q = 3$ на треугольной решетке в основном состоянии фрустрация обусловленная геометрией решетки отсутствует (см. рис. 1) и магнитная система упорядочена при конечной температуре. Поэтому, можно считать, что 2D антиферромагнитная модель Поттса с $q = 3$ на треугольной решетке в основном состоянии эквивалентна трехвершинной модели Поттса с тремя подрешетками A, B, C .

В данной работе нами методом Монте-Карло (МК) проведено компьютерное моделирование фа-

зовых переходов и термодинамических свойства в 2D трехвершинной ($q = 3$) антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке.

Огромный интерес к этой модели обусловлен тем, что модель Поттса служит основой теоретического описания широкого ряда разнообразных объектов и явлений в физике конденсированных сред. К их числу относятся сложные анизотропные ферромагнетики кубической структуры, многокомпонентные сплавы, жидкие смеси и различные адсорбированные пленки. Кроме того, первые попытки исследования этой модели методами вычислительной физики предпринимались в то время, когда мощности вычислительных машин и используемые алгоритмы метода МК не позволяли рассчитывать критические параметры с необходимой степенью точности.

При построении 2D трехвершинной ($q = 3$) антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке необходимо иметь в виду следующие особенности:

1. В узлах двумерной треугольной решетки расположены спины S_i , которые могут находиться в одном из $q \geq 2$ состояний (см. рис. 1).

2. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично, в каких именно), и равна $|J|$, если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же, все равно в каких именно).

С учетом этих особенностей микроскопический гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где J — параметр обменного антиферромагнитного ($J < 0$) взаимодействия,

$$\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

Исследования антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке проведены методом Монте-Карло. Нами исследовались системы с линейными размерами $L \times L \times L = N$, $L = 20 - 120$. Начальные конфигурации задавались таким образом, чтобы все спины были упорядочены вдоль оси Z . Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Затем усреднение проводилось

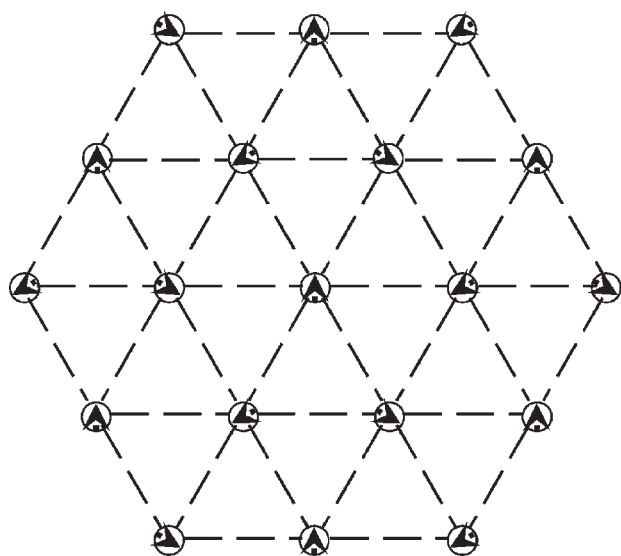


Рис. 1. Пример отсутствия фрустраций на треугольной решетке (антиферромагнитная модель Поттса с числом состояний спина $q = 3$)

по участку марковской цепи длиной $\tau = 150\tau_0$. Кроме того, для повышения точности расчетов проводилось усреднение по 10 различным начальным конфигурациям. Затем эти данные использовались для построения графиков.

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости нами использовались флуктуационные соотношения [4]:

$$C = (NK^2)(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (2)$$

$$\chi = (NK)(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2), \quad (3)$$

где $K = J/k_B T$, $N = L^3$ — число магнитных узлов, U — внутренняя энергия, m — параметр порядка системы, угловые скобки означают термодинамическое усреднение. В качестве параметра порядка для ферромагнитной (m_F) и антиферромагнитной (m_{AF}) модели Поттса использовались следующие выражения соответственно [5]:

$$m_F = \left\langle \frac{3}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{N_\alpha}{N} - \frac{1}{3} \right)^2 \right\rangle^{1/2}, \quad (4)$$

$$m_{AF} = \left\langle \frac{3}{2} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} \left(\frac{(N_\alpha + N_\beta + N_\gamma)}{N} - \frac{1}{3} \right)^2 \right\rangle^{1/2}, \quad (5)$$

где $N_\alpha = \{N_1, N_2, N_3\}$, N_1 — число спинов в состоянии с $q = 1$, N_2 — число спинов в состоянии с $q = 2$, N_3 — число спинов в состоянии с $q = 3$, N_a, N_b, N_g — число спинов в подрешетке A, B и C соответственно, $N = L^3$.

На рис. 2 представлены характерные зависимости теплоемкости C от температуры T для двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом

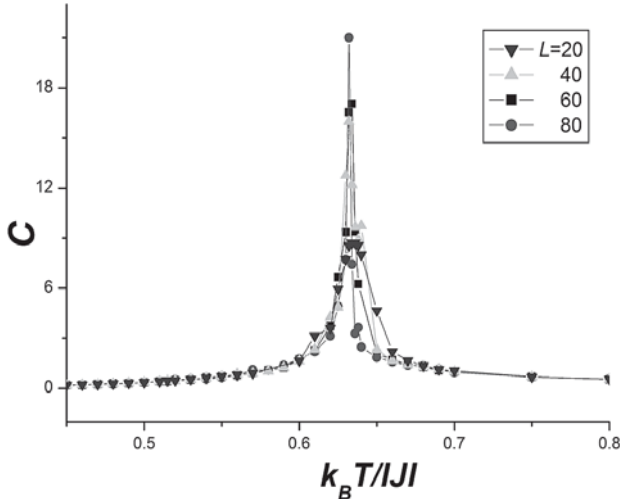


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C для 2D антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке

состояний спина $q = 3$ для систем с линейными размерами $L = 20; 40; 60; 80$ соответственно. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превосходит размеров символов используемых для обозначения зависимости.

Для анализа характера фазового перехода нами использовался метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [6].

$$V_L(T, p) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3 \langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (6)$$

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (7)$$

где E — энергия и m — намагниченность системы с линейным размером L . Выражения (6) и (7) позволяют определить $T_c(p)$ с большой точностью в фазовых переходах первого и второго рода соответственно. Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать тип фазового перехода в системе. Подробно методика определения рода фазового перехода методом кумулянтов Биндера нами дана в работе [7].

Анализ данных проведенный нами методом кумулянтов Биндера свидетельствует, что в 2D антиферромагнитной модели Поттса с $q = 3$ на треугольной решетке наблюдается поведение характерное для фазового перехода первого рода.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 10-02-00130), и грантом ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы

Литература

1. Малеев С. В. Рассеяние поляризованных нейтронов в магнетиках // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 617.
2. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. Москва: Мир, 1985. 488 с.
3. Wu F. Y. The Potts model // Rev. Mod. Phys. 1982. V.54. P. 235.
4. Peczac P., Ferrenberg A. M., Landau D. P. High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087.
5. Saito Y. Monte Carlo study of the three-state Potts model with two and three-body interactions // J. Phys. A: Math. Gen. 1982. V. 15. P. 1885.
6. Binder K. Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions // Phys. Rev. B. 1991. V. 34, №3. P. 1841.
7. Муртазаев А. К., Бабаев А. Б., Азнаурова Г. Я. Фазовые переходы в трехмерной разбавленной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ // ФНТ. 2011. Т. 37, № 2. С. 167—171.

Гистограммный анализ данных для трехмерной разбавленной ферромагнитной модели Поттса

А. Б. Бабаев^{1,2}, А. К. Муртазаев^{1,3}, Г. Я. Азнаурова¹

¹Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала; b_albert78@mail.ru

²Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

³Дагестанский государственный университет, Махачкала

В последние три десятилетия усилия многих исследователей были направлены на понимание того, как примеси и другие дефекты структуры сказываются на поведении различных систем описываемых такими моделями, как модель Изинга, модель Гейзенберга и модель Поттса при фазовых переходах (ФП) [1]. Особенно интересно влияние замороженных немагнитных примесей на магнитные системы описываемых трехмерными моделями Поттса с числом состояний спина $q = 3$ и $q = 4$. Эти модели могут быть использованы для описания широкого ряда разнообразных объектов и явлений в физике конденсированных сред. К их числу относятся сложные анизотропные ферромагнетики кубической структуры, многокомпонентные сплавы и жидкие смеси [2]. В связи с тем, что эти модели могут быть использованы для описания наноструктур и сверхрешеток, исследование влияния примесей на их ФП, критические и термодинамические свойства имеет важное значение [3].

В настоящей работе гистограммным методом Монте-Карло (МК) проведен анализ фазовых переходов в трехмерной разбавленной ферромагнитной модели Поттса для числа состояний спина $q = 3$ и $q = 4$. Использование гистограммного анализа данных позволит определить трикритические точки, в которых происходит смена фазового перехода первого рода на второй.

Огромный интерес к этой модели обусловлен тем, что модель Поттса служит основой теоретического описания широкого ряда разнообразных объектов и явлений в физике конденсированных сред. При построении трехмерной разбавленной модели Поттса с числом состояний спина q на простой кубической решетке необходимо иметь в виду следующие особенности: в узлах решетки расположены спины S_i , которые могут находиться в одном из $q \geq 2$ состояний (рис. 1) и немагнитные примеси (вакансии); немагнитные примеси распределены случайно и фиксированы на различных узлах решетки (quenched disorder); энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично, в каких именно) или же, если хотя бы в одном узле находится немагнитный атом, и равна $|J|$, если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же, все равно в каких именно). С учетом этих особенностей микроскопический гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде [2]

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, 4, \quad (1)$$

$$\text{где } \delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

$$\text{и } \rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$$

В работах [4, 5] на основе кумулянтов Биндера [6] исследовались термодинамические свойства трехмерной модели Поттса с числом состояний спина $q = 3$, для которой в отсутствие структурного беспорядка наблюдается слабо выраженный ФП первого рода. В этих работах с использованием метода кумулянтов Биндера было показано, что в слабо разбавленном режиме ($0.70 < p < 1.00$) внесение в систему замороженного беспорядка в виде немагнитных примесей c ($c = 1 - p$) может индуцировать поведение, характерное для ФП второго рода, в то время как для трехмерной модели Поттса с $q = 4$ такое поведение возможно при концентрации спинов $p < 0.70$. В этих работах проверялись и другие критерии приведенные в работе [7] для определения рода ФП.

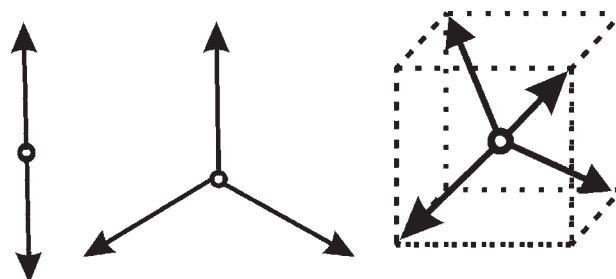


Рис. 1. Модель Поттса с числом состояний спина $q = 2$ (модель Изинга), $q = 3$ и $q = 4$

Гистограммный метод [8] позволит надежно определить трикритические концентрации спинов p при которых возможна смена ФП первого рода на ФП второго рода. Поэтому нами именно этим методом были тщательно исследованы ФП в разбавленной модели Поттса для значений концентраций спинов p при которых демонстрируется смена ФП первого рода на второй. В гистограммном методе реализуется случайное блуждание в энергетическом пространстве. Этот метод позволяет получить точные оценки для плотности состояний энергии $g(U)$. Усредненная вероятность перехода по различным неупорядоченным конфигурациям из одного состояния в другое определяется выражением:

$$P(U \rightarrow U') = \min[g(U)/g(U'), 1], \quad (2)$$

где U и U' — энергии до и после переворота спина.

Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями. При этом для модели Поттса с $q = 3$ рассматривались концентрации спинов $p = 1.00, 0.95$, а для модели Поттса с $q = 4$ концентрации $p = 1.00; 0.90; 0.65$. Исследовались системы с линейными размерами $L \times L \times L = N$, $L = 20 - 60$. Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Затем усреднение проводилось по участку марковской цепи длиной $\tau = 150\tau_0$. Кроме того, проводилось усреднение по различным начальным конфигурациям. В случае $p = 1.0$ для усреднения использовалось 10 начальных конфигураций. Для систем с концентрацией $0.95 \geq p \geq 0.65$ осуществлялось конфигурационное усреднение по 100 – 2000 различным конфигурациям.

Наши данные полученные на основе гистограммного метода Монте-Карло показывают наличие ФП первого рода для трехмерных моделей Поттса с числом состояний спина $q = 3$ и $q = 4$, как и следовало ожидать из результатов теории среднего поля [3] и из результатов работ проведенных на основе метода кумулянтов Биндера четвертого порядка [4, 5]. Это продемонстрировано на рис. 2 для систем с линейным размером $L = 20$ и $L = 60$ вблизи критической температуры. На этом рисунке приведены энергетические гистограммы для модели Поттса с $q = 3$. Как видно из рис. 2 на зависимости вероятности P от энергии U для системы с $L = 60$ наблюдается два хорошо выраженных максимума, которые отсутствуют для системы с $L = 20$. Такая закономерность говорит о целесообразности изучения систем, линейные размеры которых не меньше $L = 60$. При этом отметим, что наличие двойного максимума на энергетической гистограмме является достаточным условием для ФП первого рода. Наличие одного максимума свидетельствует о ФП второго рода.

Аналогичные зависимости с двумя хорошо выраженными максимумами наблюдаются и для трехмерной слабо разбавленной ($0.65 < p < 1.00$) модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ только для системы с максимальным линейным размером $L = 60$, что и говорит о наличии в системе ФП первого рода. В отличие от этой модели, для слабо раз-

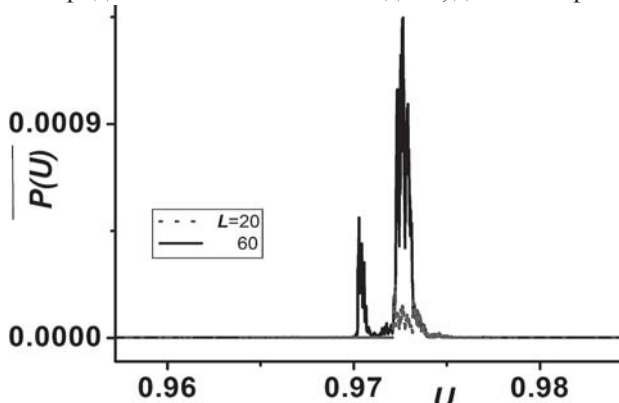


Рис. 2. Энергетическая гистограмма для трехмерной модели Поттса с $q = 3$

бавленной модели Поттса с $q = 3$ при концентрации спинов $p = 0.95$, в зависимости вероятности P от энергии U наблюдается один хорошо выраженный максимум (см. рис. 3). Для модели Поттса с $q = 4$ наблюдается аналогичная зависимость только в сильно разбавленном режиме $p \sim 0.65$. Такое поведение как нами было выше отмечено характерно для ФП второго рода.

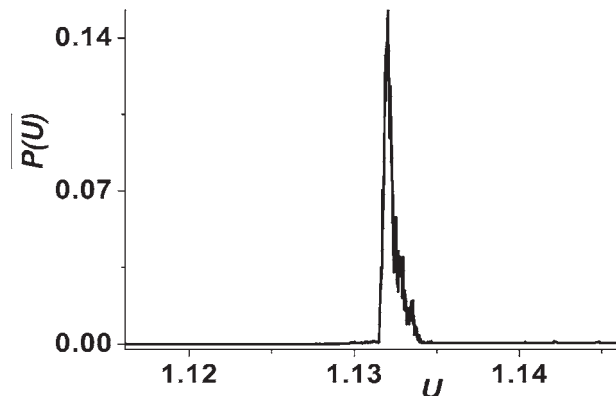


Рис. 3. Энергетическая гистограмма для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса с $q = 3$ при $p = 0.95$

Таким образом анализ данных, проведенный нами гистограммным методом Монте-Карло, позволил выявить особенности ФП в трехмерной модели Поттса в зависимости от немагнитных примесей. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами работ [4, 5], полученными нами ранее на основе метода кумулянтов Биндера четвертого порядка, и результатом теории среднего поля, полученного для неразбавленной модели Поттса [2].

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 10-02-00130-а) и грантом ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Литература

1. Доценко В. С. Критические явления в спиновых системах с беспорядком // УФН. 1995. Т. 165, С. 481—527.
2. Ермилов А. Н. Аналитический метод исследования стохастической модели Поттса // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1989. Т. 20, № 6. С. 1479—1544.
3. Wu F. Y. The Potts model // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 235.
4. Муртазаев А. К., Бабаев А. Б., Азнаурова Г. Я. Особенности фазовых переходов в трехмерных разбавленных структурах, описываемых моделью Поттса // ЖЭТФ. 2009. Т. 136, № 3. С. 516—520.
5. Муртазаев А. К., Бабаев А. Б., Азнаурова Г. Я. Фазовые переходы в трехмерной разбавленной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ // ФНТ. 2011. Т. 37, № 2. С. 167—171.
6. Binder K. Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions // Phys. Rev. B. 1991. V. 34, № 3. P. 1841.
7. Loison D., Schotte K. D. First and second order transition in frustrated XY systems // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 735.
8. Wang F., Landau D. P. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram // Phys. Rev. E. 2001. V. 64, P. 056101.

**Развитие минералогической кристаллографии, кристаллотехнологии,
геммологии, усиление интеграции и академической мобильности
образовательных процессов преподавания естественных наук и повышение
качества подготовки инженерных кадров для отраслей минерально-сырьевого
комплекса путем открытия новой специальности «геология и геммология»
в ведущем многопрофильном университете Казахстана — КазНУ имени Аль-Фараби**

А. О. Бейсеев¹, О. Б. Бейсеев², Г. Н. Нюсупова¹, С. А. Кусаинов¹

¹КазНУ им. Аль-Фараби, Республика Казахстан, Алматы; *Almas_B—1968@mail.ru*

²КазАНТУ им. К. И. Сатпаева, Республика Казахстан, Алматы; *beiseyev@mail.ru*

В государственных программах индустриально-инновационного развития Республики Казахстан важная роль отводится расширению сырьевых ресурсов основных приоритетных видов полезных ископаемых, имеющих стратегическое значение. Это, прежде всего, топливно-энергетические виды органического минерального сырья: нефть, газ, уголь, и твердые металлические и неметаллические полезные ископаемые, по запасам многих из которых страна занимает ведущее положение в мировой экономике. На базе их в настоящее время функционирует огромное количество добывающих и перерабатывающих предприятий, продукции которых обеспечивают нужды не только соответствующих отраслей народного хозяйства внутри республики, но и экспортируются во многие зарубежные страны, так как являются вполне конкурентоспособными по качественным показателям. В стране, тем самым, создана мощная минерально-сырьевая база, на основе которых функционирует горнодобывающее, металлургическое, химическое, нефтехимическое, атомно-сырьевое, биотехнологическое, медико-фармацевтическое производство, предприятия стройиндустрии и агропромышленного комплекса. Для бесперебойного функционирования действующих мощностей необходимо постоянно обеспечивать прирост запасов добываемого, перерабатываемого и используемого ими минерального сырья, за что всегда в ответе геологическая наука и отраслевая производственная геологическая служба страны. Однако, хроническая нехватка высококвалифицированных инженерных кадров в комплексе сдерживает темпы качественного проведения опережающих и систематических научно-обоснованных прогнозно-минералогических исследований для выявления перспективных площадей, новых крупных и суперкрупных месторождений. Комплексное и рациональное освоение вновь оцененных и открытых объектов позволит восполнить утрачиваемые запасы руд разрабатываемых месторождений, обеспечат стабильную работу предприятий, и тем самым, удлинит сроки их деятельности. Такие кадры по многопрофильной геологии ранее готовились в бывшем геолого-географическом факультете КазГУ имени С. М. Кирова по программе геологического факультета МГУ, но в 1960 году

геологическое отделение указанного факультета было закрыто Минвузом СССР без всякого серьезного основания. Считаем, что назрела жизненная необходимость в возрождении подготовки геологов и других специалистов такого естественно-научного профиля по наукам о Земле в ведущем вузе страны КазНУ имени аль-Фараби, так как наблюдается весьма высокая востребованность в них геологической отрасли, особенно ее научных учреждений. Мы, поэтому, поддерживаем инициативу выпускников старшего поколения геолого-географического факультета КазГУ, которые неоднократно обращались к нам в КазНУ и Министерства образования и науки (МОН) РК с просьбой о восстановлении статуса бывшего геолого-географического факультета (материалы находятся в Департаменте Высшего и Послевузовского образования МОН РК) и также считаем, что назрела жизненная необходимость в возрождении подготовки геологов такого профиля в ведущем вузе страны КазНУ имени аль-Фараби, так как, судя по ходатайству Комитета геологии и недропользования, АО «Казгеология» Министерства индустрии и новых технологий РК, АО «Казахювелир», Министерства нефти и газа РК наблюдается весьма высокая востребованность в них геологической отрасли, особенно ее научных учреждений, а также организации Министерства охраны окружающей среды, Министерства сельского хозяйства, Министерства здравоохранения и ряда других ведомств потребность в них значительно возросла. Мы считаем, что учитывая наличия многолетних добрососедских отношений, заключения таможенного и экономического союза и межправительственных соглашений о научно-техническом сотрудничестве, а также отсутствие заметного языкового барьера подготовку инженерных кадров следует, как прежде, вести по модернизированным учебным планам и программам соответствующих факультетов ведущих российских вузов: МГУ — по геологии, РГГРУ — по геммологии и МГГУ — по технологии художественной обработке материалов, т. е. по ювелирному делу.

Открытие специальности — «геология и геммология» в КазНУ способствует улучшению содержания и качества преподавания имеющихся, созданию и развитию новых естественнонаучных дисциплин,

таких как: почвоведение с основами геологии, минералогия и геохимия почв, агроминералогия и агрогеохимия, как основ производства минеральных удобрений, дезинфицирующих средств и ядохимикатов, археогеология и археоминералогия, спелеоминералогия, медицинская геология, медицинская минералогия и медицинская геммология, как основ минерало- и кристаллотерапии, медицинская геохимия как основы металло- и элементотерапии, ветеринарная минералогия как основа развития ветеринарной медицины и производства комбикормов на основе минералов и минерально-породных агрегатов, экологическая минералогия, экологическая геохимия, биоминералогия, биотехнология, технологическая минералогия, физика минералов, экспериментальная и техническая минералогия, как основы для синтеза ценных минералов, минералогическая кристаллография, минералогическое и кристаллографическое материаловедение, как основы для отыскания новых областей применения минералов и их кристаллов, создания и развития индустрии кристаллов, геотопия — геологические памятники, как основы для развития геотуризма, восстановить необоснованно снятые из учебной программы дисциплины: генетическая минералогия, современные методы минералогических исследований, кристаллохимия, кристаллография, кристаллография и кристаллохимия органических минералов, петрография магматических пород, петрография метаморфических пород, петрография осадочных пород, литология, палеонтология, палинология, термобарогеохимия, кристаллооптика и иммерсионный метод изучения вещества, минераграфия и т.д.

Таким образом, *открытие или восстановление специальности — «геология (фундаментальная) и геммология» в одном из ведущих вузов страны — КазНУ позволит студентам факультетов естественно-научного направления ознакомиться и интегрироваться с основами геологии, минералогии и минералогической кристаллографии, способствует созданию и развитию полевых учебных полигонов по общей и региональной геологии, минералогии и геммологии, палеонтологии, палеозоологии и палеоботанике, создать и развивать специализированные лаборатории по синтезу минералов, диагностике, экспертизе и оценке ювелирных камней и антикварных изделий, по технологии художественной обработки ювелирных камней и материалов, развивать петроминералогическое, палеоминералогическое, созданию учебно-научного минералогического музея и развитию геотуризма.*

Заметное влияние на развитие экономического и экспортного потенциала страны наряду с отмеченными выше традиционными видами минерального сырья могут оказать, судя по опыту развитых стран, драгоценные, ювелирные, декоративно-облицовочные камни — *геммология — наука о драгоценных камнях*. Однако, драгоценные, ювелирные и поделочные камни в Казахстане до сих пор не заслу-

женно остаются без пристального внимания и не вошли в разряд полезных ископаемых первостепенной необходимости. Изучение их не предусматривается в виде проблем и заданий в программах фундаментальных исследований и инновационных проектов. Геммология как самостоятельный раздел геологической науки также не значится в перечне наук о Земле, в учебных классификаторах и номенклатуре специальностей по подготовке кадров высокой квалификации МОН РК.

В то время как из всех видов известных ныне полезных ископаемых драгоценные (ювелирные) камни, драгоценные металлы и изделия из них являются, в известной мере, символом и мерилом богатства той или иной страны, которые владеют ими. Они имеют высокую эстетическую, художественную и валютную ценность. В древности люди, обладающие ими относились к «сильным мира сего». Природная редкость, высокая стоимость, транспортная сложность для вывоза в места реализации и торговли поставили драгоценные камни, драгметаллы и ювелирные изделия на их основе в особое место в мировой и материальной культуре, магических ритуалах, религиозно-мифологических традициях.

Ювелирные камни или самоцветы, также как и драгоценные металлы, послужили основой зарождения минералогической науки и ее разделов — медицинской минералогии, технологической минералогии и минералогического материаловедения. С древнейших времен изучение и использование каждого драгоценного камня сопровождалось выявлением его эзотерических, магических и лечебных свойств. В поздние периоды развития человеческого общества было установлено, что целебными свойствами обладают почти все драгоценные камни определенного химического состава и физического состояния в виде прекрасно ограненных кристаллов, обладающих огромной внутренней жизненной энергией, способной, при умелом использовании, восстановить и улучшить здоровье человека. Целительны также цвет драгоценных камней, их пьезо- и пирозлектрические, ионизирующие, бактерицидные, магнитные, механические, теплоемкие и др. свойства. Как часть материальной культуры драгоценные камни могут служить также показателями для хронологической периодизации уровней эстетико-художественного и технического развития общества, зарождения цивилизаций и ее основателей с античных времен и до наших дней.

Интенсивная добыча и переработка в изделия драгоценных камней привели к расширению их рынка в различных регионах земного шара. Возникла потребность в повышении качества ювелирного сырья и изделий, увеличении их запасов, разработки специальных приборов и оборудования для точной и экспрессной диагностики, экспертизы и оценки драгоценных камней, драгметаллов и изделий.

В связи с расширением областей применения драгоценных камней для технических целей были

проведены исследования по синтезу и производству монокристаллов ювелирных камней — аналогов природных самоцветов. В таких ситуациях на рубеже XIX и XX веков сформировалось *новое направление геологической науки — геммология — наука, изучающая драгоценные камни, их состав, свойства, декоративные качества, условий образования ювелирных камней и их месторождений, проблемы их рациональной добычи, технологии художественной обработки, экспертизы и оценки драгоценных материалов.*

Термин «геммология» введен в геологическую литературу английским ученым Эбботом в 1892 году, что означает по латыни «гемма» — «драгоценный камень» и «логия» — «наука», т. е. геммология — это наука о драгоценных камнях.

Геммология сравнительно новое, бурно развивающееся направление минералогической науки, в настоящее время, вступила в фазу своего совершенствования. Основными предпосылками и обстоятельствами, повлиявшими и способствовавшими развитию геммологической науки, являются: 1) усиление роли драгоценных камней, особенно алмазов в экономике многих стран не только как ценных предметов материальной культуры, но и как кристаллосырье для производства специальных технических средств, в качестве золотовалютного фонда — показателя мощей национальных богатств государств; 2) открытие новых крупных и суперкрупных месторождений новых и нетрадиционных видов драгоценных камней, декоративно-облицовочных камней, могущих использоваться в качестве ювелирного сырья, например: коренные месторождения алмазов кимберлитового типа Орапа и Джваненг в Ботсване на юге Африки, лампроитового типа Аргаил и др. в Австралии, позволило определить новых лидеров в добыче ювелирных алмазов и цветных камней; 3) политические и экономические изменения в мире, приведшие к: переориентации ювелирной отрасли на экономику рыночного типа, сфера деятельности которой резко расширилась за счет стран СНГ и Восточной Европы; изменениям в отношениях собственности на недра и рациональном использовании сырьевых ресурсов драгоценных камней; 4) интенсификация и увеличение объемов недропользования, рационализации добычи и переработки ювелирного сырья привели к возрастанию роли геммологических исследований, являющихся главными звеньями геологоразведочных, добычных и технологических работ по освоению месторождений драгоценных камней, синтезу и производству монокристаллов, преумножению количества государственных хранилищ, пробирных инспекций, ломбардов, банков, повышению их залоговой деятельности, ювелирных производств и торгующих организаций. Все это потребовало создания в странах сети квалифицированных геммологических организаций и служб по диагностике, экспертизе и оценке ювелирных камней, прогнозу, поискам, разведке и разработке новых

месторождений, предприятий по производству синтетических драгоценных камней и изделий из них.

В настоящее время такие организации и службы созданы во многих странах мира. Это геммологические ассоциации, геммологические общества, геммологические институты, геммологические лаборатории и учебно-научные центры, крупные компании и корпорации по поискам и разведке, оценке и добыче драгоценных камней, мастерские, фабрики и заводы по производству ювелирных изделий, научно-экспериментальные цеха, центры, лаборатории по производству синтетических ювелирных камней, международные геммологические контрольные службы.

Геммологические институты, общества и ассоциации многих стран: Израиля, Индии, Швейцарии, Польши, США, Японии, Кореи, Шри Ланки, Гонконга, КНР (всего более 40 стран) ведут активные работы по использованию драгоценных камней для подъема экономики своих стран, т. к. среди основных факторов, повлиявших на повышение экономического потенциала ряда государств, важнейшую роль, как это ни парадоксально, сыграли именно драгоценные камни. В частности, экономика Индии до 18 века преимущественно развивалась за счет добычи, переработки и реализации драгоценных камней и ювелирных изделий. Индия в то время была мировой кладовой драгоценных камней и единственным источником поступления их на мировые рынки. Экспортные операции приносили огромные прибыли — от 700 до 1000 процентов.

Второй страной, поднимавшей свою экономику на заметно высокий уровень является Израиль, где ювелирная промышленность начала интенсивно развиваться с 1947 года, т.е. с того времени, когда он начал приобретать свою государственность. Израиль до сих пор является лидером по огранке драгоценных камней и вывозу их на мировой рынок ювелирных изделий, хотя сырьевых ресурсов не имеет. До 1998 года эта страна возглавляла элиту алмазно-бриллиантового бизнеса. В настоящее время, по данным журнала «Israel Diamonds and Precious Stones» № 158, 1998 г., в Израиле функционирует ряд научно-исследовательских институтов (например, Институт алмаза), 350 ювелирных фабрик и мастерских. Российская ювелирная промышленность включает более 500 предприятий. В Австралии только на опалах работают более 70 предприятий. В этой богатой алмазами стране опал объявлен национальным камнем.

Экономический потенциал наиболее развитых стран в определенной мере также связывается с использованием драгоценных камней. Проведенные нами маркетинговые исследования современного состояния развития ювелирного рынка в странах дальнего зарубежья показывают, что среди драгоценных камней I — класса наибольшее внимание по-прежнему уделяется алмазам — прогнозу, поискам, оценке, разведке месторождений и их рациональному освоению, так как алмазно-бриллиантовый биз-

нес приносит в ряде стран постоянные многомиллиардные прибыли. Во главе этого бизнеса, как всегда, стоят США. Американский рынок ювелирных камней с его огромной емкостью занимает особое место и является предметом устремлений для производителей и поставщиков со всего мира. По оценкам аналитиков из «Jewellery Industry Research Institute» ежегодная прибыль США только от алмазно-бриллиантового бизнеса составляет 26 млрд. долларов. В течение же ближайших двадцати лет ювелирный рынок США в целом по всем видам ювелирных камней будет стабильно развиваться, показывая среднегодовой темп роста добычи и продаж в виде сырья и изделий в сложных процентах (CAGR) на уровне около 5 %, а его суммарный объем к 2025 г. достигнет отметки \$ 1152 млрд. с возможными отклонениями в пределах \$ 1140—1170 млрд., в том числе алмазно-бриллиантового рынка к 2030 г. вполне может достичь отметки \$ 185 млрд. (журнал «Ювелирное обозрение», № 1, 2008 год) (см. рисунок).

Среди многих факторов повышения экономического потенциала ряда развитых государств сыграли не только алмазы, но и цветные камни. Только благодаря экспортным операциям с самоцветами многие из стран дальнего зарубежья: Австралия, Бельгия, Англия, Нидерланды, Израиль, Индия, Шри-Ланка, Бирма и др. достигли весьма высокого экономического процветания.

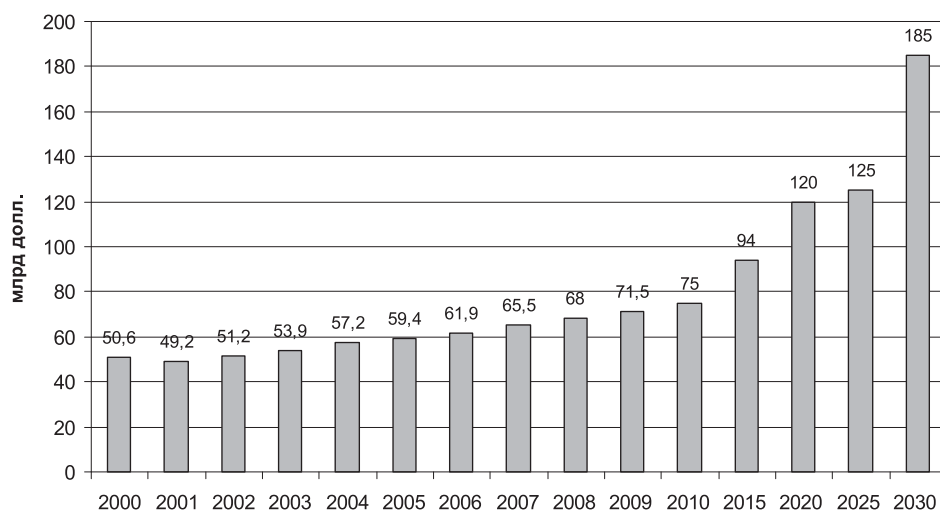
На втором месте по производству ювелирных изделий из алмазов и других цветных камней стоит китайская провинция Гуандонг, соседствующая с Гонконгом, где в районе Паню, считающемся «внутренним районом снабжения Гонконга драгоценными камнями» функционируют 317 ювелирных фабрик с 70 тысячным коллективом ювелиров, являющихся самыми искусными мастерами своего дела. Ежегодная прибыль этой страны в алмазно-бриллиантовом бизнесе превышает \$ 30 млрд. (журнал «Ювелирное обозрение», № 1, 2008 год), соседней Индии — \$ 16 млрд.

Из вышеуказанного вытекает, что изучение, поиск, оценка, разведка, добыча и использование юве-

лирных камней казахстанских месторождений также могут иметь большое народнохозяйственное значение. Анализ собранных сведений одновременно показывает, что во всем мире спрос на драгоценные камни, также как и драгоценные металлы на мировом рынке неуклонно возрастает. Так, по данным американских геммологов А. Миллер и Дж. Синкенкас с 1960 по 1994 гг. цены на ведущие драгоценные камни повысились ориентировочно в 1,5 раза. Это свидетельствует о том, что драгоценные камни, наравне с золотом, являются наиболее надежным резервом, гарантирующим сохранение валютного капитала в момент наступления глобальных экономических кризисов и других финансовых неурядиц.

Казахстан сегодня является одним из немногих государств планеты, на территории которого сосредоточены несметные ресурсы самоцветного минерального сырья. Данный приоритет дает республике огромный шанс выйти в мировые лидеры по добыче и экспорту самоцветных камней и тем самым поднять экономику страны на более высокий уровень. Однако наша страна до сих пор не имеет высокоорганизованной ювелирной промышленности, развитой геммологической науки и геммологической службы, которая могла бы осуществлять контроль над использованием ювелирных камней, их добычей, производством изделий, их оценкой и реализацией. Существующие частные фирмы из-за этого не имеют должной связи с Государственной пробирной инспекцией и Гохран Республики и пополнение золотовалютного фонда страны драгоценными камнями практически не осуществляется. ***В стране нет ни одного современного ювелирного завода. Ни один ВУЗ суверенного Казахстана и стран СНГ в Центральной Азии не готовит специалистов по геммологии.***

На сегодняшний день в Казахстане выявлено более 595 проявлений и месторождений ювелирных камней, в том числе камней нетрадиционных и новых видов, ранее не используемых в практике казахстанских ювелиров, а также в практике ювелиров многих стран. Между тем казахстанские цветные камни



Прогноз развития алмазно-бриллиантового рынка США в 2000—2030 годы

нетрадиционных и новых видов представляют великолепный по красоте и качеству, редчайший, интригующий материал для художников и материаловедов, обладающих изысканным вкусом и изобретательностью. К таким нетрадиционным и новым видам казахстанских самоцветных камней относятся: фиолетовый и медово-коричневый аксинит; голубой, зеленый альбит-клевеландит; водяно-прозрачный кальцит; фисташково-зеленый эпидот; дымчатый кварц-волосатик; белые, черные, огненные благородные опалы; синий и зеленовато-синий джюмтортьерит; синий синева-голубой нефритоподобный родусит; гематит-кровоавик, гематит — «железный бамбук»; розовато-зеленый стихтитовый серпентинит; пятнистый гранатовый амфиболит; черный долерит; сахаристо-белый аплит; игристые доломиты и травертины; синий и сапфиро-синий улытаут (новый поделочный камень — апомафитовый метасоматит, обнаруженный авторами близ п. Улытау в пределах Ешкиольмесского массива ультрамафитов); белый и лунно-желтый гипс-селенит; золотисто-желтый янтарь; черный опал; полихромные турмалины и бериллы, аметисты и аметрины и многие другие.

Отмеченные выше нетрадиционные и новые виды цветных камней имеют довольно широкое распространение на территории республики, ресурсы их практически неисчерпаемы. Геммологические и декоративные свойства их во многих случаях (там, где производилась их предварительная оценка) отвечают промышленным требованиям. Важно также заметить, что многие из указанных казахстанских цветных камней, как это ни парадоксально, уже использовались в древней истории культуры и искусства различных народов мира, в том числе народов, населяющих территорию Казахстана, о чем свидетельствуют многочисленные археологические находки, датируемые I—IV веками до нашей эры. Унаследовав ювелирное искусство от своих предков — саков и уйсун, казахи подняли его уровень до традиционного национального промысла (*ama kәsin*). Так, например, при раскопках древнего казахстанского города Отрар были обнаружены ювелирные украшения со вставками более 27 ювелирных камней, в том числе таких редких цветных камней как гагат, благородный опал, янтарь, рубиново-красный халцедон, нарезной нефрит, лазурит, выполненные в национальном стиле.

Известно, что запасы драгоценных камней с каждым годом резко уменьшаются. В связи с этим во многих странах дальнего и ближнего (Россия, Украина) зарубежья налажено производство синтетических ювелирных камней, большинство из которых используется и в технических целях — в электронной промышленности, в производстве часов, точных механизмов и счетных устройств, оптических линз, в военной и космической отраслях промышленности. Стоимость монокристаллов, идущих на технические цели в несколько раз выше по сравнению с синтетическими камнями, предназначенными для ювелирной промышленности. Есть страны,

которые производят до 60 тонн синтетических камней I класса в год (например, Швейцария). Создание научной и экспериментальной основы для производства синтетических драгоценных камней в Казахстане, где промышленные запасы природных драгоценных камней I и II классов пока не выявлены или весьма ограничены, представляется вполне перспективным и сулит значительные экономические выгоды, так как в Казахстане имеется богатейшая (практически неограниченная) сырьевая база для синтеза любого драгоценного камня, в том числе экзотических камней типа звездных рубинов, сапфиров, александритов, либо тех же камней с эффектом «кошачьего глаза» или «тигрового глаза».

Казахстан сегодня — это одно из немногих государств СНГ, которое обладает весьма прочной минерально-сырьевой базой и декоративно-облицовочных камней, представленной более 480 месторождениями и проявлениями. Однако изученность большинства объектов природных облицовочных камней находится пока на таком уровне, что не представляется возможным дать им количественную геолого-экономическую оценку.

Из изложенного выше материала вытекает жизненная необходимость во включении в обновляемый Классификатор новой специальности «геология и геммология», создания научно-учебного геолого-геммологического центра в Казахском национальном университете имени Аль-Фараби в целях развития геолого-геммологической науки и геммологической службы, как основы для развития в Казахстане ювелирной и камнеобрабатывающей промышленности, возрождения национальной традиции художественной обработки драгоценных камней — ювелирного дела и использования природных камней при строительстве уникальных сооружений, памятников, архитектурных мотивов и элементов с национальным орнаментом и колоритом, а минералов и их кристаллов — для производства высокотехнологичных изделий специального назначения. Это позволит организовать подготовку геологов широкого профиля, геммологов и технологов-ювелиров, которые будут способствовать расширению прогнозно-минерагенических исследований и открытию крупных и суперкрупных месторождений полезных ископаемых, их комплексному и рациональному освоению, развитию индустрии кристаллов и ювелирного дела, созданию и развитию новых направлений в геологической науке.

Проведение намеченных мероприятий позволит Казахстану занять достойное место в ряду стран с развитой геолого-геммологической наукой, минералогической кристаллографии, геммологическими центрами, ювелирной и камнеобрабатывающей индустрией, а КазНУ — приобрести статус исследовательского и элитного университета, так как он станет единственным среди вузов центрально-азиатских государств, выпускающих геологов широкого профиля, геммологов и технологов-ювелиров.

Кристаллографический анализ атомных структур и механизм кристаллизации

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина
ИНХ СО РАН, Новосибирск; *borisov@niic.nsc.ru*

К 100-летию открытия дифракции рентгеновских лучей

Отступив от общепринятой трактовки кристаллического состояния, базирующейся на исходной трансляционной решетке, кристаллографический анализ рассматривает процесс кристаллизации как последовательное упорядочение позиций атомов системами параллельных равноотстоящих плоскостей — системами плоских стоячих упругих волн [1, 2]. Как «зеркальные» отражения от параллельных атомных плоскостей трактовали дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах основатели рентгеноструктурного анализа отец и сын Брэгги. Эффект упорядочения упругими стоячими волнами достигается смещением центров масс частиц в зону узлов с наименьшей амплитудой колебаний. Трех некопланарных систем плоскостей достаточно, чтобы зафиксировать в пространстве позиции узловых точек — точек пересечений этих систем плоскостей и, следовательно, наиболее выгодных — для экономии энергии — позиций материальных частиц (атомов). Простые структуры металлов — идеальные модели упорядочения. Гранецентрированную структуру получим, посадив атомы в точки пересечения трех семейств параллельных плоскостей с ориентациями (111) , $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, плоскостей, связанных тройной осью симметрии, имеющих одно и то же межплоскостное расстояние, равное $d_{111} = a_F\sqrt{3}/3$. На этих плоскостях, представляющих вместе с производной от них плоскостью $(11\bar{1})$ грани идеального октаэдра, атомы образуют сетки из правильных треугольников. Небольшое изменение взаимных ориентаций плоскостей с треугольными сетками приводит к тому, что шесть таких плоскостей, пересекаясь, дают кубическую объемноцентрированную структуру узлов-атомов, в решетке которой эти плоскости имеют индексы типа $\{110\}$ и $d_{110} = a_I\sqrt{2}/2$ (рис. 1, а, б).

Кристаллографический анализ простых и сложных оксидов и фторидов показал, что у ≈ 70 —75 % структур позиции катионов близки к идеальным F -кубическим и I -кубическим подрешеткам, хотя их трансляционная решетка и симметрия часто не дают основания это подозревать [3]. Следовательно, можно говорить о наличии у многих структур двух типов унифицированных «скелетов» — катионных подрешеток и это при большом различии катионных составов. Показано также, что один тип плавно переходит в другой при изменении соотношений параметров.

Кристаллографический анализ природных и искусственных сульфидов обнаружил, что и анионы, подобно катионам, упорядочены в структурах, причем как теми же семействами кристаллографических плоскостей, что и катионы (структуры блеклых руд), так и своими собственными [4, 5]. Эффект независимого упорядочения анионов означает, что при образовании кристаллической структуры достигается компромисс между химическими взаимодействиями атомов, которые обеспечивают необходимое координационное окружение (ближний порядок), и силами упорядочения, обеспечивающими порядок дальний, т. е. кристаллическое состояние. Весьма наглядно согласование катионных и анионных матриц демонстрируют многочисленные структуры сложных сульфидов, имеющих одну короткую трансляцию (~ 4 Å) и зеркальные плоскости симметрии, ей перпендикулярные. При межплоскостном расстоянии у зеркальных плоскостей симметрии ~ 2 Å центры всех атомов могут быть только на этих плоскостях, т. е. позиции атомов идеально упорядочены этими плоскостями.

Кристаллографический анализ показал, что у таких «таблетчатых» структур катионы и анионы рас-

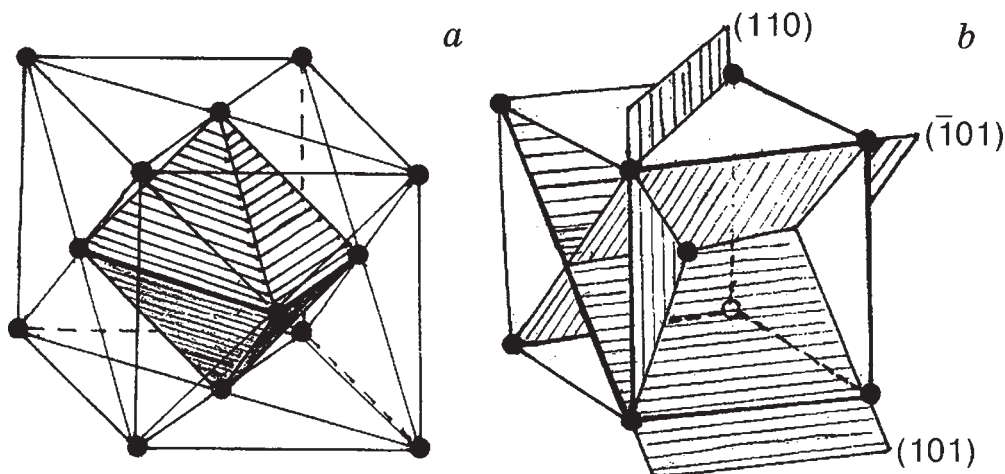


Рис. 1. Плоскости $\{111\}$ F -ячейки (а) и плоскости $\{110\}$ I -ячейки (б)

положены по закону псевдогексагональных решеток с вариациями параметров в довольно узких интервалах: для катионов $a_k, b_k \approx 3.90\text{--}4.20 \text{ \AA}$; $c_k \approx 1.95\text{--}2.05 \text{ \AA}$; $\gamma_k \approx 115\text{--}125^\circ$; $a_{\text{ан}}, b_{\text{ан}} \approx 3.30\text{--}3.90 \text{ \AA}$; $c_{\text{ан}} \approx 1.95\text{--}2.05 \text{ \AA}$; $\gamma_{\text{ан}} \approx 112\text{--}135^\circ$ [6]. Пример катионной подрешетки галеновисмутита PbBi_2S_4 ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 11.742$, $b = 4.0814$, $c = 14.522 \text{ \AA}$ [7]) показан на рис. 2. Среди интенсивных линий порошкограммы отражение (302) с $d = 3.44 \text{ \AA}$ свидетельствует об упорядочении катионов подрешеткой, образованной пересечениями плоскостей (302) , (302) с зеркальными плоскостями симметрии (020) . На рисунке показана сетка узлов катионной подрешетки — точек пересечений этих плоскостей. Сетка наложена на проекцию позиций катионов на плоскость (010) ; крупные кружки Pb, мелкие Bi, пустые и черные — два уровня по высоте над плоскостью проекции ($y = \frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$). Параметры катионной подрешетки $a_k, b_k = 4.12 \text{ \AA}$, $c_k = b/2 = 2.02 \text{ \AA}$, $\gamma_k = 123.35^\circ$, 12 катионов в элементарной ячейке занимают половину узлов катионной подрешетки, поскольку трансляция вдоль c_k всего $\sim 2 \text{ \AA}$, так что занятый катионом узел должен чередоваться с узлом вакантным.

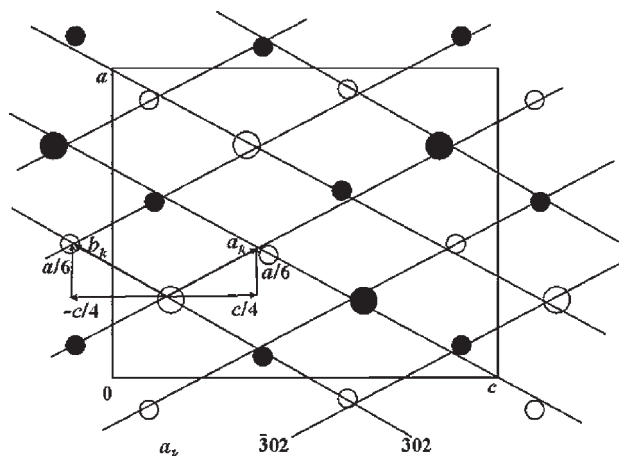


Рис. 2. Проекция позиций катионов структуры галеновисмутита PbBi_2S_4 на плоскость xz и узлы катионной подрешетки, образованной пересечением плоскостей (302) , (302) , (020) ; черные и пустые кружки означают два уровня по координате, перпендикулярной чертежу; Pb показан более крупным кружком

Псевдогексагональная подрешетка с половинным заполнением узлов атомами — еще один распространенный стандартный тип («скелет») структур. В зависимости от сложности состава элементарная ячейка структуры комплектуется разным числом подъячеек: от 24 катионных подъячеек для галено-

висмутита до 200 для минерала рукселита (rouxelite, $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O},\text{S})_2$, $C2/m$, $a = 43.113$, $b = 4.059$, $c = 37.874 \text{ \AA}$, $\gamma = 117.35^\circ$ [8]).

Факт существования стандартных «скелетов» структур отражает последовательность процессов упорядочения позиций атомов при кристаллизации. На первом этапе образуется упорядоченность наиболее массивных компонентов структуры (в наших примерах — это тяжелые катионы). Псевдотрансляционная подрешетка эта сохраняется при дальнейшем упорядочении позиций более легких составляющих. Процесс идет до образования истинных трансляций. Стабильность «скелетов» структур подтверждается тем фактом, что при изменениях состава позиции катионов сохраняются, а их заполнение разными сортами атомов варьируется в больших пределах. Возникают случаи заполнения одного узла «скелета» двумя атомами, иногда кластерной группой, например, $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в поярковите Hg_3OCl или $[\text{S}_3]^{2-}$ в моелите (moëloite) $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{S}_{14}(\text{S}_3)$.

Литература

1. Борисов С. В. О кристаллическом состоянии // ЖСХ, 1992, Т. 33, № 6. С. 123—130.
2. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Кристаллографический анализ атомных структур — развитие «решеточной» кристаллографии Н. В. Белова // Кристаллография, 2011. Т. 56. № 6. С. 1001—1006
3. Борисов С. В. Сравнительная кристаллохимия фторидов тяжелых металлов и сложных ниобатов и танталатов с позиции новой концепции кристаллического состояния. // ЖСХ, 1996, Т. 37. № 5. С. 909—915.
4. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Опыт кристаллографического анализа природных ртутьсодержащих сульфосолей // ЗРМО, 2010. Ч. 140. № 1. С. 119—127.
5. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Особенности кристаллохимии ртути содержащих природных сульфидов и сульфосолей // ЖСХ, 2009. Т. 50. № 5. С. 890—897.
6. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Кристаллографический анализ строения ряда «таблетчатых» сульфидов с Bi, In, Pb // ЖСХ, 2011. 52. № 3. С. 533—539.
7. Topa D., Makovicky E., Putz H. The crystal structure of angelaite, $\text{Cu}_2\text{AgPbBiS}_4$ // Canadian Mineralogist, 2010, V. 48. P. 145—153.
8. Orlandi P., Meerschaut A., Moelo Y., Palvadeau P., Leone P. Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). VIII. Rouxelite, $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O},\text{S})_2$. A new sulfosalts from Buca Della Vena mine, Apuan Alps: definition and crystal structure, Locality: Buca Della Vena mine, Apuan Alps. // Canadian Mineralogist, 2005. V. 43. P. 919—933.

О совпадении атомных подъячеек в кубических и ромбоэдрических структурах

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина
ИНХ СО РАН, Новосибирск; borisov@niic.nsc.ru

Посвящается 100-летию открытия дифракции рентгеновских лучей на кристаллах

Метод кристаллографического анализа кристаллических структур открыл и обосновал универсальное для разных типов соединений явление псевдотрансляционного упорядочения материальных частиц (атомов, «жестких» атомных группировок) в процессе и в конечном результате кристаллизации. На большой выборке структур фторидов и оксидов показано, что разные по природе катионы образуют в рамках своих элементарных ячеек однотипные псевдотрансляционные подрешетки, тяготеющие по форме к $F_{\text{куб}}$, $I_{\text{куб}}$ и двуслойной гексагональной с вакансиями [1]. Дальнейшее исследование уже структур сульфидов показало, что кроме упорядочения катионов имеет место и упорядочение анионов собственными псевдотрансляционными подрешетками, в том числе псевдогексагональными с вакансиями [2–3].

Отметим, что упаковка материальных частиц по законам $F_{\text{куб}}$, $I_{\text{куб}}$ и специальной гексагональной решетки не только соответствует их равномерно-плотному расположению в пространстве, но и (в идеале) обладает предельно высокой симметрией [4]. Относительно высокая стабильность таких типовых конфигураций может означать, что при этом унифицированном псевдотрансляционном упорядочении выделяется основная часть энергии кристаллизации.

Ранее было показано [5], что в семи ромбоэдрических федоровских группах симметрии прими-

тивные ромбоэдрические элементарные ячейки при определенных соотношениях их параметров совпадают с примитивными ячейками кубических I -, P - и F - решеток (соответственно рис. 1, а, б, в). Следовательно, такие структуры могут быть представлены в соответствующих кубических по геометрии трансляционных решетках (при отсутствии, естественно, набора кубических элементов симметрии). Это дает возможность поиска структур, близких к кубическим по расположению атомов, т. е. обладающих теми же «унифицированными» псевдотрансляционными подрешетками, что и соответствующие им кубические структуры. В таблице 1 даны соотношения параметров, отвечающих как идеальным совпадениям гексагональных (или ромбоэдрических) ячеек с кубическими, так и интервалы («зона близости») в пределах отклонений угла α , на ± 5 . Предполагается, что при таких отклонениях еще можно считать структуры «псевдокубическими». Для оценки частоты встречаемости «пересечений» структур с ромбоэдрической симметрией, обладающих псевдокубическими ячейками, по Банку данных неорганических структур (ICSD) [6] были сделаны пробные «случайные» выборки. Так, среди структур с симметрией $R\bar{3}$, расшифрованных в 2001 и 2002 годах доля «псевдокубических» по критерию c/a оказалась более 50 %. Для структур с симметрией $R\bar{3}$, например, в 2000 и 2001 годах эта доля около 25 %. В таблице 2 приведены данные по ряду структур, попадающих в «зону бли-

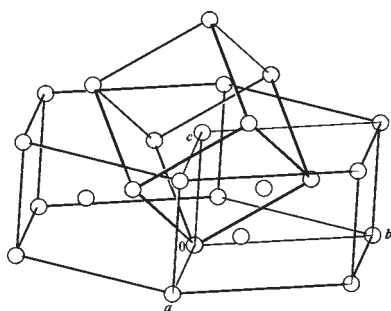


Рис. 1, а. Взаимная ориентация кубической $I_{\text{куб}}$ и гексагональной R -ячеек (на рисунках выделены в призме трансляции a, b, c): параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с трансляцией, центрирующей куб

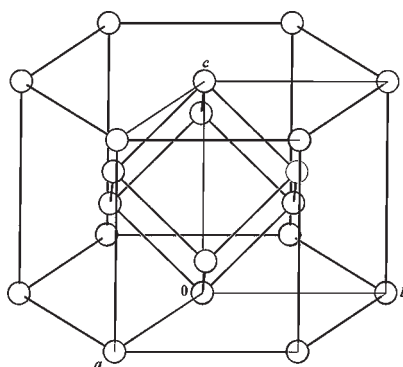


Рис. 1, б. Взаимная ориентация кубической $P_{\text{куб}}$ и гексагональной R -ячеек: параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с объемной диагональю куба

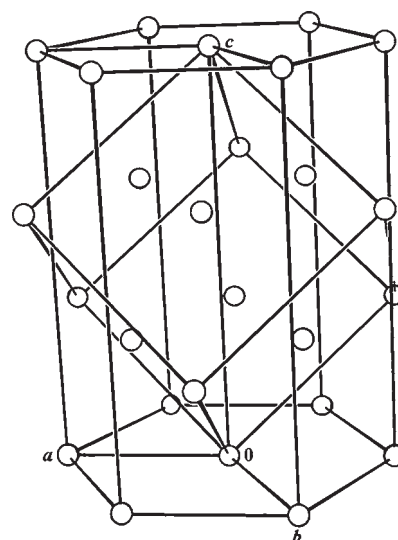


Рис. 1, в. Взаимная ориентация кубической $F_{\text{куб}}$ и гексагональной R -ячеек: параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с с объемной диагональю куба

Таблица 1

Тип кубической ячейки	c/a гексагональной ячейки	α_r -ромбоэдрической ячейки °	Зона близости для c/a	Зона близости для α_r °
$I_{\text{куб}}$	0.612	~ 109.5	0.45—0.80	104—114
$P_{\text{куб}}$	1.224	90	1.10—1.35	85—95
$F_{\text{куб}}$	2.450	60	2.20—2.70	55—65

Таблица 2

Формула, простр. группа, отношение $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$	Параметры элем. ячейки $a_r, c_r, \text{\AA}$	Параметры ромбоэдрич. ячейки $a_p, \text{\AA}, \alpha_p^\circ$	Тип кубической ячейки, параметр a_k
$\text{Li}(\text{AlSiO}_4)_3, R\bar{3}, 0.670$	$a_r=13.53$ $c_r=9.04$	$a_p=8.37$ $\alpha_p=107.8$	$I_{\text{куб}}, a_k=9.62$
$\text{CsCd}(\text{NO}_2)_3, R\bar{3}, 1.22$	$a_r=7.73$ $c_r=9.42$	$a_p=5.46$ $\alpha_p=90.2$	$P_{\text{куб}}, a_k=5.47$
$\text{La}_2\text{MgGeO}_6, R\bar{3}, 2.42$	$a_r=5.51$ $c_r=13.33$	$a_p=5.46$ $\alpha_p=60.62$	$F_{\text{куб}}, a_k=5.47$
$\text{Bi}_{11.23}\text{IrCl}_{12.23}, R\bar{3}, 1.25$	$a_r=12.67$ $c_r=15.86$	$a_p=9.02$ $\alpha_p=89.1$	$P_{\text{куб}}, a_k=8.93$
$(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}, R\bar{3}, 0.70$	$a_r=15.37$ $c_r=10.79$	$a_p=9.58$ $\alpha_p=106.8$	$I_{\text{куб}}, a_k=10.85$
$\text{K}_2\text{In}_2\text{Se}_{19}, R\bar{3}, 1.27$	$a_r=13.93$ $c_r=17.72$	$a_p=9.80$ $\alpha_p=88.5$	$P_{\text{куб}}, a_k=9.90$
$\text{NaLa}_6\text{OsI}_{12}, R\bar{3}, 0.69$	$a_r=16.21$ $c_r=11.17$	$a_p=10.07$ $\alpha_p=107.16$	$I_{\text{куб}}, a_k=11.04$
$\text{Li}_2(\text{MoO}_4)_3, R\bar{3}, 0.67$	$a_r=14.33$ $c_r=9.58$	$a_p=8.70$ $\alpha_p=108.0$	$I_{\text{куб}}, a_k=10.02$
$(\text{Zr}_6\text{BI}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_6)(\text{I}(\text{CH}_3\text{OH})_6), R\bar{3}, 0.79$	$a_r=17.70$ $c_r=13.91$	$a_p=11.22$ $\alpha_p=104.2$	$I_{\text{куб}}, a_k=12.60$
$\text{Ga}_{38.9}\text{Zn}_{2.1}, R\bar{3}, 1.07$	$a_r=13.92$ $c_r=14.86$	$a_p=9.45$ $\alpha_p=95.0$	$P_{\text{куб}}, a_k=9.9$

зости» к соответствующим кубическим решеткам. Использована имеющаяся в ICSD информация о ромбоэдрических ячейках для структур в гексагональной установке и даны параметры идеальной «кубической» ячейки, в зоне близости к которой находится структура.

Изложенные выше тенденции в организации кристаллических структур и ранее опубликованная информация по этой проблеме [1, 3, 7] дают основание утверждать, что при всем многообразии симметрии и размеров элементарных ячеек, а также при всей пестроте химических составов, в основе конструкции структур лежит несколько типов «силовых скелетов», описываемых псевдотрансляционными подрешетками. Их можно считать следствием первоначальных стадий кристаллизации, когда упорядочение идет еще на уровне «грубого» разделения атомов на группы (например, катионы и анионы). При дальнейшей детализации и взаимном согласовании подрешеток процесс либо завершается образованием истинной трансляционной решетки, либо структура так и остается в стадии «модулированной», т. е. с признаками нескольких трансляционных решеток.

Литература

1. Борисов С. В. Сравнительная кристаллохимия фторидов тяжелых металлов и сложных ниобатов и танталатов с позиции новой концепции кристаллического состояния // ЖСХ, 1996. Т. 37. № 5. С. 909—915.
2. Borisov S. V., Podberezhskaya N. V., Pervukhina N. V., Magarill S. A. Peculiarities of crystal structures of rare earth metal sulfides with the period 4Å. // Z Kristallogr., 1998, B. 213, S. 253—258.
3. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. О некоторых тенденциях в современной кристаллохимии // Кристаллография, 2009. Т. 54. № 5. С. 805—809.
4. Борисов С. В. Геометрические законы в неорганической кристаллохимии. // Кристаллография, 2000, Т. 45. № 5. С. 779—783.
5. Громилов С. А., Борисов С. В. Использование псевдопериодичности для определения общего мотива структуры координационных соединений из рентгенодифракционных данных поликристаллов // ЖСХ, 2003. Т. 44. № 4. С. 724—742.
6. FIZ/NIST, Inorganic Crystal Data Base, 2010—2, Karlsruhe, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg.
7. Борисов С. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. Особенности структурообразования сложных сульфидов с коротким периодом и зеркальными плоскостями симметрии // ЖСХ, 2009. Т. 50 (приложение). С. c111—c116.

Об устойчивости во времени состояния железа в биоадаптированных магнитоупорядоченных наночастицах оксидов железа

А. Б. Брик¹, В. П. Иваницкий¹, Н. А. Дудченко¹, Э. В. Польшин², Я. В. Редько³

¹Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененка НАН Украины; *igmr@igmof.gov.ua*

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины; *Polshin@imp.kiev.ua*

³Киевский национальный университет технологий и дизайна; *yanet82@mail.ru*

Актуальность исследования устойчивости состояния железа в биоадаптированных магнитоупорядоченных наночастицах оксидов железа связана с возможностью различных применений для решения материаловедческих и медицинских проблем. В том числе для усиления контрастности ЯМР изображений, детоксикации биологических жидкостей, гипертермии, направленной доставки лекарств. Для этих биомедицинских потребностей используют наночастицы размерами менее 100 нм с достаточно узким профилем распределения по размерам и высоким уровнем намагниченности. Последний параметр зависит не только от размера частиц, но и от их фазового состава. Синтетические магнитные наночастицы для биомедицинского применения, как и биомagnetиты, — многофазовые соединения различных оксидов и гидроксидов железа. Устойчивость физико-химических параметров наночастиц (в частности фазового состава) в условиях окружающей среды обеспечивают биоадаптированные нетоксичные, селективные к целевому биоорганическому соединению, покрытия.

Цель работы — синтез магнитоупорядоченных наночастиц с различными биоадаптированными покрытиями, исследование с помощью мессбауэровской спектроскопии их фазового состава и кристаллохимического состояния структурного железа в сосуществующих фазах, а также устойчивости этих параметров во времени после хранения образцов в условиях окружающей среды на протяжении 2.5 лет.

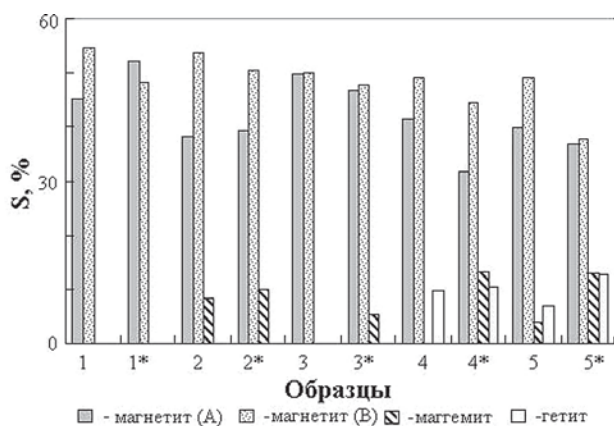
Образцы синтезировали методом гидротермического осаждения. Информация о способах их синтеза представлена в наших публикациях [1, 2]. Обработку мессбауэровских спектров проводили по программе «Univem 2», реализующей метод наименьших

квадратов. Идентификацию фазовой принадлежности компонентов мессбауэровских спектров (МС) проводили на основании сравнения полученных для них параметров с известными значениями их для оксидов и гидроксидов железа — магнетита, маггемита и гетита. Фазовый состав исходных и выдержанных во времени образцов после их хранения в условиях окружающей среды в течение 2.5 лет приведены в таблице и показаны на рисунке. Заметим, что площади линий поглощения железа (S) в структуре магнетитов указаны отдельно для тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позиций. Значение соотношения S_A/S_B указывает на отклонение структуры от стехиометрии состава. Для магнетита стехиометрического состава $S_A/S_B = 0.5$. Увеличение этого значения указывает на активацию процесса окисления железа в магнетите.

Установлен фазовый состав синтезированных образцов. В качестве главной (или единой) фазы во всех исходных образцах диагностирован магнетит с различной степенью стехиометрии состава, указывающей на высокий уровень окисления октаэдрического железа в их структуре. Среди сосуществующих с магнетитом фаз в соподчиненных количествах присутствуют маггемит и гетит. Параметры секстетов резонансного поглощения мессбауэровских спектров (МС) гетитов указывают на обводнение их структур.

Анализ МС образцов, претерпевших в течение 2.5 лет влияние условий окружающей среды, указывает на активацию в каждом из них процессов окисления железа. Содержание Fe^{2+} в структуре магнетитов, которые входят в перечень фаз каждого из образцов, сравнительно с исходными образцами, уменьшается. Уровень окисления железа в магнетитах образцов, подвергшихся влиянию «старения», увеличился от 1.25 до 5.75 %. При этом, окисление магнетитов в образцах осуществлялось тремя путями: 1) только с дальнейшим отклонением от стехиометрии состава; 2) не только с движением по первому пути, но и с увеличением вклада уже существующего в исходном образце маггемита; 3) с образованием маггемита как новой фазы и уменьшением отклонения от стехиометрии состава магнетитов. Образование гетита, как новой фазы при «старении» образцов, не наблюдалось. Но его содержание в «состарившихся» образцах, по сравнению с исходными, в которых он присутствовал, незначительно увеличивался.

Источниками окисления магнетитов могут служить избыточные ионы кислорода, ОН-групп и хи-



Гистограмма содержания фаз в исходных образцах и выдержанных во времени в течение 2.5 лет

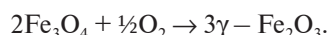
Фазовый состав и распределение железа в фазах по данным мессбауэровской спектроскопии

Образец	Фаза	Позиция (ион)	S, %	S _A /S _B
1	Магнетит	A (Fe ³⁺)	45.2	0.825
		B (Fe ^{2.5+})	54.8	
1*	Магнетит	A (Fe ³⁺)	51.9	1.079
		B (Fe ^{2.5+})	48.1	
2	Магнетит	A (Fe ³⁺)	38.2	0.713
		B (Fe ^{2.5+})	53.6	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	8.2	
2*	Магнетит	A (Fe ³⁺)	39.4	0.780
		B (Fe ^{2.5+})	50.5	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	10.1	
3	Магнетит	A (Fe ³⁺)	49.8	0.992
		B (Fe ^{2.5+})	50.2	
3*	Магнетит	A (Fe ³⁺)	46.9	0.983
		B (Fe ^{2.5+})	47.7	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	5.4	
4	Магнетит	A (Fe ³⁺)	41.3	0.839
		B (Fe ^{2.5+})	49.2	
	Гетит	(Fe ³⁺)	9.5	
4*	Магнетит	A (Fe ³⁺)	31.9	0.718
		B (Fe ^{2.5+})	44.4	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	13.4	
	Гетит	(Fe ³⁺)	10.3	
5	Магнетит	A (Fe ³⁺)	39.9	0.811
		B (Fe ^{2.5+})	49.2	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	3.9	
	Гетит	(Fe ³⁺)	7.0	
5*	Магнетит	A (Fe ³⁺)	36.9	0.979
		B (Fe ^{2.5+})	37.7	
	Маггемит	(Fe ³⁺)	12.9	
	Гетит	(Fe ³⁺)	12.5	

Примечание. S — относительная площадь компоненты. Ошибка измерения S — ±10 %.

* — образцы после хранения в течение 2.5 лет.

мически связанной воды, которые являются результатом синтеза наночастичек методом осаждения и ведут к нарушению стехиометрии ионной конфигурации минерала. Вместе с тем, нанесение на развитую высокодефектную поверхность наночастиц биоадаптированных покрытий не исключает возможности диффузии окислителей из окружающей атмосферы. Преобразование магнетита в маггемит путём окисления железа сопровождается образованием в октаэдрической подрешетке до трети от числа Fe²⁺ вакансий. Образование маггемита можно описать уравнением:



Реакционная активность магнетитов в каждом из образцов, предположительно, определяется раз-

мерами наночастиц — развитием поверхности, дефектностью структуры, подвижностью элементов решетки при перестройке ее блоков, а также нарушением стехиометрии ионных конфигураций, поверхностным покрытием, в конечном результате, условиями синтеза образцов.

Литература

1. Іваницький В. П., Брик О. Б., Дудченко Н. О. та ін. Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітовпорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними мессбауєрівської спектроскопії // Мінерал. журн. 2011. **33**. № 3. С. 5—12.
2. Shpak A. P., Brik A. B., Dudchenko N. O. et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // Mineral. Journ. 2010. **32**. № 1. P. 5—13.

Комбинаторная кристалломорфология — раздел математической кристаллографии

Ю. Л. Войтеховский

ГИ КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

Во введении к книге [1, с. 6] Б. К. Вайнштейн написал следующее: «Рассмотрим теперь основные разделы кристаллографии. 1. *Математическая кристаллография*. Её основные направления следующие. Общая теория симметрии и теория групп. Точечные и пространственные группы симметрии. Обобщённая симметрия (антисимметрия, цветная симметрия), n -мерная симметрия. Статистическая симметрия, группоиды. Теория решётки, n -мерные решётки. Теория разбиения, **теория полиэдров...**» (здесь и далее выделено мной — Ю. В.). К сожалению, Б. К. не пояснил содержание «теории полиэдров» как одного из основных направлений математической кристаллографии. Из контекста вроде бы следует, что под ней подразумевается теория параллелоэдров, а не кристаллических полиэдров.

Зато о последних явно говорит И. И. Шафрановский: «Быть может, ни в одной из естественных (естественно-исторических) наук не проявляется так ярко двойственность характеристик реальных природных объектов, как в кристаллографии вообще и в минералогической кристаллографии в частности. Объясняется это тем, что наука о кристаллах особенно продвинулась по линии геометризации и идеализации кристаллографических форм. Переход исследователей от идеализированных модельных полиэдров к реальным, обычно искажённым формам природных кристаллов далеко не прост. Прежде всего **приходится отказаться от условий обязательного равенства граней одной и той же простой формы**. Полная характеристика конкретного кристалла должна учитывать два момента. С одной стороны, следует рассматривать его идеализированный аспект, согласованный с истинной структурной симметрией и поданный в виде модели, изображающей внешнее ограничение, получаемое в идеальных условиях формирования, с другой — **необходимо дать по возможности полное понятие о реальном кристаллическом полиэдре, со всеми его несовершенствами и отклонениями от идеала** (необходимы как идеальная, так и реальная трактовка природных кристаллических минералов)» [1, с. 262—263].

Термодинамическую трактовку неидеальности природных кристаллических полиэдров дал Э. Н. Елисеев: «Интересна идея Дж. У. Гиббса о том, что **морфологическая гетерогенность возникает в неравновесных физико-химических условиях**, тогда как в равновесных условиях роста кристаллы «остаются подобными» самим себе. <...> Именно этим — неравновесностью природных процессов кристаллизации — объясняется огромное разнообразие габитусных форм

у природных минералов и более чем ограниченное разнообразие морфологических (габитусных) форм у тех же минералов (фаз), но экспериментально получаемых при условиях, близких к равновесным (кристаллизующейся фазы-минерала с жидкой фазой). Так, в природе известны сотни форм для кальцита, тогда как в экспериментах этот минерал принимает форму ромбоэдра и только» [1, с. 219—220].

Таким образом, вопрос о способах фиксации кристаллической простой формы (или их комбинаций) с неравными гранями (одной и той же простой формы) поставлен И. И. Шафрановским более 25 лет назад. Во исполнение этой программы автором введено понятие реальной кристаллической простой формы (и их комбинаций) как полиэдра, ограниченного хотя бы некоторыми из граней идеальной формы, находящимися на произвольном расстоянии от начала координат. Поставлен вопрос о систематическом перечислении реальных кристаллических простых форм для заданной идеальной формы или их комбинаций. В компьютерном алгоритме генерирования реальные формы получаются независимым движением граней идеальной формы вдоль нормалей, фиксируются на уровне классов с точностью до комбинаторного типа (изоморфизма рёберных графов) и дополнительно характеризуются точечной группой комбинаторной (топологической) симметрии. Последняя интерпретируется в рамках принципа диссимметрии П. Кюри, вскрывая связь морфологической гетерогенности и физико-химической неравновесности, по Дж. У. Гиббсу. Результаты перечисления реальных кристаллических простых форм приведены в работах [2—6].

Литература

1. Методологические проблемы кристаллографии / Ред. Н. В. Белов, Б. К. Вайнштейн, Э. Н. Елисеев. М.: Наука, 1985. 296 с.
2. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. I. Реальные кристаллографические простые формы. Апатиты: Изд-во К & М, 2004. 275 с.
3. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Реальные кристаллографические простые формы // Зап. ВМО. 2004. № 2. С. 112—120.
4. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г., Макаров М. С. Теорема Минковского и описание формы кристалла // Зап. ВМО. 2006. № 5. С. 101—102.
5. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. III. Комбинации куба и октаэдра. Апатиты: Изд-во К & М, 2007. 834 с.
6. Войтеховский Ю. Л. 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: Изд-во К & М, 2011. 204 с.

Надструктурная упорядоченность твердого некристаллического минерального вещества

Е. А. Голубев

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

К минералоидам относят некристаллические природные соединения, для которых характерно некоторое постоянство состава [1, 2]. Высокоразрешающие исследования минералоидов позволили представить картину их строения как ряды структурно-переходных форм от полностью аморфных до частично упорядоченных, например, в рамках широко известного ряда трансформации: опал А — опал СТ — халцедон [2]. За основу понимания атомно-молекулярной структуры минералоидов берется их изохимический кристаллический аналог, например, структура высших антраксолитов описывается как графитоподобная, т. к. в высших антраксолитах содержание углерода приближается к 100 % и межплоскостные расстояния близки к характерным для графита. Подобный подход позволил получить представление о строении значительной части минералоидов. Наиболее проблематичными в плане структурного описания остаются органические вещества сложного состава. К таковым прежде всего относятся твердые битумы и ископаемые смолы. Проблемными остаются и те неорганические минералоиды, в которых даже современные высококоразрешающие методы не позволяют выявить никаких признаков атомно-молекулярного упорядочения. Это, например, австралийский благородный опал вулканогенного происхождения, импактное стекло из Ливийской пустыни. Их структурные особенности ограничиваются лишь ближней упорядоченностью в расположении атомов.

Обнаружение фрагментарных кристаллических и кристаллоподобных структур в минералоидах стимулировало исследования микро- наноразмерных проявлений их структурообразования. Наиболее информативно изучение этого структурного уровня методами микроскопии. Результатом такого изучения стало выявление наноструктурирования в значительном количестве минералоидов, что позволило говорить о многоуровневости их строения и наличии надструктурной (надмолекулярной) упорядоченности. Ярким примером такой многоуровневости и упорядоченности является благородный опал, в котором в 1970-х гг. обнаружено явление, названное «надмолекулярной кристаллизацией». Его суть состоит в том, что опалы имеют двухуровневое глобулярное строение. Глобулы первого уровня, размерами 10—20 нм, формируют сферические частицы второго уровня, размеры которых варьируются в пределах 150—500 нм. Эти частицы практически монодисперсны, и слагают протяженную решетку с геометрически правильным расположением узлов. Такое расположение частиц

отражается на свойствах опалов, в частности, способствует иризации. Благодаря прогрессу высококоразрешающих методов исследования показано, что практически все минералоиды имеют надмолекулярный структурный уровень в микро-наноразмерном диапазоне частиц [3]. Однако, в отличие от благородных опалов, степень упорядоченности их надмолекулярной структуры определена неоднозначно. Причиной такого положения является то, что размеры частиц находятся в пределах оптического диапазона длин волн, и традиционные методики, аналогичные рентгеноструктурному анализу для атомной структуры, применимы только к оптически прозрачным веществам. Для большей части надмолекулярно-структурированных минералоидов единственным способом определения упорядоченности надмолекулярной структуры является анализ ее изображений.

Проведенный Фурье-анализ изображений не позволил выявить в минералоидах надмолекулярную упорядоченность такого же уровня, как в благородных опалах [3]. В непериодических системах характерными являются ближний и средний порядок. Для определения такой упорядоченности необходимы статистические методы, позволяющие определять локальные структурные параметры системы. Для выявления закономерностей взаимного расположения частиц мы использовали методы n —симметричных точек и сравнительную оценку параметра порядка. Результаты оценки уровней упорядочения надмолекулярных структур в минералоидах в рамках структурной концепции ближнего, среднего и дальнего порядка свидетельствуют о том, что периодические надмолекулярные структуры, по-видимому, представляют собой достаточно редкое явление среди рентгеноаморфных геологических объектов. В большинстве случаев мы имеем дело с локально (иначе говоря — частично) упорядоченными надмолекулярными структурами, в которых регулярность распространяется на ближайшие слои окружающих частиц.

Теоретически такое состояние обосновывается тем, что в процессе формирования периодических надмолекулярных структур происходит фазовый упорядочивающий переход, который аналогичен кристаллизационному [4—6]. Ему предшествует образование локально упорядоченных агрегатов из частиц. Эти агрегаты служат «зародышами» для формирования масштабной периодической надмолекулярной структуры. Это явление с позиций кинетической теории жидкостей Френкеля рассмотрено в работе [4] и, как теоретически, на основе

модели броуновского движения, так и экспериментально, на основе наблюдения упорядочения в системах коллоидных частиц, продемонстрировано в работах [7, 8]. В этих работах выделено несколько стадий упорядочения. Ключевыми являются: «первичная» стадия формирования разобщенных локально-упорядоченных областей, характеризующаяся структурной неустойчивостью; «средняя», при которой наблюдается устойчивый стабильный рост областей упорядоченной фазы вплоть до их слияния на «поздней» стадии в протяженную упорядоченную систему. Обнаруженные нами локальные области с закономерно расположенными микро- и наноразмерными частицами в рентгеноаморфных объектах минералогии можно рассматривать как стабилизированные элементы начальной стадии формирования надмолекулярно-упорядоченных веществ. Для ряда образцов, таких, как благородные опалы или некоторые высшие антраксолиты, такое упорядочение достигло «поздней» стадии с формированием в разной степени протяженных упорядоченных надмолекулярных структур.

Работа поддержана грантами НШ-1310.2012.5, РФФИ 11-05-00432а.

Литература

1. Попкова Т. Н. О некоторых структурно-энергетических принципах классификации минералов // Записки ВМО. 1984. № 6. С. 683—696.
2. Юшкин Н. П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы / Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. СПб.: Наука, 1995. С. 4—14.
3. Голубев Е. А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН. 2006а. 155 с.
4. Восель С. В., Калинин Д. В. Термодинамический анализ образования кристаллоподобных структур благородного опала // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 4. С. 606—614.
5. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 7. С. 41—55.
6. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188—193.
7. Eastham D. A., Hamilton B., Denby P. M., Formation of ordered assemblies from deposited gold clusters // Nanotechnology. 2002. Vol. 13. P. 51—54.
8. Ishikawa M., Morimoto H., Maekawa T., Particle ordering at the initial stage of colloidal crystallization: implication for non-classical dynamic behavior // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 237/239. P. 1825—1830.

Влияние кристаллической структуры на облик и габитус кристаллов

О. К. Иванов

Уральский институт минерального сырья, Екатеринбург, okivanov@gmail.com

Влияние структуры минерала на облик и габитус кристаллов — фундаментальная проблема кристаллогенезиса. Зависимость формы кристаллов от их кристаллической структуры исторически рассматривалась в рамках классической геометрической кристаллографии Кеплером, Стеноном, Ломоносовым, Гаюи, Браве, Федоровым и другими. На ранней стадии развития кристаллографии все морфологические особенности кристаллов объяснялись только их внутренней структуры. Прямые определения структуры минералов не поколебали этих взглядов (Ниггли, Донней, Харкер и др.). В экспериментальной и минералогической кристаллографии (Бедан, Тамман, Эйтель, Вольф, Мокиевский, Гликин, Хонигман и др.) [9, 10] появились доказательства о влиянии некоторых особенностей среды кристаллизации на форму кристаллов, а среди петрологов (Николаев, Рашин, Иванов и др.), данные о влиянии условий кристаллизации, особенно скорости кристаллизации или охлаждения [1—4, 6—7].

Однако до сих пор существуют три разных мнения о таком влиянии. По Шафрановскому [12]: *«Общезвестно, что форма кристаллов является, прежде всего, функцией внутреннего строения (структуры), а воздействие кристаллообразующей среды может наложить свой отпечаток лишь в известных и строго ограниченных пределах»* (выделено нами. О. И.). Гликин и Глазов [1] пишут о *«...выявлении полной несостоятельности структурно-геометрических методов»*. А в последней сводке по кристалломорфологии Красновой и Петрова [8]: *«Связь структуры с габитусом, так же как и связь структуры с конкретными простыми формами, неоднозначна»*.

Эта неопределенность представлений о влиянии структуры на облик и габитус кристаллов требует более полного рассмотрения доводов за и против такого влияния. Отметим, что часто используемое понятие «форма кристаллов» включает три более простых понятия — облик, габитус и ограничение (трахт).

1. Влияние структуры на облик кристаллов

Рассмотрим основные доводы — разнообразие облика кристаллов одного минерала, общие доказательства влияния или отсутствия влияния структуры на облик минералов, прямые сравнения структуры и облика кристаллов, влияние на облик кристаллов относительно ретикулярных плотностей граней («закон Браве»), а также результаты влияния других факторов кристаллизации.

1.1. Разнообразие облика кристаллов одного минерала. Самым простым доказательством отсут-

ствия влияния структуры минерала на его облик или габитус является просмотр атласов кристаллов минералов. На примере наиболее распространенных минералов — кварца, апатита, циркона, кальцита, барита и других видно, что облик кристаллов изменяется в самых широких пределах, что полностью противоречит убеждению о влиянии структуры. **Если бы существовало только влияние структуры, то облик кристаллов одного минерала должен был быть всегда один и тот же!** По нашему мнению, одного этого довода вполне достаточно для свидетельства отсутствия определяющего влияния структуры на облик кристаллов.

1.2. Общие признаки влияния или отсутствия влияния структуры на облик кристалла. Доказательством влияния структуры минерала на его облик по Шафрановскому [11, 13]: *«Так, например, кристаллы со слоистой структурой обычно развиваются в виде пластин (слюды, хлориты, минералы глин). Игольчатые кристаллы характерны для структур, где имеются хорошо выраженные одномерные связи. Для кубических же кристаллов, не имеющих резко отличающихся слоев или направлений, свойственен изометрический тип кристаллов»*.

На самом деле это не так! В природе минералы слоистой структуры, а именно, слюды (биотит, флогопит и мусковит), хлориты и септехлориты чаще образуют дипирамидальные кристаллы, а каолинит — даже вытянутые червеобразные. Кубический куприт образует волокнистые кристаллы, а короткопризматический рутил длинные волокна. И так далее. Таким образом, и этот довод о влиянии структуры на облик легко опровергается.

1.3. Под именем закона Браве или закона Браве-Фидлера-Донней-Харкера фигурирует формулировка [8]: *«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»*. Рассмотрим значимость этого закона на примере эволюции самого закона и конкретных отклонениях от него.

При сравнении ретикулярной плотности граней минералов со степенью их развития, авторы таких работ сразу же столкнулись с многочисленными исключениями. Неудовлетворительность закона Браве по отношению к некоторым минералам привела к необходимости ввести дополнительные условия. Так, Ниггли ввел поправки учета не только отношений нагрузок сеток, но и нагрузок рядов решеток, Донней и Харкер ввели поправки для учета элементов симметрии, перпендикулярных их плоско-

стям, а Хартман и Пердок считают, что важнейшие зоны кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил связи в структуре. Гликин и Глазов [1] считают, что методы Браве, Доннея-Хартмана и Евзиковой чисто формальные и отличаются между собой лишь уменьшением значений толщины слоев для теоретических расчетов кинетики роста.

Конкретными отклонениями от закона Браве по Шафрановскому является *«полное отсутствие пинакоида на кварце»*, тогда как *«в гексагональной решетке, лежащей в основе структуры кварца, сетки пинакоида по плотности занимают самое первое место»*. Краснова и Петров [8] относят сюда и серу. По Шафрановскому, у кристаллов галита и галенита наиболее обычной формой является куб, а между тем в реальных структурах NaCl и PbS решетка центрогранная и в кристаллах галита первое место должны занимать грани октаэдра, а не куба». Существенно отличаются от расчетной частоты ретикулярной плотности грани кристаллов у циркона, барита и кальцита. В результате, Шафрановскому [11] пришлось признать, *«что закон Браве может рассматриваться лишь как первый, очень приближенный шаг по пути разрешения проблемы о взаимосвязи внешней формы кристалла с их внутренним строением»*.

Гликин и Глазов [1] провели детальное обсуждение проблемы с позиций генетической интерпретации формы кристаллов и считают, что структурно — геометрические расчеты *«имеют в своей основе логически порочные принципы. Главный из них — априорное пренебрежение составом, пересыщением и температурой природного раствора»*. По их мнению, на форму кристаллов влияет адсорбированный слой, неоднозначность воздействия среды на форму кристаллов, и отсутствие однозначной связи между структурой и формой природных кристаллов. Отсюда их вывод: *«Изложенного до сих пор достаточно для выявления полной несостоятельности структурно-геометрических методов»* (выделено нами. О.И.). Авторы делают вывод, что: *«роли структуры кристаллов может быть отведено лишь подчиненное значение»*. Эти доводы можно существенно расширить.

В ответе Гликину и Глазову Шафрановский [12] отметил недостаток доводов критиков — ограничение только параметрами минералообразующего раствора и заявил (с.120): *«Общеизвестно, что форма кристаллов является, прежде всего, функцией внутреннего строения (структуры), а воздействие кристаллообразующей среды может наложить свой отпечаток лишь в известных и строго ограниченных пределах»* (выделено нами. О. И.). При этом, *«в каких известных»* и в каких *«строго ограниченных пределах»*, он не разъяснил.

Таким образом, влияние структуры на облик кристаллов в рамках закона Браве и его модификаций не находит подтверждения.

Рассмотренные выше доводы позволяют сделать вывод, что внутренняя структура минерала ведет себя пассивно и не определяет облик кристаллов.

2. Влияние структуры на габитус кристаллов на примере α -кварца

Критериями оценки влияния кристаллической структуры на габитус минералов мы считаем сходство внутренней и внешней симметрии кристалла, идентичность габитуса (удлинение, уплощение или степень изометричности) кристалла габитусу элементарной ячейки минерала, а также совпадение формы изучаемого кристалла с формой элементарной ячейки. Полное совпадение всех трех параметров будет свидетельствовать о полном влиянии структуры на габитус минерала и наоборот. В качестве примера возьмем наиболее изученный α -кварц, который является универсальным петрогенным и акцессорным минералом большинства ортомагматических и постмагматических горных пород всех фаций кристаллизации.

2.1. Сравнение внешней и внутренней симметрии кристалла. Сингония α -кварца тригональная, класс тригонально-трапецоэдрический. Следовательно, и внешняя симметрия кристаллов должна быть тригональная. Однако, в природе наблюдается как минимум семь главных типов габитусов. 1. Гексагональный призматически-дипирамидальный, с равным развитием обеих ромбоэдров, когда внешняя симметрия соответствует гексагональной сингонии. 2. Тригональный призматически-дипирамидальный с преобладающим развитием одного из ромбоэдров. Внешняя симметрия отвечает тригональной сингонии. 3. Гексагонально-дипирамидальный, без граней призмы или с очень слабым их развитием. Внешняя симметрия соответствует гексагональной сингонии. 4. Кубический (ромбоэдрический) с резким преобладанием граней ромбоэдра и очень слабым других граней. Внешняя сингония тригональная или кубическая. 5. Обелисковидный габитус, образованный острейшими ромбоэдрами, соответствующими тригональной или гексагональной сингонии. 6. Моноклинно-призматический габитус с неравномерно развитыми гранями ромбоэдра. 7. Таблитчато-призматический габитус с сильно развитыми двумя гранями призмы и с общей тетрагональной внешней симметрией. Таким образом, из семи наиболее распространенных габитусов только для двух — трех наблюдается соответствие внешней симметрии внутренней. Следовательно, внешняя симметрия кварца лишь в трети случаев совпадает с внутренней симметрией или сингонией.

2.2. Сравнение структурного (рентгеновского) удлинения с кристаллографическим основано на предположении, что в случае влияния структуры минерала на его габитус, удлинение кристалла должно быть равно удлинению элементарной ячейки. Такое

сравнение было проведено нами ранее и показало, что случаи совпадения теоретического удлинения кристаллов с реальным достаточно редки [6]. Следовательно, и в данном случае влияние внутренней структуры минерала на его удлинение полностью не проявляется.

3.3. Сравнение формы элементарной ячейки кварца с формой реальных кристаллов. Из чертежей структуры кварца видно, что форма элементарной ячейки кварца будет гексагональной призмой. В то же время анализ эволюции облика кристаллов показывает, что протоформой кристаллов кварца является гексагональная дипирамида [5, 6]. Сейчас появилось предположение, что этой протоформе больше соответствует ромбоэдр. Однако, поскольку в обоих случаях это явно противоречит теоретической структуре кварца, вопрос о возможности такого сравнения пока остается неясным.

3. О влиянии других факторов кристаллизации на облик и габитус кристаллов.

Поскольку структура кристалла не оказывает заметного влияния на его облик и габитус, следовательно, на него оказывают влияние другие факторы. В кристаллографии их называют влиянием среды или влияния физико-химических условий кристаллизации. Геологически это четыре группы причин, а именно: влияние химического состава среды кристаллизации, особенно примесей, в том числе, ПАВ [9]; влияние физических свойств среды кристаллизации, особенно вязкости; влияние симметрии среды, особенно ориентировки кристалла в поле гравитации и направления потока питающих растворов или расплавов, а также влияние условий (кинетики) кристаллизации, в которой наиболее важно влияние скорости кристаллизации и вызываемое ею переохлаждение или пересыщение расплава. Именно, кинетика оказывает наиболее сильное влияние на облик и габитус кристаллов в ортомагматических горных породах [2—4, 6, 7].

Выводы

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

1. Кристаллическая структура минерала ведет себя пассивно и при обычных неравновесных условиях кристаллизации не влияет или слабо влияет на облик и габитус кристаллов.

2. Облик и габитус кристаллов определяется химическими, физическими, симметричными особенностями среды кристаллизации, а также условиями (скоростью) кристаллизации.

3. Можно предполагать, что при близравновесной кристаллизации облик и габитус кристаллов будет соответствовать его внутренней структуре.

Литература

1. Гликин А.Э., Глазов А.И. Проблема генетической интерпретации формы кристаллов // ЗВМО, 1979. Вып. 5. С. 536—551.
2. Иванов О. К. Облик (удлинение) петрогенных минералов ортомагматов в зависимости от факторов кристаллизации // Урал. геол. ж., 2010. № 5 (77). С. 24—45.
3. Иванов О. К. Зависимость облика минералов от условий кристаллизации // Урал. минерал. Школа—2011. Екб.: 2011. С. 80—84.
4. Иванов О. К. Влияние структуры минерала на его облик в ортомагматических горных породах // Урал. геол. ж., 2011. №1 (79). С. 33—45.
5. Иванов О. К. Параметры идеального кристалла // Минералогические перспективы. Матер. Межд. Минерал. Семинара, Сыктывкар. 17—20 мая 2011 г. С. 47—49.
6. Иванов О. К., Кайнов В. И. Зависимость облика кристаллов кварца α - и β -кварца от условий кристаллизации // Урал. геол. ж., 2011. № 4(82). С. 15—30.
7. Иванов О. К. Циркон: зависимость облика кристаллов от состава материнских пород, связанных с ним свойств и условий кристаллизации // Урал. геол. ж., 2012. № 1(85). С. 21—47.
8. Краснова Н. И., Петров Т. Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.
9. Мокиевский В. А. Влияние внешних условий на форму роста кристаллов // Кристаллография, 1955. С. 3—46.
10. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: ИЛ, 1961. 212 с.
11. Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа. 1968. 173с.
12. Шафрановский И. И. Некоторые замечания по поводу проблемы генетической интерпретации формы кристаллов // ЗВМО, 1981. Вып. 1. С. 119—124.
13. Шафрановский И. И., Франк-Каменецкий В. А. Внешняя форма кристаллов как отражение их внутреннего строения // Вестник ЛГУ, 1948. № 1.

Новая система атомных и ионных радиусов

В. Д. Игнатьев

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

Современное состояние теории многоэлектронных атомов не дает возможности вычислить с удовлетворительной точностью радиус атома или иона. Это установлено автором в ходе ревизии общепринятой теории простейшего из многоэлектронных атомов — атома гелия [1–3]. Теория атома гелия с любой наперед заданной точностью определяет волновую функцию и энергию стационарного состояния, но состояния не собственно атома гелия, а некоторой системы промежуточной между атомом и положительным ионом гелия. Причина заключается в том, что данная задача решается вариационными методами, в которых варьируемые параметры волновой функции находятся из условия минимума энергии. Эта процедура необходимо включает операцию интегрирования уравнения Шредингера по пространственным координатам. В результате этой операции обнаруживается неразрешимое противоречие между аддитивностью энергии системы, с одной стороны, и аддитивностью операторов энергии, с другой стороны. Оказывается, что складывать допускается только операторы, которые относятся к одной частице, подобно тому, как складываются векторы сил в классической механике. Следовательно, физически оправданно только решение уравнения Шредингера для одной частицы, движущейся в поле других частиц. Для решения такого типа уравнений необходимо создавать новые вычислительные методы. В частности, в общепринятой теории упускается из виду классическое свойство инерционности электронов, обладающих массой. Необходимо заметить, что оно не противоречит дуализму электронов.

Получить решение или даже алгоритм нахождения стационарной волновой функции внешнего электрона в атоме пока не удастся. Можно лишь утверждать, что она должна иметь вид промежуточный между водородными функциями $1s$ и nl состояний, то есть обладать нецелочисленными промежуточными (например, средними арифметическими) между $(1, 0)$ и (nl) значениями квантовых чисел. Поэтому радиусы атомов, а именно ожидаемые (средние) величины радиального расстояния внешней орбитали, могут быть вычислены в очень грубом приближении. Лишь для атома гелия и двухэлектронных ионов вид функции известен точно (произведение функций электронов:

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) = (k^3/\pi)e^{-k(r_1+r_2)},$$

а величина параметра $k = (-2I)^{1/2}$ и среднего радиуса $\langle r \rangle = 1.5/k$ вычисляются с высокой точностью, обеспечиваемой точностью экспериментального значения потенциала ионизации I . По этой причине наиболее точным и надежным способом определения атомных радиусов является построение эмпиричес-

кой зависимости энергии диссоциации двухатомных гомоядерных молекул от глубины перекрытия атомов. Такая зависимость была получена автором в работе [4] при соблюдении ряда очевидных граничных условий. Добытые таким путем радиусы нейтральных атомов и вычисленные точно радиусы водородо- и гелиеподобных ионов стали строгой основой для приближенного расчета радиусов катионов и анионов с использованием известной аддитивной схемы, в которой сравниваются межатомные расстояния в кристаллических структурах с общим анионом или катионом.

Радиусы анионов рассчитывались, исходя из сравнения с величиной радиуса H^- и соотношения количества электронов и заряда ядра в нейтральном атоме и анионе (q_0).

Таблица 1
Приближенное вычисление радиусов анионов

Анион	q_0	q_0^2	$R_{ан}, \text{ пм}$
H^-	2/1	4.0 (4.24)	318 (337)
F^-	6/5, 8/7	1.40	150
Cl^-	6/5, 8/7	1.38	200
Br^-	6/5, 8/7	1.38	210
I^-	6/5, 8/7	1.38	230
O^-	5/4, 7/6	1.46	170
O^{2-}	6/4, 8/6	2.07	240

Величина радиуса аниона $R_{ан}$ получается умножением радиуса атома R_A на q_0^2 . Умножение именно на квадрат добавочного отрицательного заряда объясняется приближенно линейной зависимостью размеров атомов от энергии ионизации, пропорциональной квадрату эффективного заряда ядра. В скобках приведены точные значения радиуса иона водорода и соответствующее значение q_0^2 .

Следует отметить, что размер изолированного крупного атома, в особенности аниона с малым сродством к электрону, в немалой степени обусловлен инерцией электронов. Например, радиус «безынерционного» иона H^- ($\langle r \rangle = 1.5/(1 - 0.616) \text{ н} \approx 207 \text{ пм}$) меньше теоретического в $337/207 = 1.63$ раз. Подобного соотношения следует ожидать в случае иона O^{2-} . В свою очередь, ожидать существенного уменьшения размера аниона следует в связанном состоянии, в особенности в кристаллической структуре при наличии заметного перекрытия волновых функций, выражаемого нами величиной ГП. Возможно, именно уменьшение инерционной составляющей является причиной стабилизации иона O^{2-} в конденсированном состоянии.

В итоге получена следующая система атомных и ионных радиусов (см. табл. 2).

В ней размеры катионов существенно меньше, а анионов — больше, чем во всех известных систе-

Атомные и ионные радиусы элементов (пм)

H 79.38 H⁻ 337							He 59.04		
Li 161 Li⁺ 33.66	Be 117 Be²⁺ 23.60	B 127 B³⁺ 18.18	C 122 C⁴⁺ 14.79	N 119 N⁵⁺ 12.46	O 117 O ⁻ 170 O ²⁻ 240	F 105 F ⁻ 150	Ne 100		
Na 176 Na ⁺ 67	Mg 152 Mg ²⁺ 55	Al 165 Al ³⁺ 48	Si 162 Si ⁴⁺ 43	P 151 P ⁵⁺ 40	S 148 S ²⁻ 306	Cl 143 Cl ⁻ 195	Ar 140		
K 215 K ⁺ 100	Ca 195 Ca ²⁺ 85	Sc 140 185	Ti 129 180 Ti ⁴⁺ 65	V 134 175	Cr 117 170	Mn 120 165	Fe 124 160 Fe ²⁺ 80	Co 140 155	Ni 148 153
Cu 150 153	Zn 150 153	Ga 165	Ge 163	As 158	Se 158	Br 153 Br ⁻ 210	Kr 150		
Rb 227 Rb ⁺ 113	Sr 210 Sr ²⁺ 100	Y 165 200	Zr 160 190	Nb 150 185	Mo 150 180	Tc 140 175	Ru 170	Rh 165	Pd 160
Ag 161 160	Cd 160 160	In 176	Sn 175	Sb 170	Te 173	I 166 I ⁻ 230	Xe 165		
Cs 250 Cs ⁺ 130	Ba 235 Ba ²⁺ 116	(Au 165)	Pb 170	Bi 173					

мах радиусов, включая созданную автором ранее [5]. Жирным шрифтом выделены значения, вычисленные квантовомеханически точно. Для остальных величин точность расчета радиуса составляет в среднем ± 5 пм, погрешность вычисления радиусов анионов можно оценить величиной $\pm(10-15)$ пм.

Литература

1. Ignatiev V. D. How to solve the problem of dynamical correlation of electrons in the ground-state helium atom? // Intl. J. Quant. Chem. 2011. Vol. 111, P. 2568—2574.
2. Ignatiev V. D. Erratum: How to solve the problem of

dynamical correlation of electrons in the ground-state helium atom? // Intl. J. Quant. Chem. 2012. Vol. 112. P. 940.

3. Игнатьев В. Д. Инерционная природа энергии электронной корреляции в атоме гелия // Минералогические перспективы / Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 167—168.

4. Ignatiev V. D. Interpermeable atoms in homonuclear diatomic molecules // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2007. Vol. 819. P. 102—108.

5. Игнатьев В. Д. Кристаллохимические факторы устойчивости оксидов и силикатов к выветриванию. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 215 с.

Количественная оценка сложности кристаллических структур: общие принципы и применение

С. В. Кривовичев

СПбГУ, Санкт-Петербург; *skrivovi@mail.ru*

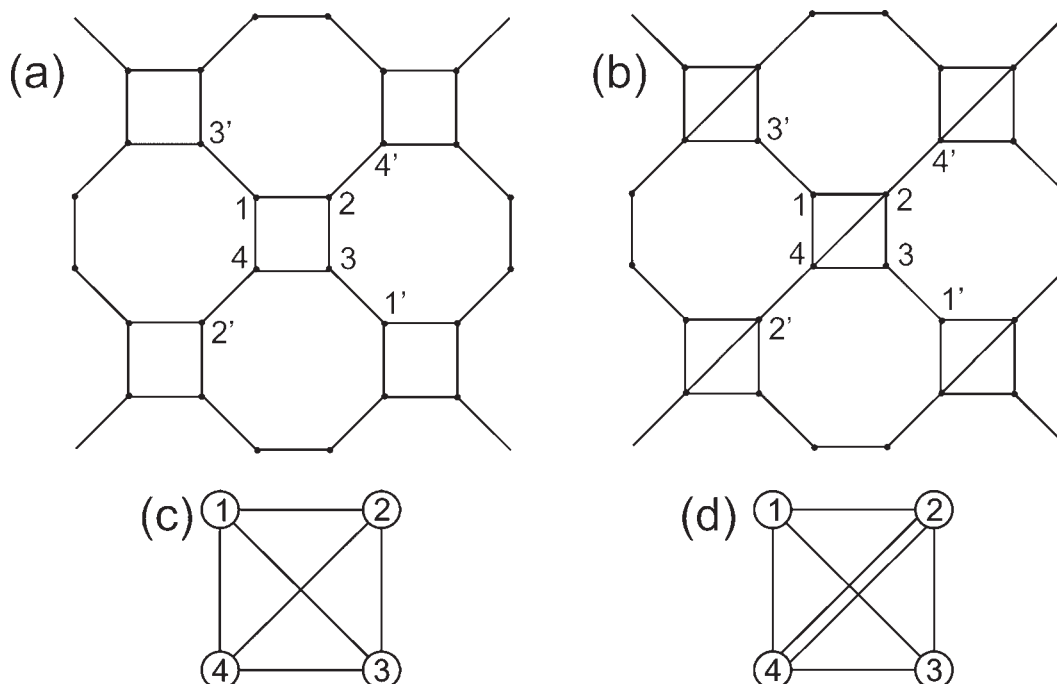
Какую кристаллическую структуру можно назвать простой и какую сложной? Несмотря на то, что отдельные подходы к этой проблеме были предложены [1–3], до сих пор не существует четкого научного определения сложности кристаллической структуры. Очевидно, что сложность должна так или иначе соотноситься с информационной емкостью структуры: чем сложнее структура, тем больше она содержит информации. В недавней работе [4] нами было предложено определение сложности структуры на основании количества топологической или структурной информации, содержащейся в фактор-графе структуры. Фактор-граф (англоязычный термин — quotient graph) представляет собой содержимое приведенной (т. е. примитивной) элементарной ячейки кристаллической структуры. Число вершин этого графа равно числу атомов внутри приведенной ячейки, а ребра представляют собой химические связи между атомами. Рассмотрим, например, два плоских бесконечных графа, показанных на рис. 1а, б. Их «элементарные ячейки» содержат по четыре вершины, трансляционные переносы которых в плоскости и создают полный граф. Фактор-графы изображены на рис. 1с, d и представляют собой как бы сжатое изображение топологии исходных бесконечных графов.

Понятие количества структурной или топологической информации (энтропии) графа было предложено русским ученым — эмигрантом первой волны — Н. Рашевским в 1955 году [5] на ос-

нове Шенноновской энтропии [6]. Напомним, что энтропия H информации, закодированной в сообщении из N символов, рассчитывается исходя из следующих принципов. Все символы сообщения разделяются на k классов эквивалентности, каждый из которых содержит N_i символов (символы внутри одного класса одинаковы, символы в разных классах различны). Вероятность того, что некоторый символ в сообщении будет принадлежать к i -му классу рассчитывается как $p_i = N_i/N$. Тогда энтропия сообщения может быть вычислена по следующей формуле:

$$H = -\sum p_i \log_2 p_i \quad (\text{бит/символ}).$$

Применение этой формулы к графам, предложенное Н. Рашевским и развитое его учениками, состоит в следующем. Вершины графа разбиваются на классы эквивалентности согласно группе симметрии (группе автоморфизмов) графа. Две вершины графа называются эквивалентными, если их перестановка не приводит к образованию нового графа, с топологией, отличающейся от топологии исходного графа. Например, в графе, показанном на рис. 1d, перестановка вершин $1 \leftrightarrow 3$ и $2 \leftrightarrow 4$ не меняет структуры графа, т. е. эти вершины попарно эквивалентны. Иными словами, вершины этого графа могут быть разделены на два класса: $C_1 = \{1, 3\}$ и $C_2 = \{2, 4\}$. Вероятность того, что некоторая вершина графа будет принадлежать к одному из классов составляет 0.5.



Два плоских периодических графа (сетки) (а, б) и их фактор-графы (с, d, соответственно)

Согласно Н. Рашевскому [5], количество топологической информации (энтропия) I_G графа G определяется как

$$I_G = - \sum p_i \log_2 p_i \quad (\text{бит/вершину}),$$

где p_i — вероятность принадлежности произвольно выбранной вершины к i -му классу.

Следуя этому определению, количество топологической информации графа, показанного на рисунке 1d, должно быть рассчитано как

$$I_G = - [0.5 \log_2 1/2 + 0.5 \log_2 1/2] = 1.000 \quad (\text{бит/вершину}).$$

В графе, показанном на рисунке 1c, все вершины эквивалентны и поэтому для него количество топологической информации равно нулю.

Очевидно, что максимальное количество информации ($I_{G, \max}$) будет иметь граф, в котором все вершины топологически неэквивалентны:

$$I_{G, \max} = \log_2 v \quad (\text{бит/вершину}),$$

где v — число вершин графа. Это позволяет определить нормализованное количество топологической информации графа ($I_{G,n}$) как

$$I_{G,n} = I_G / I_{G, \max} = - [\sum p_i \log_2 p_i] / \log_2 v.$$

Правильный расчет топологической информации требует правильной оценки группы симметрии графа. Для кристаллических структур эта оценка облегчается тем фактом, что атомы внутри приведенной ячейки естественным образом разделяются на классы, соответствующие различным правильным системам точек (позициям Уайкова). Например, рассмотрим кристаллическую структуру $K_2Cr_2O_7 \cdot Pb$ [7]. Она имеет пространственную группу $C2/c$. Приведенная ячейка содержит по четыре симметрично эквивалентных атома К и Cr, тогда как атомы кислорода разбиваются на четыре класса: O1 (4 атома), O2 (4 атома), O3 (2 атома) и O4 (4 атома). Итого в фактор-графе имеется 22 атома, которые разделяются на 6 классов эквивалентности. Вероятность принадлежности произвольного выбранного атома к одному из шести классов составляет 4/22, 4/22, 4/22, 4/22, 2/22 и 4/22 для вышеперечисленных классов, соответственно. Таким образом, количество топологической информации для структуры $K_2Cr_2O_7 \cdot Pb$ составляет

$$I_G = - [5 \times (4/22) \log_2 4/22 + (2/22) \log_2 2/22] = 2.550 \quad \text{бит/вершину}.$$

Путем простых вычислений получаем нормализованное количество информации

$$I_{G,n} = 0.572.$$

Введенная таким образом величина количества информации может быть рассчитана для любой кристаллической структуры. Насколько нам известно, это первая попытка количественной оценки сложности кристаллических структур. Вкратце очертим

основные направления возможного использования этой характеристики.

1. Каждый структурный тип должен характеризоваться своими точными значениями топологической энтропии и нормализованной топологической энтропии, что создает возможность их использования для классификации кристаллических структур.

2. Представляет интерес исследование эволюции топологической энтропии в природных процессах (например, при изменении температуры и давления). Особый интерес связан с расчетами изменения топологической энтропии в глобальных процессах эволюции минерального вещества Земли [8, 9]. В этом аспекте чрезвычайно любопытными являются рассуждения А. Г. Жабина [10] о направленности структурной эволюции минералов в связи с общей структурной эволюцией материи во Вселенной, в которых он опирался на работу Н. Л. Смирновой и Н. В. Белова «Эволюция в системе структурных типов» [11]. Согласно Н. Л. Смирновой и Н. В. Белову, на докристаллическом этапе «...из хаоса разноразряженного поля — добарионного состояния материи, т. е. из простейшей формы ее организации возникла вся существующая ныне структура мироздания». В начале собственно кристаллического этапа появляются *примитивные низкоорганизованные* (курсив мой — С. К.) структуры, с которых начинается структурная эволюция: структуры типа Cu, NaCl, ZnS, CH_4 . Как пишет А. Г. Жабин, «...после этого этапа имели место ароморфозы, т. е. качественные смены структурных типов. Наиболее устойчивы простейшие низкоорганизованные и наиболее высокосимметричные объекты каждого уровня. Они в принципе фундаментальны и в качестве строительных фрагментов входят в состав объектов более высоких уровней, что и приводит к структурному ароморфозу <...> Примером такого ароморфоза могут быть переходы от структурных серий (Cu, Mg) с координационным числом 12 и выше к структурным сериям с заполненными октаэдрическими пустотами, когда возникают структурные типы второй генерации с координационным числом 6—11» [11]. Как писали Н. Л. Смирнова и Н. В. Белов, «...на каждом уровне в системе структурных типов развитие идет от простейших низкоорганизованных структурных типов с высокой симметрией (Cu, NaCl, ZnS) к высококомпонентным высокоорганизованным типам с более низкой симметрией...». Примерами усложнения структурных типов являются [10, 11]: политипия, приводящая к возникновению структурных типов поли типов с выделением кластерных уровней расщепления; переход от одно- к многокомпонентным системам; возникновение ионообменных конструкций типа цеолитов; действие законов гомологии, структурной деформации, внедрения-вычитания, ветвления. Количественный анализ сложности структур, предложенный в работе [4] поможет понять, насколько эти рассуждения являются обоснованными.

3. Сложность структуры должна быть так или иначе связана с условиями ее образования. В 1953 году Дж. Гольдсмит [12] предложил так называемый принцип симплексности (simplexity principle), согласно которому фаза с более простой структурой образуется «легче». Поэтому метастабильные фазы, образование которых связано с резким изменением физико-химических параметров среды, должны иметь более простые структуры. Это связано прежде всего с тем, что размер элементарной ячейки простой фазы, как правило, меньше, чем для сложной и, значит, диаметр минимального зародыша простой фазы (кватарона? [13]), несущего в себе информацию о всей структуре, меньше, чем такой же диаметр для сложной фазы. При этом количественная оценка сложности структуры в работе [12] отсутствовала. Предложенная нами величина топологической энтропии может оказаться полезной при сравнительной оценке сложности метастабильной и стабильной модификаций одного и того же вещества. Например, структура метастабильной фазы $K_2Cr_2O_7-IIb$, кристаллы которой были получены Е. В. Кирьяновой способом спонтанной кристаллизации из перенасыщенного раствора бихромата калия, оказывается проще ($I_G = 2.550$; $I_{G,n} = 0.572$), чем структура стабильной модификации $K_2Cr_2O_7-II$ ($I_G = 4.459$; $I_{G,n} = 0.817$).

Следует отметить, что топологическая энтропия структуры не должна отождествляться с термодинамической энтропией. Если между этими двумя концепциями и существует взаимосвязь, она подлежит отдельному исследованию.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Кадры» (госконтракт 16.740.11.0490).

Литература

1. Baur, W. H., Tillmanns, E., Hofmeister, W. Topological analysis of crystal structure // *Acta Crystallographica*. 1983. Vol. B39. P. 669—674.
2. Estevez-Rams, E., González-Férez, R. On the concept of long-range order in solids: the use of algorithmic complexity // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2009. Vol. 224. P. 179—184.
3. Steurer, W. Measures of complexity // *Acta Crystallographica*. 2011. Vol. A67. P. C184.
4. Krivovichev S. V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallographica*. 2012. Vol. A68. В печати.
5. Rashevsky N. Life, information theory, and topology // *Bulletin of Mathematical Biophysics*. 1955. Vol. 17. P. 229—235.
6. Shannon E., Weaver W. The Mathematical Theory of Communications. Urbana: University of Illinois Press, 1949, 117 p.
7. Krivovichev S. V., Kir'yanova E. V., Filatov S. K., Burns P. C. $b-K_2Cr_2O_7$ // *Acta Crystallographica*. 2000. Vol. C56. P. 629—630.
8. Жабин А. Г. Существует ли эволюция видообразования минералов на Земле? // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 1.
9. Юшкин Н. П. Эволюционные представления в современной минералогии // *Записки ВМО*. 1982. Т. 116. № 4. С. 432—442.
10. Жабин А. Г. Проблемы филогении минералов // Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, 1983. С. 7—12.
11. Смирнова Н. Л., Белов Н. В. Эволюция в системе структурных типов // История и методология естественных наук. М., 1979. С. 94—102.
12. Goldsmith J. R. A «simplexity principle» and its relation to «ease» of crystallization // *Journal of Geology*. 1953. Vol. 61. P. 439—451.
13. Асхабов А. М., Галиулин Р. В. Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Доклады Академии наук. 1998. Т. 363. № 4. С. 513—514.

Кристаллические и рентгеноаморфные фазы океанических железомарганцевых конкреций

Г. Н. Лысюк

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Оксиды марганца являются одними из наиболее распространенных и важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы. В агрегатах марганца довольно часто наблюдается совместное присутствие как хорошо окристаллизованных разновидностей, так и тонкодисперсных фаз с крайне низкой степенью упорядоченности. Объектами исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана и шельфовых зон Балтийского моря.

Органическое вещество играет существенную роль в процессах осадконакопления и минералообразования на дне океанов и морей. Наличие органического вещества вызывает наиболее значительную метаморфизацию грунтового раствора. С миграциями растворенного органического вещества связано и перераспределение таких элементов, как Fe, Mn, Al, Si, которые обычно входят в различные органоминеральные соединения.

Речные воды, поступающие в Мировой океан, несут не только взвешенные продукты, но и большое количество растворенного материала. В сток растворенных веществ входят соли в виде ионов, биогенные элементы в виде соединений азота, фосфора, кремния, микроэлементы, органическое вещество и т. д. $C_{орг}$ в морской воде содержится в растворенном виде (90—95 %) и в виде взвеси (5—10 %). Максимально содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое (0—10 м) составляет 1.5—2.5 мг/л, на глубине 3—4 км уменьшается до 1.3 мг/л.

Биохимические процессы преобразования органического вещества, поток которого на дно океана обеспечивается благодаря эффективному механизму пеллетного транспорта, приводят к образованию ряда минеральных фаз в океанических железомарганцевых конкрециях. В связи с низкими скоростями роста конкреций суммарный поток органического вещества к их поверхности многократно выше по сравнению с вмещающими осадками, что способствует образованию устойчивой органической пленки и активной деятельности бактериальной микрофлоры.

Находки остатков микрофлоры, имеющие послойную локализацию, свидетельствуют об активном участии микробиологических процессов в формировании железомарганцевых конкреций. В пределах барьера суша-море материал начинает поглощаться живыми организмами. В результате формируются металлоорганические комплексы, которые представляют собой широко распространенную форму нахождения в океанской воде железа, меди и цинка.

Несколько обособленное положение занимает марганец, образующий чаще неорганические растворимые соединения. На уровне критического карбоната накопления весь объем накопленных микроэлементов переходит в растворенное состояние. В этой области полностью разрушаются структуры организмов, рассматриваемых как аккумуляторы и транспортеры микроэлементов от мест их поставки в океан к участкам формирования железомарганцевых конкреций.

Некоторая часть мягкого органического вещества достигает дна, попадая в самые верхние слои осадка, где происходит его окисление. Это приводит к понижению окислительно-восстановительного потенциала среды, что в свою очередь ведет к диагенетическому перераспределению марганца и формированию марганцевых минералов (тодорокита).

Бактерии играют определенную роль в образовании основных минералов конкреций. Например, по данным Чухрова Ф. В. с соавторами [1] образование вернадита возможно лишь при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} . Абиогенное окисление атмосферным кислородом воды, которое протекает очень медленно, не приводит к возникновению вернадита. Его выделение становится возможным лишь в результате каталитического окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} бактериями.

Экспериментальным путем доказана возможность формирования биогенного смешанослойного бузерит1-бузерит2 [2]. Авторы исследовали окислы марганца в культуре *Metallogenium* (без сопутствующего гриба). Среда культивирования содержала 0.5 % $MnCO_3$, который готовили в лаборатории и стерилизовали при 1 атм. Биогенное окисление марганца и накопление его окислов наблюдали в среде культивирования при pH = 7.0 и T = 25 °C, в условиях насыщения среды O_2 . Отложенные на микроорганизме оксиды марганца исследовались в электронном микроскопе с энергодисперсной приставкой. Полученные электронограммы содержали все характерные для смешанослойного бузерит1-бузерит2 дифракционные признаки. Эти результаты указывают на важную роль бактерий в образовании природного бузерит1-бузерит2 при диагенетическом процессе.

Микроорганизмы могут жить на поверхности конкреций и создавать суперструктуру, накапливая окислы железа и марганца. Отмечено, что слои конкреций с многочисленными органическими остатками растут гораздо быстрее [3].

Как указывалось выше, для тонкодисперсных оксидов марганца (асболан, тодорокит, бузерит, бернессит, вернадит и др.) характерны процессы фазо-

вых трансформаций, наблюдающиеся как в природе, так и при экспериментальных исследованиях. В большинстве случаев структурные преобразования протекают при незначительных изменениях физико-химических параметров среды. Этому способствует однотипная структурная основа оксидов марганца (совокупность октаэдрических Mn^{4+} -слоев). Трансформации в пределах одного или близких структурных типов (слоистый или псевдослоистый тип) осуществляются при удалении межслоевой воды в результате старения вещества или повышения температуры. Однако, в природе наблюдаются структурные трансформации и между оксидами марганца существенно различных структурных типов. Примером служит замещение тодорокита, относящегося к туннельному структурному типу вернадитом (слоистый структурный тип) в океанических железо-марганцевых конкрециях. Такое замещение требует значительной структурной перестройки и его невозможно представить в виде твердофазовой реакции. Этот процесс должен проходить через стадию растворения тодорокита, что трудно осуществить чисто химическим путем. Однако, вполне вероятно биогенное замещение, т. е. участие микроорганизмов в данном преобразовании [4].

Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием марганцеоокисляющего микроорганизма *Metallogenium* [5]. Тодорокит обрабатывался средой с данным микроорганизмом и аспорогенным грибом *Mycelium Sterilium*. Состав питательной среды: вода дистиллированная — 1000 мл, крахмал гидролизированный — 0.01 %, опыты проводились в колбах по 0.5 л, в каждую из которых вносили по 100 мл среды и по 200 мг тодорокита (температура 28 °C), в условиях статического культивирования микроорганизмов и на качалках для создания оптимального для биогенной кристаллизации вернадита режима снабжения кислородом. Срок экспозиции 3—10 суток. В конце опытов осадок или наросты на стенках колбы были сконцентрированы фильтрованием, отмыты дистиллированной водой и высушены на воздухе. Изучение осадков с помощью аналитической электронной микроскопии показало присутствие достаточно хорошо окристаллизованного вернадита в осадках начиная с экспозиции 3 суток. Проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убедительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса. Следует подчеркнуть, что природный вернадит, сформированный за счет тодорокита, не содержит железа, в отличие от вернадитов гипергенных корок и конкреций.

В исследованных нами при помощи электронного сканирующего микроскопа образцах железо-марганцевых конкреций были установлены все вышеперечисленные проявления биогенного фактора.

Во-первых, во внутренних зонах конкреций нами были обнаружены в больших количествах остатки планктонных организмов, при этом довольно часто наблюдалось замещение этих остатков оксидами марганца в виде покрывающих их пленок.

В железо-марганцевых конкрециях одними из наиболее распространенных минеральных фаз являются рентгеноаморфные фазы оксидов марганца. Электронно-микроскопические исследования показали, что данные фазы представляют собой минерализованный гликокаликс. Экспериментальные исследования по высокотемпературным фазовым трансформациям позволили нам диагностировать данную фазу как тодорокит, а анализ электронно-микроскопических снимков позволяет связать его происхождение с деятельностью бактерий.

Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата в межслоевом пространстве конкреций. Состав цианобактериального мата (в %): MnO — 48.35; Fe_2O_3 — 6.23; MgO — 8.67; Al_2O_3 — 5.05; SiO_2 — 4.45; NiO — 3.63; Na_2O — 2.30; CuO — 2.19; CaO — 1.31; K_2O — 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций. Такие биопленки сложены бактериями веретенообразной, палочковидной, кокковидной форм и нитчатыми чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34; Fe_2O_3 — 17.14; SiO_2 — 7.11; CaO — 2.41; TiO_2 — 1.90; Na_2O — 1.74; Al_2O_3 — 1.73; MgO — 1.30; P_2O_5 — 1.25; SO_3 — 1.25; CoO — 0.68; NiO — 0.53; K_2O — 0.50. Таким образом, состав цианобактерий и массы, слагающей биопленки, соответствует оксидам марганца.

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железо-марганцевых конкреций свидетельствуют многочисленные находки тонкодисперсных самородных металлов.

Сульфидные минералы в конкрециях (пирит, халькопирит, пирротин, троилит, ковеллин, борнит) обычно ассоциируют с органическими остатками и формируются в результате возникновения восстановительных микроочагов, обусловленных бактериальной деятельностью. С биохимическими процессами преобразования органического вещества связывается и наличие минералов никеля в конкрециях (тэнит, бунзенит, никелин, виоларит) [6].

В рудных зонах железо-марганцевых конкреций, а также в марганценосных корах выветривания нами были обнаружены включения самородных металлов. В образцах конкреций, наиболее распространенными являются включения медно-красных и латунно-желтых металлических образований в виде пластинок, чешуек, дендритов, диагностируемых нами по результатам микрозондовых исследований

как самородная медь и интерметаллические соединения меди и цинка (латунно-желтые зерна). Реже встречаются соединения железа с медью и чистое железо. Помимо этого, были обнаружены единичные зерна самородного алюминия и цинка.

При исследовании с помощью электронного микроскопа найдено зерно с высокой концентрацией радиоактивных элементов (размер зерна 6—7 мкм). Концентрация Y_2O_3 до 2.19 %, ThO_2 от 5.45 % до 7.09 %, UO_3 от 36.28 % до 50.72 %, PbO от 9.96 % до 13.96 %, Ce_2O_3 до 1.24 %. Обнаружено зерно размером 7×11 мкм. Оно состоит из светлой, относительно гладкой, и темной глобулярной части. Светлая часть представляет собой торит, а темная глобулярная часть—силикат тория. Содержание V_2O_5 — 0.97—4.80 %, Ce_2O_3 — 1.09—4.21 %, Nd_2O_3 — 1.24—5.81 %, ThO_2 — 19.27—31.99 %.

В результате химических и электронно-микроскопических исследований установлено зональное повышение концентраций радиоактивных и редких элементов в конкрециях. Такое распределение элементов в составе конкреций является следствием изменения условий их образования, что позволяет

использовать железомарганцевые конкреции в качестве индикаторов загрязнения окружающей среды для экологического мониторинга.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00620-а.

Литература

1. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С., Сивцов А. В., Березовская В. В. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 5—19.
2. Горшков А. И., Сивцов А. В., Балашова В. В. Биогенный смешанослойный бузерит1-бузерит2//Геология океанов и морей: Тез. докл. 10 Международной школы морской геологии. Т. 1. РАН Ин-т океанологии. М. 1992. С. 141.
3. Harada K., Nishida S. Biochronology of some Pacific ferromanganese nodules and their growth mechanism // La genese de nodules de manganese. CNRS, 1979. P. 211—216.
4. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
5. Дубинина Г. А. Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1976. 46. С. 575—592.
6. Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т. Сульфидные минералы в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР 1983. Т. 272, № 4. С. 950—953.

Природные кремнийсодержащие наноструктуры в геологии

С. Х. Магидов

Институт геологии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала; salavmag@yandex.ru

Развитие нанотехнологий неизбежно приведёт к поступлению в атмосферный воздух значительного количества наночастиц, ещё более обостряя и без того сложную экологическую ситуацию [1]. Если частицы, к тому же, обладают высокой токсичностью (Se, Cd, Pb), загрязнение наносит здоровью человека двойной ущерб, поэтому развитие нанотехнологий с использованием малотоксичных природных материалов на основе кремния является предпочтительным с экологической точки зрения и более перспективным.

Имеется значительное число геологических объектов, включающее в себя наноструктуры различного типа: наноматериалы, наночастицы и нанотрубки. Одними из широко распространённых геоматериалов, содержащих наночастицы, являются глины. Особенно, это относится к тонкодисперсным глинам, с размером частиц менее микрометра. В пылеватых глинах доля тонкодисперсных глин составляет 26—50 %. Значительная доля наночастиц содержится и в эвпелагических глинах — глубоководных глинистых осадках океанских котловин. Наряду с глинами, содержащими наночастицы, отграниченные друг от друга, имеются и сцементированные между собой наночастицы, образующие каркас горной породы, к которым относятся и сухарные глины. К таким наноструктурным геоматериалам относятся, прежде всего, аргиллиты и пелитолиты, довольно плотные породы, не размокающие в воде. Для них характерны различные колломорфные структуры, так как в генезисе данных пород на первом этапе играло важную роль образование коллоидных систем, которые затем при старении гелей на основе SiO_2 и Al_2O_3 и, кристаллизуясь с потерей воды, трансформировались в данную горную породу. В зависимости от генезиса эти породы обладают и разной текстурой (пористой, сплошной, чешуйчатой и др) и структурой (хлопьевидная, сетчатая, струйчатая и др). Довольно часто сухарные глины имеют высокую пористость и обладают значительной абсорбционной способностью, что позволяет в ряде случаев использовать их в качестве абсорбентов и фильтров для очистки различных растворов, особенно, от коллоидных частиц. Очень часто для этих целей используют цеолиты. Для изготовления фильтров и очистки загрязнённой воды используют как природные цеолиты, так и искусственные. Все цеолиты найдены в вулка-

нических породах, но наиболее мелкие размеры зёрен имеют геоматериалы, образовавшиеся в осадочных формациях. Наиболее распространёнными цеолитами осадочных отложений являются: клиноптилолит, морденит, филлипсит, шабазит, эрионит и др. Состав некоторых цеолитов представлен в таблице 1.

Природные цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов в виде каркаса тетраэдров $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$, отрицательные заряды, при этом, сбалансированы ионами щелочных и щелочноземельных металлов, главным образом, Na, K и Ca. Хотя, в ряде случаев, для изготовления цеолитов могут использоваться и другие одно- и двухвалентные катионы, вместо вышеуказанных. Каркас цеолитов сходен с каркасом полевых шпатов и некоторых других минералов, но содержит более крупные поры и каналы, что сообщает этим геоматериалам более выраженные абсорбционные свойства, и способность к обмену ионами.

При дегидратировании цеолитов из полостей и каналов вода удаляется, при сохранении структуры цеолитов и они получают способность абсорбировать вместо воды другие вещества, в частности спирт, сероводород и другие. В ряде случаев размер каналов позволяет проникать в них органическим молекулам, что позволяет их разделять по размерам, и использовать в качестве молекулярных сит.

Искусственные цеолиты называются пермутитами и представляют собой синтезированные алюмосиликаты, которые чаще всего применяют для очистки и умягчения воды.

Знание структуры наноразмерных геоматериалов необходимо не только для использования их в качестве сырья, но и для мониторинга геологической среды.

Данные исследований об их взаимодействии с флюидами позволяют составлять более обоснованные прогнозы об изменении геологической среды под влиянием антропогенных воздействий. Эти воздействия достигли в настоящее время значительных масштабов и распространяются на глубину до нескольких километров, существенно изменяя термобарические условия, и, способствуя дефлюидизации недр. В результате этого упругий потенциал недр на территории РФ уже в значительной степени растрачен, за последние полвека доля фонтанных нефтегазовых

Таблица 1

Состав и структура некоторых цеолитов [2]

Название	Состав	Структура
Клиноптилолит	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная
Морденит	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) [\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая
Шабазит	$2[\text{Ca} (\text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12})] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Тригональная

скважин сократилась почти на порядок [3]. За этот же период эксплуатационный фонд нефтегазовых скважин увеличился более чем в восемь раз, что ведёт к дальнейшей, ускоряющейся дефлюидизации недр.

Искусственная дегазация и нарушение естественных термобарических условий в недрах, соответственно отражается на геохимии, гидрогеологии и геодинамике. Важное значение имеет, при этом, изменение паро-водяного режима, так как глинистые минералы и, прежде всего, монтмориллониты, очень чувствительны к содержанию влаги.

У монтмориллонитов фракция наноразмерных частиц занимает значительную долю, у большинства их, размер первичных частиц составляет, по-видимому, около 30 нанометров, хотя отдельные хлопья и пластинки могут иметь размеры 1—3 нанометра. В таблице 2 приведены данные по межплоскостным расстояниям у данных минералов, в зависимости от увлажнения.

ной нефтегазодобычи, происходит опускание земной поверхности, связанных с дефлюидизацией продуктивных горизонтов и изменением в них термобарических условий [4]. Снижение показателей давления и температуры способствует формированию депрессионной воронки и, соответственно, к проседанию земной поверхности. В отдельных случаях, скорость опускания может достигать десятков сантиметров в год, а абсолютная величина опускания семи метров и более [4]. При закачивании воды в продуктивные пласты, для поддержания пластового давления могут формироваться и воронки репрессии, приводящие к вспучиванию локальных участков земной поверхности. И это может быть связано не только с повышением давления в самом коллекторе, в связи с мероприятиями по поддержанию пластового давления, но и с взаимодействием закачиваемой воды с глинистыми минералами водоупорных пластов с изменением их объёма. Широкомасштабная искусственная дефлюидизация недр оказывает негативное

Таблица 2

Базальные межплоскостные расстояния d (в нанометрах), некоторых замещённых в различной степени монтмориллонитов (при меняющихся условиях, W — относительная влажность) [2]

Минерал	Na ⁺		Ca ²⁺	
	W	d	W	d
Монтмориллониты: В водяном пару	0—0.2	0.98	0	1.02
	0.2—0.5	1.25	0.3—0.8	1.55
	> 0.7	1.56		
Погружённые в воду		1.9—20.0*		1.89

* межплоскостное расстояние Na — монтмориллонита в воде меняется в зависимости от концентрации электролита.

Из таблицы видно, что объём монтмориллонитов при увлажнении значительно увеличивается, а это может приводить, соответственно, к повышению давления в геологической среде, а их иссушение приводит, напротив, к уменьшению объёма, что способствует снижению горного давления в прилегающих областях. При этом меняются и их свойства: при увлажнении эти геоматериалы приобретают большую пластичность по сравнению с хрупкими и прочными сухими глинами. Соответственно, это должно отражаться и на геодинамических процессах, если объёмы этих глинистых материалов на изучаемой территории значительны, а в результате антропогенной деятельности происходит существенное изменение их увлажнённости. Подобные изменения в геологической среде под воздействием техногенных факторов способны вызывать наведённую сейсмичность. Не исключено, что в механизме подготовки техногенного землетрясения играют и процессы с участием тонкодисперсных глинистых минералов, меняющих свойства в зависимости увлажнения или иссушения. Но наиболее часто, в районах интенсив-

влияние на их состояние и может вести к опасным геозоологическим рискам [5]. Всё это требует проведения более детальных исследований по изучению процессов взаимодействия тонкодисперсных глинистых материалов с геофлюидами и, прежде всего, с водой.

Литература

1. Магидов С. Х. Развитие современных нанотехнологий и профилактическая медицина // Научные труды X международного конгресса: «Инновационные технологии в биологии и медицине». М., 2009. С. 1026—1030.
2. Минералогическая энциклопедия. Ленинград, Недра, 1985. 512 с.
3. Магидов С. Х. Изучение антропогенных изменений подземной геогидросферы для оценки и прогноза геозоологической опасности // Вестник ОНЗ РАН, том 3, NZ 6068, doi:10.2505/2011NZ000198, 2011.
4. Адушкин В. Б., Турунтаев С. Б. Техногенные процессы в земной коре. М., Инек, 2005. С. 12—13, 15—16.
5. Магидов С. Х. Истощение запасов упругой энергии в нефтегазовых месторождениях СССР и РФ и изменение уровня добычи нефти // Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений. М., Геос, 2011. С. 490—495.

Углеродистое вещество в системе C-O-H

М. В. Марчук, Л. А. Иванова, В. Я. Медведев

ИЗК СО РАН, Иркутск; *liva@crust.irk.ru*

Исследования процессов синтеза графита и алмаза из метана и превращения графита в алмаз, а также целый ряд экспериментальных фактов свидетельствуют об определенной роли водорода при формировании кристаллической структуры графита. При термическом разложении углеводородов зачастую не получается чистый углерод. Химический анализ углеродистых материалов показывает значительное содержание водорода в них. Постадийное превращение метана (как углеводорода с наибольшим содержанием водорода) под воздействием тепла в системе можно представить уравнением:



Между исходным и конечным состояниями системы существует ряд промежуточных относительно устойчивых состояний, которые будут последовательно сменять друг друга в порядке ступенчатого изменения. Наиболее простым путем термического разложения метана является ряд его последовательной дегидрогенизации:



Возможные пути термического превращения метана в графит более наглядно представлены на энергетической диаграмме. Системе необходимо преодолеть единственный энергетический барьер — пройти состояние CH_3 , т. е. уровня, обычно соответствующего энергии активации реакции. Затем становятся возможными все нижележащие энергетические состояния, и система спонтанно переходит к графиту [1].

В нашем случае углеродсодержащая фаза образовывалась за счет термического разложения этилового спирта, что позволило точно устанавливать концентрации необходимых компонентов и применить расчет для всех интервалов концентраций.

Дополнением к эксперименту послужило физико-химическое моделирование с помощью программного комплекса «СЕЛЕКТОР» [2]. Задача реализовывалась в системе C-O-H-Si-Al-Fe-Na-Cl.

При моделировании система дополнялась элементами состава гранитного стекла. В модели представлены флюидная фаза (газ + водный раствор) и фазы минералов и их твердых растворов. Термодинамические характеристики всех компонентов водного раствора, включая H_2O , а так же параметры модифицированного уравнения состояния НКФ взяты из комплекса SUPCRT 92 с базой термодинамических данных SPRONS92.DAT [3]. Термодинамические характеристики газов взяты из RPS-базы, а твердых фаз из различных баз данных [3–5].

Восстановленный углеродсодержащий флюид C-O-H образовывался за счет термического разложения этилового спирта и состоит из газовой фазы представленной преимущественно метаном и водородом с незначительными количествами более тяжелых углеводородов от C_2H_6 до $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$. и твердого углерода (в расчете представленного графитом). Состав системы может изменяться в зависимости от добавления перекиси водорода, воды и т. д. Наиболее часто эксперимент осуществлялся при $T = 500\text{—}600^\circ\text{C}$ и $P = 1000\text{—}2000$ атм и флюиде состоящим из 24 % графита, 76 % газовой фазы, представленной преимущественно метаном и водородом с незначительными количествами более тяжелых углеводородов от C_2H_6 до $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$.

Хроматографический анализ газов, выделяющихся в процессе эксперимента, показал, что для систем с низким C/H отношением отмечается полное совпадение расчетных и экспериментальных данных. При высоком C/H отношении, когда возможно выделения углерода в виде самостоятельной фазы, отмечается качественное совпадение расчета и эксперимента, полный анализ на тяжелые углеводороды не осуществлялся.

Для определения типа новообразованного углеродистого вещества был проведен термический анализ. Окисление (выгорание) углеродистого вещества отображается на термограммах экзотермическим эффектом. Температура начала этого эффекта находится в прямой зависимости от степени перекристаллизации органического вещества и не зависит от его содержания и минерального состава породы [6]. Дисперсное углеродистое вещество имеет температуру экзотермического эффекта в интервале ($360\text{—}440^\circ\text{C}$). Перекристаллизация дисперсного углеродистого вещества до графита с размером чешуек $d \leq 0.001$ мм характеризуется повышением температуры начала экзотермического пика до 550°C и является нижним пределом начала выгорания графитов.

Результаты проведенного анализа приведены в таблице. Данные термического анализа показывают закономерное изменение твердого углерода с ростом температуры эксперимента независимо от баро- или термо- градиентов. При температуре 500°C образуется дисперсное углеродистое вещество. С повышением температуры до 700°C углеродистое вещество занимает промежуточное положение между дисперсным углеродистым веществом и графитом с размером чешуек $d \leq 0.001$ мм. При температуре эксперимента 800°C обнаруживается совместное нахождение в образце углеродистого вещества разной степени кристалличности: дисперс-

Данные термического анализа

№ обр.	Температурный интервал выгорания (кр. ДТА)	% содерж. (кр. ТГ)	Условия эксперимента Р-1000 атм.	Диагностика углеродистого вещества (УВ)
3308	400° – 580° max – 650°	~ 85 %	500° С термоградиент	Дисперсное УВ
3312	400° – 510° max – 610°	~ 1.3 %	500°С бароградиент	Дисперсное УВ
3321-2	500° – 650° max – 770°	~ 100 %	700° С термоградиент	Промежуточное УВ между дисперсным УВ и графитом с размером чешуек ≤0.001мм
3331	400° – (540° max—610° max) – 720°	~ 24 %	800° С термоградиент	Дисперсное УВ и УВ промежуточного типа до графита
3333	480° – 620° max – 760°	~ 16 %	700° С термоградиент	Промежуточное УВ между дисперсным УВ и графитом с размером чешуек ≤0.001мм

ное углеродистое вещество и вещество переходного типа до графита.

Литература

1. Дигонский С. В., Тен В. В. Неизвестный водород. СПб.: Наука. 2006. 292 с.
2. Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В. А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001, № 11. С. 1207—1219.
3. Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and from 0 to 1000 °C // Comput. & Geosci. 1992. V.18. P. 899—947.
4. Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂ // J. Petrology. 1988. V. 29. № 2. P. 445—522.
5. Holland T. J. B. and Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases petrological interest // J. Metamorphic Geol. 1998. V. 16. P. 309—333.
6. Блюман Б. А. и др. Термографический критерий уровня метаморфизма углеродсодержащих пород // ЗВМО. 1970. Ч. XCIX. В. 5. С. 575—579.

Самородное золото в рудах Приамурья

Д. О. Ожогин¹, Е. Г. Ожогина², Н. И. Орлова¹

¹ООО Научно-производственная геологическая фирма «Регис», Благовещенск; *Ozhogin-D@POKRMINE.RU*

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского», Москва; *vims-ozhogina@mail.ru*

Перспективы развития минерально-сырьевой базы золота в Амурской области в последние годы связывают с коренными месторождениями, в которых присутствуют золото-кварцевые, золото-сульфидные и золото-сульфидно-кварцевые руды, отнесенные к разным формациям. Практический интерес представляют коры выветривания, развитые на этих объектах, к которым также приурочено золото.

Минералогическое изучение руд месторождений Маломырское, Пионер, Албын позволило выявить золотосодержащие минеральные ассоциации, характер локализации в них золота и особенности его реального состава и строения.

В рудах всех изученных месторождений золото ассоциирует и с кварцем, и с сульфидными минералами, также золото было обнаружено в слоистых алюмосиликатах и органическом веществе. В первичных рудах размер зерен золота варьирует в широких пределах от 2 мм до 0.0001 мм. При этом отмечается, что в золото-сульфидных рудах присутствует более тонкое золото микро-нанометрового размера, которое относится к категории упорного.

Золотосодержащий кварц, как правило, формирует жилы и (или) прожилки, представлен крупно-среднекристаллическим агрегатом, нередко друзовидным. Золото непосредственно в кварце имеет в основном пластинчатую, округлую (рис. 1), крючковатую, проволоковидную, дендритовидную форму. Как правило, это индивидуализированные зерна с шероховатой, иногда пористой поверхностью, размер которых может достигать до 3 мм. Иногда фиксируются дендриты, инкрустации и наросты золота по зернам кварца. Пробность золота, приуроченного к кварцу, варьирует в значительных пределах (от 700 до 964). В частично окисленных рудах месторож-

дения Пионер отмечается «кружевное» золото — тонкие узорчатые, ажурные выделения.

Наибольший интерес представляет золото, связанное с сульфидной минерализацией. Так, в золото-сульфидных рудах Маломырского месторождения золото тесно ассоциирует с пиритом разных генераций, реже с арсенопиритом. В пирите золото встречается в виде индивидуализированных включений в основном микро-, реже нанометрового размера округлой изометричной и неправильной формы (рис. 2). Отмечается явная приуроченность золота к границам зерен, микротрещинам и микродислакационным нарушениям. Непосредственно в арсенопи-

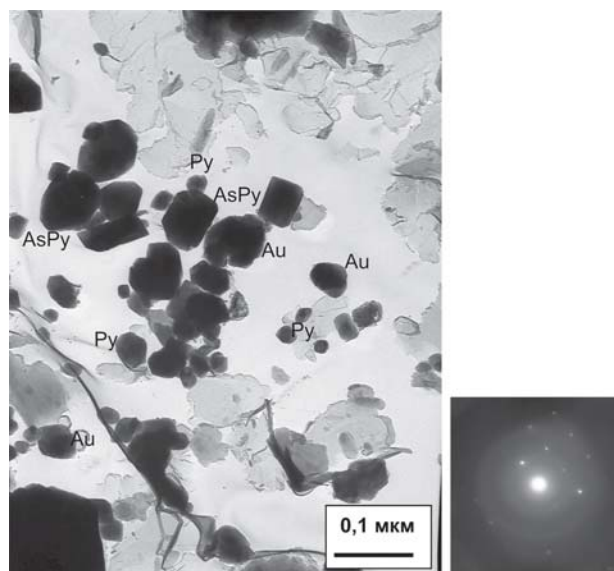


Рис. 2. На поверхности крупного кристалла пирита наблюдаются арсенопирит призматической формы и самородное золото. Реплика с извлечением. С частички самородного золота получена микродифракционная картина. Месторождение Маломырское.

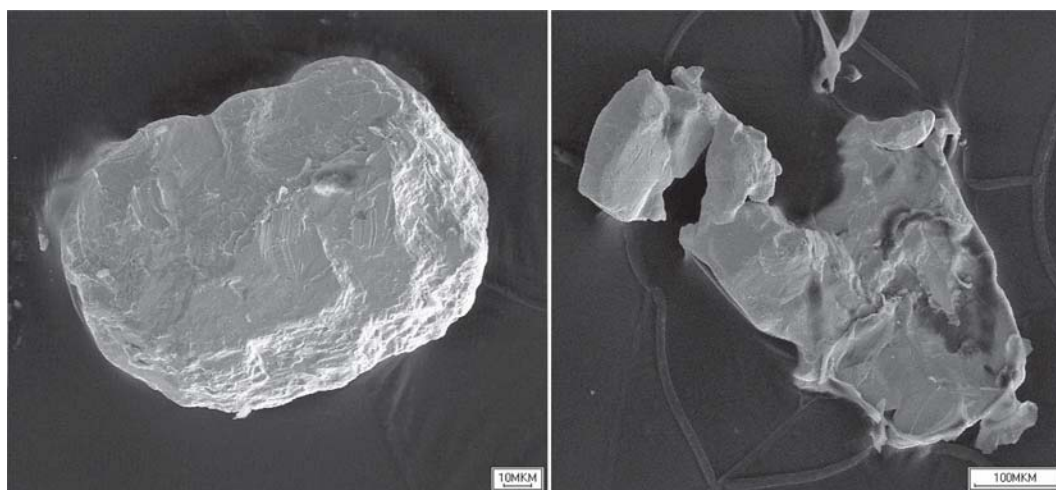


Рис. 1. Золото в кварце. Месторождение Албын. РЭМ

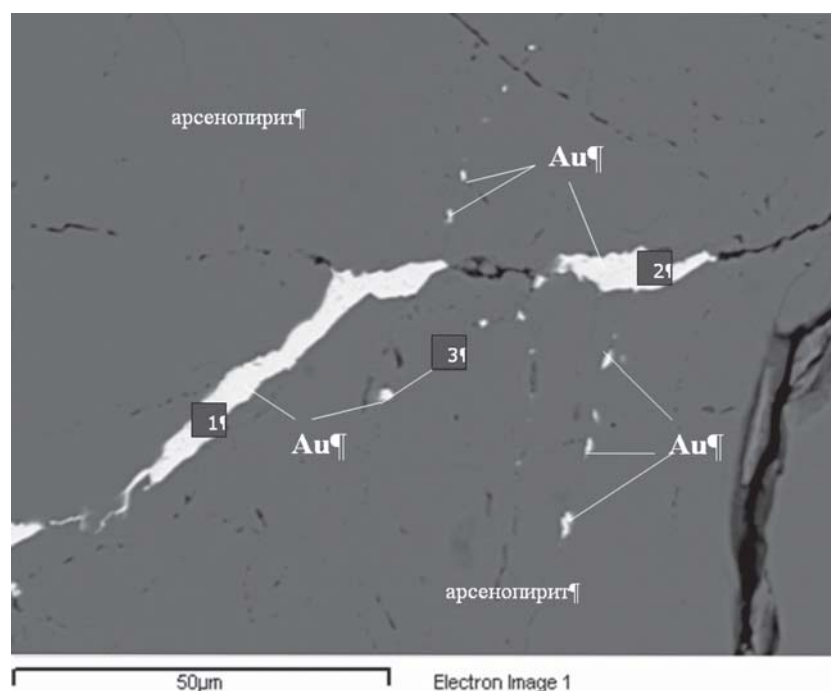


Рис. 3. Тонкие прожилки золота в арсенопирите. Изображение в обратно рассеянных электронах. Месторождение Албын

рите самородное золото присутствует достаточно редко в виде зерен неправильной округлой формы.

Следует отметить, что иногда золото образует тончайшие округлые образования, нередко приобретающие подобия огранки. Реже отмечаются неравномерно распределенные агрегаты самородного золота, сформированные зерна кубической формы, реже округлой и слабо удлиненной, размер которых варьирует в пределах 10—100 нм, тяготеющие к периферийным зонам зерен пирита. Золото на поверхности зерен пирита обычно отличается относительно хорошей степенью раскристаллизации. Очень редко фиксируются тончайшие островковые пленочные образования золота, размеры которых составляют первые десятки нанометров. Пробность золота, в основном, 800, иногда ниже.

В рудах месторождения Албын золото также связано с сульфидами, большей частью, арсенопи-

ритом, встречается оно исключительно в микропрожилках и межзерновом пространстве. Как правило, четких форм выделений золота не наблюдается. Включений золота непосредственно в рудных минералах не отмечается (рис. 3). Очень редко на границе зерен арсенопирита и кварца отмечаются золотины практически пластинчатой формы. В целом золото высокопробное (пробность 920—950). Однако, микрорентгеноспектральным анализом установлено, что иногда зерна золота в краевых частях отличаются более низкой пробностью, чем в центре.

В окисленных рудах золото, как правило, индивидуализируется, укрупняется, приобретает различную сложную форму, неравномерно локализуется в порообразующем комплексе, нередко покрывается тончайшими пленками гидроксидов железа. Пробность его при этом увеличивается.

Пористые кристаллы: технология, структура, диагностика

В. И. Пунегов

Отдел математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; vpunegov@dm.komisc.ru

Поры в кристаллах имеют самые разнообразные формы, размеры их варьируются от нескольких нанометров до десятков микрон, морфология охватывает широкий спектр структурных разнообразий: от совершенных пористых кристаллов до фрактальных образований. Начиная с 1958 года, когда впервые электрохимическим травлением в растворе плавиковой кислоты был получен пористый кремний [1], исследованию пористых структур посвящено огромное число работ (см. обзор [2] и приведенную в нем литературу). Несмотря на существенный прогресс в последние годы в технологии, теории и экспериментальных исследованиях, до сих пор остается много вопросов, касающихся механизма порообразования и физических свойств пористых материалов. В зависимости от размера, поры подразделяются на три категории: микропоры (диаметр < 2 нм), мезопоры (диаметр $2-50$ нм) и макропоры (диаметр > 50 нм). Существуют разные типы пор, которые по направлениям в кристаллической среде делятся на кристаллографические и токовые поры, по морфологическим признакам — на ветвистые, губчатые, сфероидальные и т. д. Формальными структурными характеристиками пористых кристаллов являются размеры пор, расстояния между порами, а также ориентация последних относительно поверхности пористого кристалла. В процессе порообразования следует разделять внешнее зарождение, которое имеет место при наличии литографически структурированного слоя, и собственное зарождение пор, как неотъемлемую часть технологического процесса электрохимического травления.

В настоящее время наиболее распространенной технологией изготовления пористых материалов является электрохимическое травление в режиме анодизации. Кристаллическая пластинка в таких экспериментах является анодом, а катодом, как правило, служит платиновый электрод. Процесс травления обычно проводят в гальваностатическом (то есть, при постоянном токе) или потенциостатическом (при постоянном потенциале электрода) режиме. В процессе анодизации форма пор, их размеры, концентрация (пористость), ориентация пор относительно поверхности образца, анизотропия и т. д. сильно зависят от структурных и химических характеристик материала, концентрации примеси в нем, плотности тока, времени порообразования и состава электролита. Весьма часто (но не всегда) поры отображают определенные кристаллографические направления в ростовом процессе. Кроме того, встречается высокая степень упорядоченности в расположении пор, особенно это характерно для кристаллов InP [3] (рис. 1).

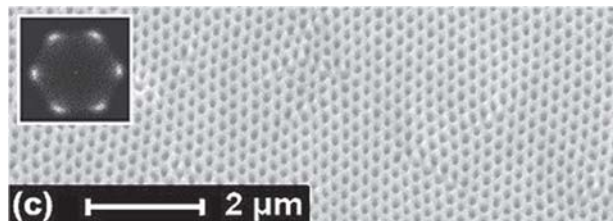


Рис. 1. РЭМ-изображение пор в кристалле InP (вид сверху) [3]

Достижения в технологии порообразования позволяют создавать как пористые пленки, так и многослойные структуры [4], включая пористые сверхрешетки [5].

Основными методами диагностики пористых кристаллов являются сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и дифракция рентгеновских лучей (ДРЛ).

Первый метод, а именно СЭМ — прямой и визуальный, однако требует наличия сколов кристалла вдоль определенных кристаллических направлений и является сугубо локальным, то есть охватывает малую часть объема исследуемого образца. Метод ДРЛ, наоборот, является интегральным, неразрушающим, весьма чувствительным, экспрессным и бесконтактным, однако не прямым и в ряде случаев допускает неоднозначность полученного решения. Тем не менее, оба метода дополняют друг друга и являются основой диагностики пористых кристаллов [6], включая многослойные структуры [7] и модулированные системы [8].

В качестве примера приведем результаты исследования многослойной пористой структуры InP (рис. 2, 3). РЭМ-изображение скола исследуемого образца InP(001) показано на рис. 2. Из рис. 2 следует, что пористая структура состоит из четырех пар бислоев. В нижних слоях хорошо видны как токо-

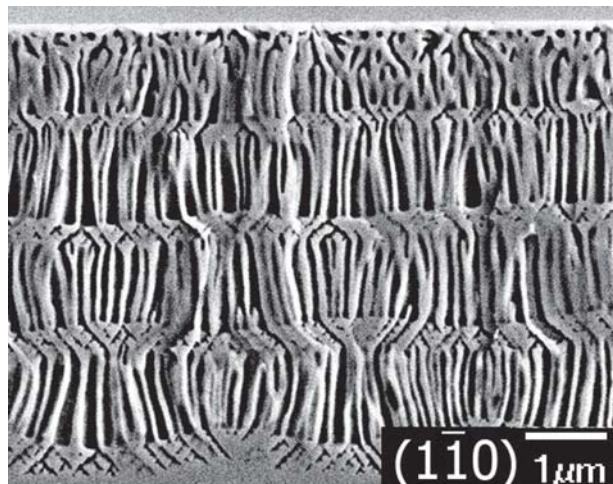


Рис. 2. РЭМ-изображение скола многослойной пористой структуры на подложке InP (001) [7]

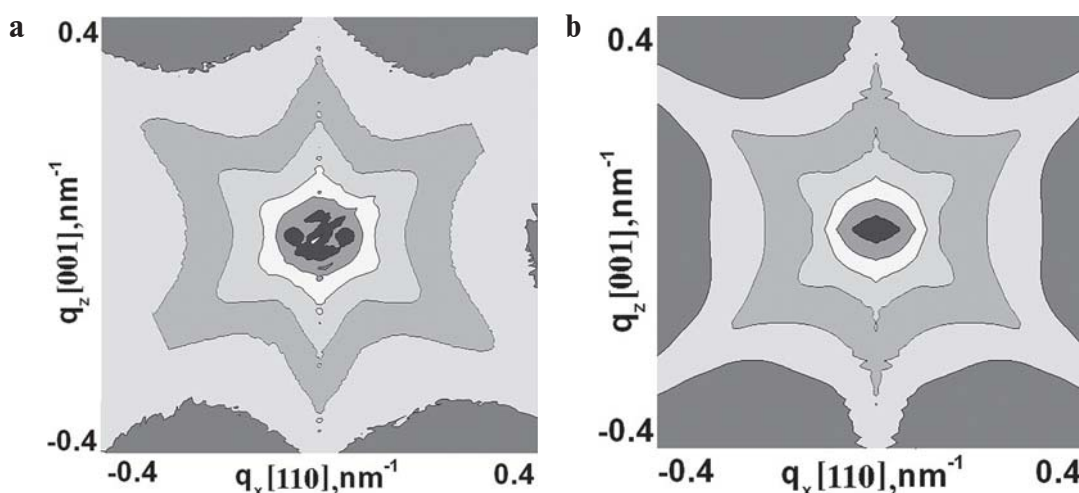


Рис. 3. Двумерные карты распределения интенсивности диффузного рассеяния InP(004) от многослойной пористой структуры, РЭМ-изображение которой показано на рис.2.

а) эксперимент; б) моделирование

вые поры (ТО — поры вдоль направления тока), так и кристаллографические поры (КО — поры, ориентированные вдоль определенных кристаллографических направлений). В верхнем слое наблюдается хаотическое расположение пор различного типа и размера. Толщина слоев с токовыми порами значительно больше толщины слоев с КО порами. Слои с токовыми порами имеют толщину ~ 1 мкм, а с кристаллографическими порами ~ 0.3 мкм. Форма границ между слоями волнообразная с увеличивающейся амплитудой от поверхности образца.

Необходимо отметить, что в верхних подслоях, где происходит процесс нуклеации, поры расположены беспорядочно. Из-за нуклеации верхний подслой имеет отличающуюся морфологию по сравнению с нижними слоями. Отметим, что верхний слой не дает заметный вклад в рассеяние рентгеновского излучения.

Для извлечения количественных данных о параметрах пор и структуре слоев необходимо провести математическую обработку карт распределения интенсивности рассеяния вблизи узла обратной решетки. С этой целью в рамках статистической динамической теории была разработана модель дифракционного рассеяния от многослойных структур. Сравнивая экспериментальные и теоретические данные, методом численного моделирования получена информация о средних размерах пор, их концентрации (пористости материала), пространственной ориентации, ближнего структурного порядка и степени совершенства «скелета» пористой структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-00445-а), программы Президиума РАН 12-П-1-1014, программы фундаментальных исследований УрО РАН 12-У-1-1010 и Программы развития вычислительных, телекоммуникационных и информационных ресурсов УрО РАН (проект РЦП-2012-П2).

Литература

1. Uhler A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Tech. J.* 1956, V. 35, 333—347
2. Föll H., Leisner M., Cojocaru A., Carstensen J. Macroporous Semiconductors // *Materials* 2010, 3, 3006—3076
3. Langa S. Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M., Föll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 278—280
4. Nohavica D., Gladkov P., Zelinka J., Dvořák M., Pirov J. «Micro- and Nanopores Formation in A III B V Semiconductors» // *Proc. of the Conf., NANO. 2004, Brno, Czech Republic*, P. 176—182.
5. Berger M. G., Dieker C., Thonissen M., Vescan L., Luth H., Munder h., Theiâ W., Wernke M., Grosse P. Porosity superlattice: a new class of Si heterostructures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994. V. 27. 1333—1336
6. Punegov V. I., Lomov A. A., Shcherbachev K. D. Characterization of InP porous layer by high-resolution x-ray diffraction // *Physica Status Solidi (a)*, 2007, V. 204, N 8, P. 2620—2625
7. Ломов А. А., Пунегов В. И., Васильев А. Л., Нохавица Д., Гладков П., Карцев А. А., Новиков Д. В. Рентгенодифракционные исследования многослойной пористой структуры InP(001) // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 2. С. 212—220
8. Ломов А. А., Пунегов В. И., Караванский В. А., Васильев А. Л. Рассеяние рентгеновских лучей модулированными структурами пористого кремния // *Кристаллография*. 2012. Т. 57. № 2. С. 232—240.

Форма кристалла. Кристаллофизика криволинейных неравновесных поверхностей

В. И. Ракин

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

Согласно классической кристаллографии, пространственная периодическая упорядоченность идеальной равновесной кристаллической структуры отражается в правильной форме кристалла-полиэдра, для макроскопически плоских граней которого справедлив закон рациональных отношений отрезков (закон Гаюи). Однако кристаллы минералов далеки от совершенства и часто огранены криволинейными поверхностями. Нарушение закона рациональных индексов для них обычно объясняется структурным несовершенством кристалла, или своеобразным распределением элементарных ступеней на гранях, образовавшимся в ходе неравновесного роста или растворения кристалла.

Современные теоретические подходы к росту кристаллов и описанию формы поверхности базируются в основном на молекулярно-кинетических представлениях об элементарных процессах присоединения и отрыва строительных частиц на поверхности кристалла [10]. Термодинамика, как «макроскопическая» наука используется в них обычно для согласования параметров локальной модели с макроременными, измеряемыми в опыте. Анализируя реальную криволинейную поверхность кристалла, некоторые исследователи приходят к выводу, что кинетика поверхностных реакций и неконтролируемое множество случайных факторов в ходе процесса роста или растворения так модифицируют ее форму, что влияние структуры кристалла на форму минимизируется [2]. Рассматривая сильнонеравновесные условия синтеза с таким выводом можно согласиться. Однако, в стационарных и, так называемых, «линейных» неравновесных термодинамических режимах структура отчетливо проявляется в форме кристалла, а максимальное влияние структуры на форму кристалла, безусловно, реализуется при термодинамическом равновесии. Таким образом, известная дискуссия кристаллогенетиков и кристаллографов о влиянии структуры на форму кристалла лежит в области неравновесной термодинамики и на поле термодинамической шкалы неравновесности для системы «кристалл-среда».

Нам представляется, что разрешить этот спор можно, если принять производство энтропии в качестве универсальной количественной шкалы неравновесности термодинамической системы и разработать методы расчета значений удельного производства энтропии в кристаллогенезисе [6]. Известно, что для описания системы в сильнонеравновесных нелинейных термодинамических условиях предложен принцип максимального производства энтропии Г. Циглера [12]. Меньшие отклонения от равновесия,

при которых также существуют нелинейные взаимозависимости, так называемых, термодинамических потоков и термодинамических сил, описываются принципом наименьшего принуждения И. Дъярматти [3]. В линейном случае, когда силы и потоки связаны линейными соотношениями Л. Онсагера, справедлив принцип наименьшего принуждения и его частный случай — принцип минимального производства энтропии И. Пригожина [4]. При таких небольших отклонениях от равновесия открытая термодинамическая система обычно стремится к стационарному режиму с минимальным производством энтропии (минимальным принуждением). Три указанных диапазона выделены условно и неразрывно связаны. Поэтому выбор руководящего принципа и соответствующей феноменологической модели для открытой термодинамической системы сильно зависят от предпочтений исследователя.

Рассмотрим проблему формы кристаллов алмаза уральского-бразильского типа. Выделим три основных неравновесных процесса, в ходе которых поверхность кристалла алмаза претерпевает характерные изменения: растворение (рост), механический износ и травление. Результаты всех этих процессов наблюдались нами на алмазах Якутии Бразилии и Урала.

1. *Растворение.* Недавними экспериментальными исследованиями показано, что округлая форма алмазов уральского-бразильского типа обусловлена растворением при высоких РТ-параметрах в присутствии воды [11]. Природные процессы растворения алмаза вероятнее всего происходят в нижней части литосферы при небольших отклонениях от равновесия. В качестве исходной гипотезы, примем близкие к стационарным условия растворения кристалла.

Нами показано, что в неравновесных условиях взаимодействия кристалла со средой реализуется особая кристаллофизическая характеристика — тензор устойчивости химических связей на поверхности кристалла [5]. Свойства этого динамического тензора проявляются непосредственно в ориентации фундаментальной поверхности кристалла относительно его структурных элементов и в сочетании с точечной группой симметрии определяют форму кристалла в ходе процесса растворения или роста в линейных неравновесных условиях. Фундаментальная поверхность алмаза заключена в трехгранном телесном угле $p/12$, ограниченном пучком векторов $[010]$, $[111]$, $[011]$ его структуры. Определить тип поверхности реального кристалла, ее ориентацию в кристаллографической системе координат и значения относительных компонентов тензора устойчи-

вости оказалось наиболее просто с помощью метода параболической гониометрии. Зеркало параболоида вращения трансформирует систему световых рефлексов от кристалла, располагающегося в фокусе, в гномоническую кристаллографическую проекцию его полярного комплекса (совокупность нормалей к поверхности кристалла) [1].

Для описания процесса растворения (и роста) кристалла нами была предложена феноменологическая макроскопическая модель нормального диффузионного растворения в которой тензор устойчивости химических связей реализуется как полевой тензор второго ранга. Рост кристалла в рамках модели полностью симметричен растворению и может быть описан той же моделью. Тензор выражает связь между заданным вектором — плотностью потока диффузии и индуцированным вектором — плотностью потока растворения (роста) с кристалла. Движущей силой макро-процесса растворения (роста) кристалла в рамках модели является диффузионный перенос вещества в среде кристаллизации, обеспечивающий состояние недосыщения (пересыщения) среды непосредственно на поверхности кристалла. Поверхность кристалла представляет собой, с точностью до флуктуаций, характеристическую поверхность тензора устойчивости — поверхность второго порядка, и описывает анизотропию скорости растворения (роста) поверхности кристалла с учетом формы диффузионного поля в среде кристаллизации. К флуктуациям можно отнести изменения формы поверхности под действием поверхностной диффузии или направленной инфильтрации вещества в среде при наличии градиента давления, не рассматриваемые в рамках модели нормального растворения и приводящие к погрешностям расчетов.

Среди всех возможных поверхностей второго порядка в декартовом трехмерном пространстве уравнением характеристической поверхности можно описать пять типов поверхностей: эллипсоид, однополосный гиперболоид, эллиптический и гиперболический цилиндры, а также пару параллельных плоскостей, и, допуская мнимые числа среди компонентов тензора, добавляется еще шестой тип поверхности — двухполосный гиперболоид. Подчеркнем, что плоская грань кристалла представляется одним из частных случаев поверхностей второго порядка. На алмазе выделяются три типа поверхностей растворения: трехосный эллипсоид, эллиптический цилиндр и пара плоскостей. Наши наблюдения показали, что поверхность кристалла алмаза уральского типа на конечном стационарном режиме растворения описывается одним типом характеристической поверхности — трехосным эллипсоидом [8]. Промежуточные нестационарные режимы растворения демонстрируют комбинацию нескольких типов поверхности, что отражает существование разных тензоров устойчивости в различных секторах фундаментальной области в ходе неравновесного процесса.

Для сравнения, стационарный режим роста алмаза чаще всего описывается тензором устойчивости с характеристической поверхностью, выражаемой парой плоскостей (грани октаэдра). Плоские грани гексаэдра, ромбододекаэдра, гексоктаэдра на формах роста синтетических алмазов свидетельствуют о существовании нескольких режимов роста, реализующихся для разных секторов фундаментальной области кристалла, в частности, на пересечении элементов симметрии кристалла.

Таким образом, округлая поверхность кристалла в линейных, неравновесных, близких к стационарным, условиях роста или растворения феноменологически отражает физическую природу упорядоченной структуры кристалла, также как закон рациональных индексов граней, безусловно, справедлив для совершенных кристаллов в равновесных условиях.

2. Износ кристалла. Термодинамические условия механического износа алмаза охватывают широкий диапазон от полного механического разрушения алмаза (экстремальные отклонения от равновесия), до небольшого полирующего истирания поверхности (слабое неравновесие). Поэтому, для описания износа кристалла могут быть привлечены разные физические модели. С помощью кристаллофизической теории прочности кубического кристалла Я. И. Френкеля нами установлены два особых случая, приводящих к определенным искажениям исходной формы растворения алмаза уральского-бразильского типа и реализующихся при средних и слабых отклонениях от равновесия [7, 9]. Первый случай — квазистатическое сжатие, связан с локальной анизотропией литостатического давления в мантии, когда кристалл проявляет вязкотекучие свойства, а его форма закономерно изменяется. Непосредственным свидетельством существования анизотропии давления в мантийных условиях являются хорошо различимые полосы пластической деформации в кристаллах алмаза, возникающие по тому же механизму квазистатического сжатия, но практически не искажающие световой рефлекс. Второй случай — хаотический случайный износ, реализуется с началом выноса алмаза на дневную поверхность и в ходе экзогенных процессов и модифицирует поверхность алмаза другим способом. Анализ вариантов полирующего хаотического износа природных алмазов показал, что возможно достижение некоторого стационарного режима, при котором алмаз приобретает форму, весьма напоминающую додекаэдроподобную уральского типа.

Можно высказать предположение, что тензор устойчивости химических связей также может быть использован для описания формы полирующего износа при небольших отклонениях от термодинамического равновесия.

3. Травление. Травлением можно называть поверхностную химическую реакцию растворения кристалла в таких термодинамических условиях, когда

его структура метастабильна. Предполагается, что в этих условиях реализуется другая стабильная полиморфная модификация данного вещества, обладающая меньшей внутренней энергией. Таким образом, в условиях травления термодинамическое равновесие между кристаллом и средой принципиально достичь нельзя. Однако, скорость травления можно снизить до нуля и получить видимость термодинамического равновесия. Очевидно, что травление алмаза, как метастабильной структуры должно происходить в приповерхностных условиях Земной коры в термодинамической области стабильности графита. Травление — это поверхностные реакции различного типа (окисление углерода или послойный твердофазный переход алмаз-графит с последующим отщеплением чешуйки графита), приводящие к удалению атомов углерода с поверхности алмаза.

Известно, что химические реакции на поверхности (растворение и травление) происходят в первую очередь по поверхностным дефектам, и травление в этом отношении особенно избирательно. Но в массовом масштабе, феноменологически травление должно напоминать растворение. Поэтому процесс травления можно также описать теорией тензора устойчивости. Нами выделен комплекс признаков травления природного алмаза, согласно которым характеристическими поверхностями травления являются только пары плоскостей.

Согласно теории периодических цепей сильных связей [13, 14] на алмазе можно выделить несколько кристаллографических форм, которые могут являться квазистационарными формами травления. Они располагаются по периметру фундаментальной области: грань октаэдра, 13 разновидностей тригонтриоктаэдра, 5 видов тетрагонтриоктаэдра, и грань ромбододекаэдра, представляющие F- и S-границы алмаза. Наши наблюдения показали, что эти грани действительно проявляются на протравленных кристаллах алмаза. На кристаллографической проекции полярного комплекса алмаза вокруг точек, представляющих указанные 20 форм обычно присутствуют в виде ореола флуктуационные криволинейные поверхности травления. Они образуются в результате поверхностных диффузионных процессов, являются математически поверхностями высокого порядка и демонстрируют свойства группы симметрии алмаза, что позволяет надеяться на возможность дальнейшего развития теории тензора устойчивости. Особенно часто флуктуационные поверхности группируются вокруг рефлекса октаэдра. Можно высказать предположение, что предельной стационарной формой травления идеальной структуры алмаза является F-грань октаэдра, для которой достигается минимум производства энтропии. Согласно нашим наблюдени-

ям на россыпных алмазах совместно с другими поверхностями травления октаэдр присутствует всегда [9].

Таким образом, криволинейные поверхности кристалла появляющиеся в ходе неравновесных квазистационарных процессов растворения, роста, механического износа и травления обусловлены влиянием его структуры. Влияние структуры на форму кристалла обусловлено кристаллофизическим тензором устойчивости химических связей на поверхности кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН № 12-У-5-1026, и гранта Президента НШ-1310.2012.5.

Литература

1. Глазов А. И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 147 с.
2. Гликин А. Э., Глазов А. И. Проблема генетической интерпретации формы кристаллов // ЗВМО, 1979. Вып. 5. С. 536 — 551.
3. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 303 с.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / М.: Мир, 2002, 461 с.
5. Ракин В. И. Криволинейные поверхности растворения как отражение физико-химических свойств структуры кристалла // Кристаллография, 2011. Т. 56, № 2, С. 314—323.
6. Ракин В. И. Производство энтропии растущим кристаллом, как мера неравновесности в кристаллогенезисе/ Электронный журнал «Исследовано в России», 89, 855—861, 2006. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/089.pdf>
7. Ракин В. И. Поверхности механического износа на кристаллах алмаза // Доклады РАН, 2012. Т. 442, № 2. С. 228—232.
8. Ракин В. И. Форма неплюскогранных алмазов // Доклады РАН, 2004. Т. 394, № 6. С. 808—811.
9. Ракин В. И., Петровский В. А., Сухарев А. Е., Мартинс М. С. Морфологическая кристаллография бразильских алмазов/ Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 10. С. 2—8.
10. Современная кристаллография (в 4 томах). Образование кристаллов / Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
11. Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н. Морфология кристаллов алмаза, растворенных в водосодержащих силикатных расплавах // Минералогический журнал, Т. 12, №1. 1990, С. 14—23.
12. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды / М.: Мир, 1966. 136 с.
13. Hartman P., Perdok W.G. On the relation between structure and morphology of crystal. I. / Acta Crystallogr., 1955, V. 8. P. 49—52
14. Hartman P., Perdok W.G. On the relation between structure and morphology of crystal. II. / Acta Crystallogr., 1955, V. 8. P. 525—529.

Типоморфизм пирита и марказита и его значение в решении вопросов истории геологического развития горного Крыма

К. М. Седаева¹, С. А. Светов², Т. П. Майорова^{3,4}, К. С. Устюгова⁴

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; sedaeva-mgu@mail.ru

² ИГ Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; ssvetov@krc.karelia.ru

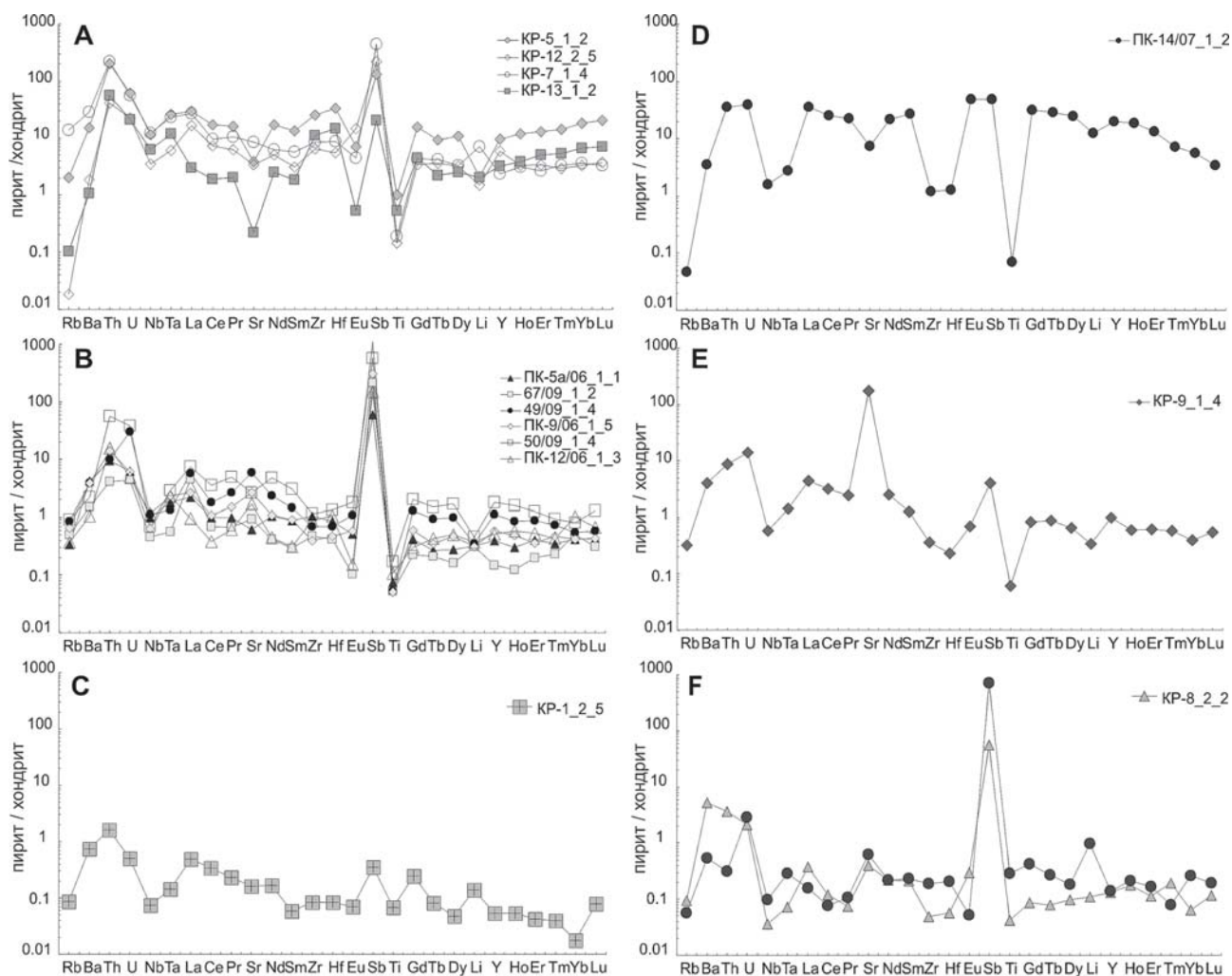
^{3,4} ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; mayorova@geo.komisc.ru

⁴ СыктГУ, Сыктывкар; zelenika@list.ru

Дисульфиды железа часто встречаются в различных по составу, строению и возрасту осадочных и магматических комплексах мезо–кайнозой Горного Крыма. Нами изучена коллекция конкреций и кристаллов дисульфида железа из Центрального и отчасти Восточного секторов Горного Крыма, характеризующая породы *осадочного комплекса (ОК)*: 1) песчаники и аргиллиты таврической серии (T_3-J_1tv); 2) аргиллиты верхнего триаса (T_3); 3) известняки верхней юры (J_3t); 4) глинистые известняки берриасского яруса (K_1b); 5) песчаники готеривского яруса (K_1g); 6) из контакта известняков барремского яруса (K_1br) с глинами аптского яруса нижнего мела (K_1a); 7) глинистые известняки сеноманского яруса верхнего мела (K_2cm); 8) известняки танетского яруса палеоцена (E_1^3t); 9) нуммулитовые известняки лютетского яруса эоцена (E_2^2l); и *магматического комплекса (МК)* средней юры (J_2bj): 1) эффузивные образования — кальцит-сульфидные (Петропавловский карьер) и кварц-карбонатные (карьер Лозовое) гидротермальные жилы, пронизывающих породы туфолаваовой толщи; 2) интрузивные образования — плагиограниты (г. Кабель) и габбро-диориты (г. Аюдаг) Южного берега Крыма (ЮБК). По данным рентгеноструктурных исследований изученные образования дисульфида железа представлены пиритом и лишь в одном случае на дифрактограммах присутствуют линии марказита. Повсеместное распространение пирита, и крайне редкая встречаемость марказита объясняется термодинамической неустойчивостью последнего, возникающего на раннедиагенетической стадии литогенеза или на начальном этапе минералообразования в гидротермальных системах эндогенных комплексов и вмещающих их пород, и со временем и при термодинамическом воздействии преобразованного в пирит.

По результатам прецизионного исследования пирита на LA-ICP-MS — квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2 фирмы Terhmo scientific с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave research) была сформирована база данных, включающая около 200 анализов его состава, выполненных для 48 элементов. В дисульфидах железа ОК и МК выявлены: *рудогенные* (Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Mo, Sn, W, Au, Ag, As, Sb), *редкие и рассеянные* (Li, Be, Sc, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, In, Ta, Th, U), *весь ряд редкоземельных элементов*, а также Mg, K, Mn, V, Ti, Ba. Суммарное содержание элементов-примесей значительно варьирует от 0.001 до 5000 ppm (от $1 \cdot 10^{-7}$ до 0.5 вес. %). Мини-

мальные концентрации элементов-примесей характерны для Be, Ag, In, REE (Tb, Ho, Tm, Lu), Ta, W, Au, U. Их содержание изменяется от 0.001 до 0.8 ppm (от $1 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ вес. %), а максимальные для K, Mg, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb до 1200 ppm (от 0.0003 до 0.12 вес. %). Характерным является повышенное содержание сурьмы (по сравнению с хондритом) достигая максимальных концентраций на уровне 90 ppm. Несмотря на близость элементного состава дисульфидов железа ОК и МК, выявлены значительные различия в их концентрациях, что позволяет выделить основные геохимические маркеры генетического происхождения минерала. При анализе распределения элементов-примесей на спайдерграммах выделяются три основные геохимические группы: **А, В и С**. Первые две группы — это пириты Центрального сектора, а третья — пириты Восточного сектора Горного Крыма. **Группа А**. Пирит МК характеризуется повышенным уровнем содержания редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (5—10 хондритовых уровней), и наличием характеристических минимумов и максимумов — обогащение Ba, Th, Sb, REE и обеднение Ti, Eu, Sr, Nb, Rb (см. рисунок). К этой группе относятся пириты из *габбро-диоритов (г. Аюдаг)*, *плагиогранитов (г. Кабель)*, *кластолитов дайки габбро-долеритов (в меланже таврического флиша в районе Симферопольского водохранилища)*. Им присущи одинаковый видовой состав элементов-примесей и близкие значения их содержания, что косвенно указывает на существование единого магматического очага в пределах Центрального сектора Горного Крыма. Исключение составляет пирит из *песчаников K_1g (с. Верхоречье, Бахчисарайский район)*. **Группа В**. Пирит ОК отличается более низким средним содержанием редких и редкоземельных элементов относительно хондрита (1—6 хондритовых уровней), незначительным (по сравнению с хондритом) обогащением Th, U, Sb, обеднением Ti. Большинство редких и редкоземельных элементов имеют концентрации приближенные к хондритовым (см. рис.). К данной группе относятся пириты карбонатных пород от J_3t до E_2^2l . **Группа С**. — Пирит глинистых известняков K_1b (*окрестности г. Феодосии*) характеризуется минимальным содержанием элементов-примесей на уровне ниже хондритового (1—0.1) при незначительном обогащении Ba, Th, Sb, Gd, Li, Lu и обеднении Nb, Rb, Yb (см. рисунок). Пониженное содержание элементов-примесей пирита связано с сопряженностью при его образо-



Спайдерграммы пиритов различных геохимических типов:
А — «магматического», В, С — «осадочного», D — «смешанного».

вании с нижележащими осадочными отложениями и эффузивными образованиями киммерийского комплекса складчато—покровного строения Восточного сектора в отличие от пиритов ОК и МК Центрального сектора Горно-Крымской структурной зоны, сформированных в «...Лозовской зоне смятия, локально распространенной на севере...» [2].

Кроме выделенных групп, выявлены два переходных геохимических типа с несколько иным составом и содержанием рудогенных и редкоземельных элементов—примесей относительно хондрита. Один характерен для пирита с микровключениями марказита из карбонатных прожилков в ороговикованных породах T_3 – J_1 tv экзоконтактной зоны плагиогранитов г. Кабель, а другой — для марказита кварц-карбонатных жил в туфолоавовых кластолитах карьеров Ново-Петропавловский и Лозовое (около г. Симферополя). Их формирование и соответственно геохимическая специализация сопряжены в пространстве с теми заново возникшими гидротермальными системами, связанными с проявлением, в первом случае, позднебайосского (J_2b_2) эффузивного магматизма на завершающем этапе киммерийской фазы тектогенеза, а во втором — с развитием альпийских дислокаций на неотектоническом этапе [2]. Об

этом косвенно свидетельствуют структурное состояние и минеральный состав дисульфидов железа [3].

Прецизионные исследования дисульфидов железа Центрального сектора Лозовской зоны смятия Горного Крыма показали, что: 1) пирит ОК широкого возрастного диапазона (от K_2g до E_2^{21}) характеризуется одним и тем же видовым составом элементов—примесей и близкими значениями их содержания; 2) пирит ОК наследует геохимические черты пирита МК. Геохимическая однородность их состава указывает на то, что: а) источником элементов—примесей пирита разновозрастных ОК являлись одни и те же магматические образования и б) формирование пирита ОК сопряжено в пространстве с комплексами эндогенной природы в результате «сбрасывания» элементов [1] на отдельных этапах геологической истории региона. Это могло происходить на завершающем этапе киммерийской и в альпийскую фазы тектогенеза, в связи с формированием сначала Горно—Крымского структурного комплекса складчато—покровного строения, позднее «...неотектонически переработанного с развитием альпийских дислокаций...» [2, с. 29].

Таким образом, образование пирита, пирита с микровключениями марказита (или незавершенным

фазовым переходом марказит-пирит) в пространстве и во времени было сопряжено с отдельными этапами геологической истории формирования структуры Горного Крыма, с геодинамической его эволюцией, о чем косвенно свидетельствует элементный состав примесей дисульфидов железа и его изменение на площади и в разрезе. Различное структурное состояние и геохимическая специализация дисульфидов железа из разных (*по возрасту, строению и генезису*) породных комплексов Центрального и Восточного секторов хорошо согласуется с историей становления структуры Горного Крыма, сформированной в основном в киммерийскую тектоническую эпоху и переработанной на альпийском этапе.

Литература

1. Алексеенко В. А. Минералого-геохимические особенности и изменения геохимических систем со сверхкларковыми содержаниями металлов // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития). М.: РИЦ ВИМСа, 2002. С. 5—6.
2. Милев В. С., Барабошкин Е. Ю., Розанов С. Б., Рогов М. А. Киммерийская и альпийская тектоника Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2006. Т. 81. Вып. 3. С. 22—33.
3. Седаева К. М., Майорова Т. П., Устюгова К. С. Пирит осадочных комплексов Горного Крыма // Збірник матеріалів міжнародної наукової конференції «Соучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій». Київ. Україна. 2010. С. 68—70.

Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 1)

Е. В. Середина, Е. Е. Середина

sereda@norcom.ru

В практики геологических работ важно понимание геологом последовательности изменений между формами геологических тел. В настоящем исследовании рассматриваются формы мономинеральных геологических тел, образующиеся между зерном и кристаллом в линейном прогрессивно ряду: зерно > агрегат зерен > протосферолит > сферолит > агрегат протокристаллов > сферокристалл > агрегат кристаллов > кристалл. Определения и условные обозначения членов ряда приведены ниже.

Преобразования происходят ступенчато с наглядной демонстрацией перехода количества в качество. Если слова в ряду зерно > кристалл заменить соответственно на слова индивид (И) или агрегат (А), там, где они подходят, то переход количества в качество проявится наглядно: И > А > И > И > А > И > А > И. Ни один член ряда не может появиться, пока не образуется предыдущий член ряда. Так, протосферолит не может появиться, пока не образуется агрегат зерен. Сферокристалл невоз-

можен без образования агрегата протокристаллов. Агрегат кристаллов может вырасти только на матрице сферокристалла. Кристалл 2 может появиться только среди агрегата кристаллов 1. Под кристаллом 2 понимается образование значительно большего размера, чем отдельный кристалл в агрегате кристаллов 1.

Зерно (рис. 1) эволюционирует до агрегата зерен (рис. 2), образующихся сближенной группой. Взаимоотношения между зёрнами отсутствуют.

В протосферолите между всеми или некоторыми зёрнами отмечаются взаимные дорастания и реликты цемента (рис. 3). Протосферолит сидерита содержит реликты песчаника (рис. 9).

В сферолите наблюдается дорастание каждого зерна в сторону соседнего зерна с образованием сложных форм, цемент уже полностью замещен (рис. 4). Равномерная попеременная многократная кристаллизация (графика) формирует между зёрнами структуру взаимных границ (рис. 4-1).

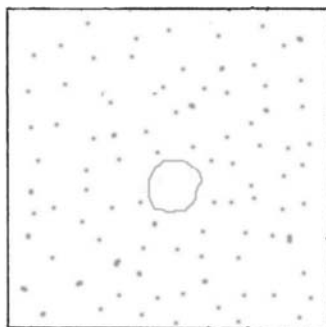


Рис. 1

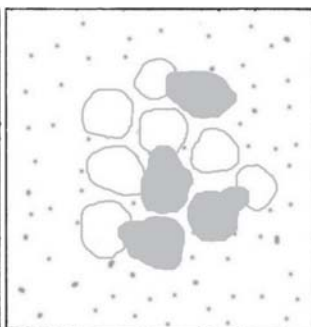


Рис. 2

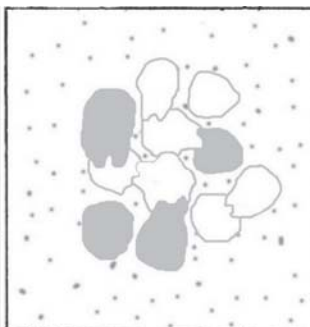


Рис. 3

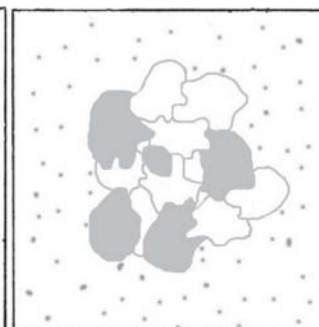


Рис. 4

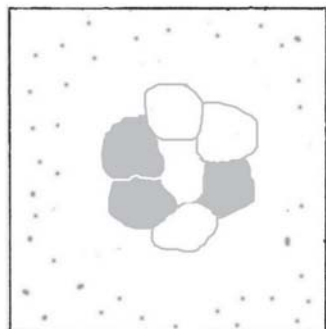


Рис. 4-1

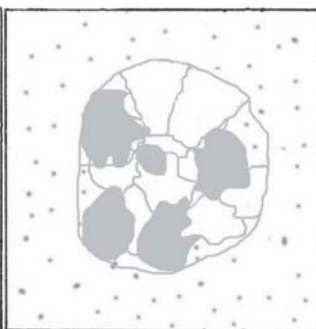


Рис. 5

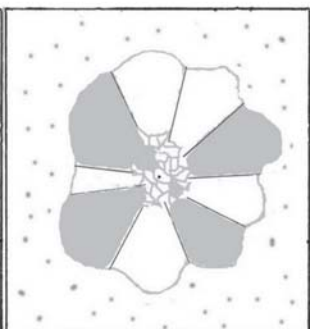


Рис. 5-1

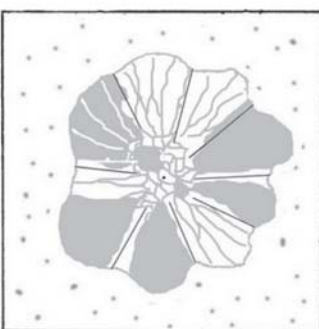


Рис. 5-2

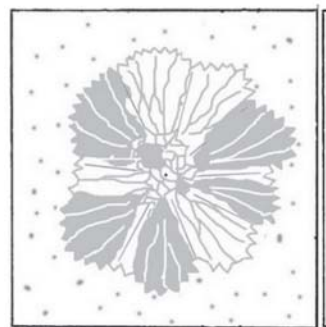


Рис. 6

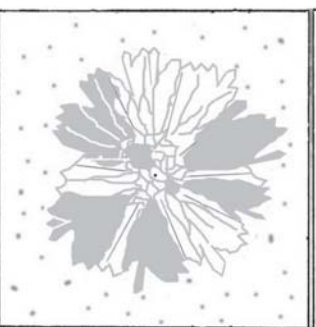


Рис. 7

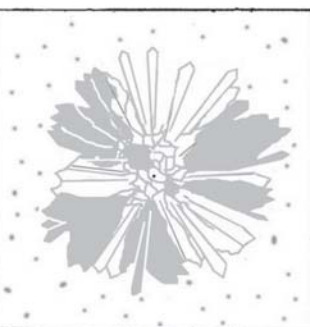


Рис. 7-1

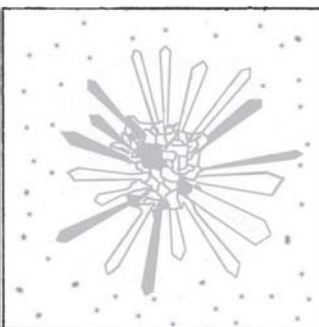


Рис. 7-2

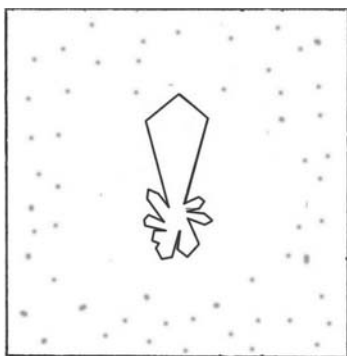


Рис. 8

Внутри сферолита развиваются прогрессивные трещины деления, формирующие радиально-лучистый агрегат протокристаллов (рис. 5, 5-1, 5-2). Трещины начинаются с периметра тела. Прогрессивные трещины деления формируются в краевых частях сферолита пирита (рис. 10).

В дальнейшем сферолит с поверхности на окончаниях протокристаллов покрывается элементами граней кристаллов. Затем на них образуются щетки головок кристаллов, и вырастает сферокристалл (рис. 6). На сферолитовой поверхности, осложненной агрегатом протокристаллов, пирит формирует головки кристаллов до сферокристалла. Агрегат эрионита проявляет две переходные формы — агрегата протокристаллов и сферокристалла, рис. 11.

С обнажением пояса призм сферокристалл переходит в агрегат кристаллов (рис. 7, 7-1, 7-2). Поверхность трещины покрыта агрегатами кристаллов, образованными по сферокристаллу гипса (рис. 12). Агрегат кристаллов гипса вырос на сложном сферолите срастания гипса, малахита и азурита (рис. 13). Агрегаты кристаллов кальцита образовались по сферокристалльному «веточкам» кальцита (рис. 14) типа геликтитов и кристалликтитов хайдарканского арагонита.

В завершении онтогенеза из агрегата кристаллов 1 образуется один крупный кристалл — порфировый кристалл 2 (рис. 8). По агрегату мелких кристаллов 1 образуются единичные крупные порфировые кристаллы кальцита 2 (рис. 14), плагиоклаза (рис. 15). На рис. 16 агрегат сферокристаллов флюорита замещен зернистым флюоритом. С поверхности сферокристалла уничтожены головки кристаллов. По сферокристаллу образуется сферолит II или псевдо-сферолит, но это уже нелинейная кристаллизация.

Определения:

Зерно — геологическое тело мономинерального состава, однородного строения, единой оптической ориентировки, обычно изометричной формы. Образуется слипанием атомов и молекул в гидротермальном растворе (в широком смысле). Является элементарной единицей зернистости [1] и начальным состоянием всех геологических тел.

Агрегат зерен — геологическое тело, сложенное скоплением последовательно образовавшихся зерен с наложениями более поздних зерен на ранние зерна, обычно близкого размера, единой > разной оптической ориентировкой, не имеющих график (попеременных многократных кристаллизаций) друг с другом. Содержит реликты вмещающей породы. Текстура массивная, иногда с элементами концентрически-зональной. Начинается агрегат зерен двумя не соприкасающимися зернами одинаковой оптической ориентировки. Заканчивается группами зерен разной оптической ориентировки.

Протосферолит — геологическое тело мономинерального состава изометричной формы, сложенное одной или множеством групп сближенных зерен различной оптической ориентировки с графическими отношениями между частью или всеми зернами. Содержит реликты вмещающей породы. Яв-

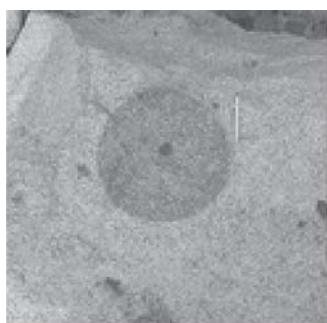


Рис. 9



Рис. 10



Рис. 11

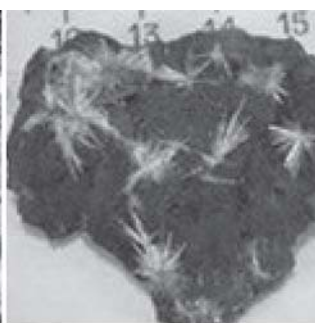


Рис. 12



Рис. 13



Рис. 14

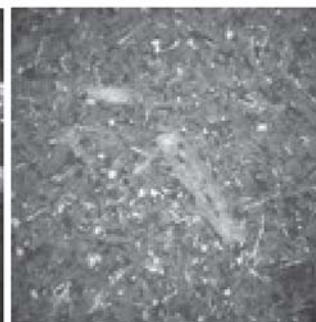


Рис. 14

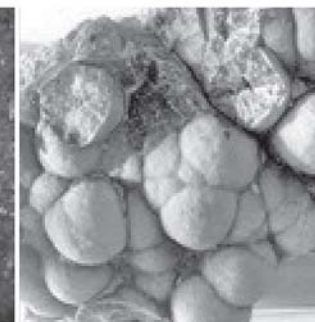


Рис. 16

ляется начальным состоянием сферолита. Протосферолит — сферолит с графикой между зернами и реликтами вмещающей породы. Текстура массивная и концентрически-зональная. Начинается протосферолит единичными графиками между зернами. Заканчивается протосферолит многочисленными графиками между зернами с почти полным уничтожением цемента.

Сферолит — геологическое тело мономинерального состава, изометричной формы, сложенное множеством групп зерен различной оптической ориентировки, находящихся в графических отношениях. Не содержит реликтов вмещающей породы. Текстура массивная и концентрически-зональная. Начинается сферолит многочисленными графиками между зернами. Заканчивается — состоянием зерен в виде структуры взаимных границ.

Агрегат протокристаллов — геологическое тело мономинерального состава, изометричной формы, сложенное агрегатом зерен более или менее ориентированных от центра к периферии по прогрессивным трещинам деления радиально-лучистой текстуры. Необходимый и достаточный признак агрегата протокристаллов — появление прогрессивных трещин деления. Агрегат протокристаллов — сферолит с прогрессивными трещинами деления радиально-лучистой и шестоватой (параллельной) текстуры. Начинается протосферолит появлением элементов прогрессивных трещин деления. Заканчивается ясно выраженной радиально-лучистой текстурой, сформированной прогрессивными трещинами деления. На стадии агрегата протокристаллов его внутреннее строение будет представлять совокупность зерен исходной оптической ориентировки, вытянутых по направлению трещин деления (протокристалла).

Сферокристалл — геологическое тело мономинерального состава, изометричной формы, сложенное агрегатами зерен, вытянутых параллельно прогрессивным трещинам деления. На поверхности сферокристалла наблюдаются элементы граней или цельные головки кристаллов. Текстура радиально-

лучистая с реликтами массивной (в центральной части сферокристалла) и концентрически-зональной текстуры (ближе к периферии сферокристалла). Сферокристалл начинается образованием элементов граней головок кристаллов, заканчивается полным покрытием поверхности тела головками кристаллов.

Агрегат кристаллов — геологическое тело мономинерального состава, сложенное радиально-лучистым агрегатом кристаллов, образованным по матрице сферокристалла. Текстура радиально-лучистая. Началом агрегата кристаллов является появление граней пояса призм около головок кристаллов. Завершение агрегата кристаллов выражается почти полным обнажением на каждом кристалле пояса призм.

Кристалл — геологическое тело мономинерального состава с закономерным внутренним строением и кристаллографической огранкой. В ряду зерно > кристалл, кристалл начинается образованием единичного относительно крупного кристалла среди агрегата более мелких кристаллов. Заканчивается — одним крупным кристаллом с реликтами мелких кристаллов.

Условные обозначения:

> — символ, обозначающий больший геологический возраст формы минерала/минералов, расположенных слева от символа, чем геологический возраст формы минерала/минералов, расположенного справа от него; ⚡ — графика (попеременная многократная кристаллизация) между двумя минералами (формами).

Таким образом, впервые создан линейный прогрессивный ряд форм минерала от зерна до кристалла: зерно > агрегат зерен > протосферолит > сферолит > агрегат протокристаллов > сферокристалл > агрегат кристаллов > кристалл, через последовательные циклы преобразования индивид ⚡ агрегат. Ряд предназначен для онтогенической интерпретации геологических тел.

Литература

1. Геологический словарь. 2010. Т. 1. 430 с.

Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 2)

Е. В. Середа, Е. Е. Середа

sereda@norcom.ru

В практики геологических работ важно понимание геологом последовательности изменений между формами геологических тел. В настоящем исследовании рассматриваются формы мономинеральных геологических тел, образующиеся между зерном и кристаллом в прогрессивном редуцированном, линейном регрессивном, регрессивном редуцированном рядах.

2. *Редуцированный прогрессивный ряд зерно > кристалл*: зерно, агрегат зерен, протосферолит, сферолит, агрегат протоков-лов, сферокристалл, агрегат кристаллов 1, кристалл 2.

— зерно (агрегат зерен) > кристалл. Рис. 1 — преобразование зерна кварца в кристалл постепенным разрастанием граней, [1]. Рис. 2 — прямое образование метакристалла ильменита по агрегату зерен амфибол ! ильменитовой графики. Рис. 3 — образование метакристалла кварца на агрегате зерен.

— сферолит > сферокристалл. Рис. 4 — сферолит гётита на отдельных участках обрастает сферокристаллами гётита позднего зарождения.

3. *Линейный регрессивный ряд кристалл > зерно*: кристалл 2 > агрегат кристаллов 1 > сферокристалл > агрегат протоков-лов > сферолит > протосферолит > агрегат зерен > зерно.

— кристалл > агрегат кристаллов. Обрастание (замещение) крупных кристаллов мелкими является регрессивным процессом.

— рис. 5 — агрегат крупных кристаллов аргентита обрастает редкими мелкими кристаллами.

— рис. 6 — пинакоид кристалла 2 корунда обрастает агрегатом мелких кристаллов 1 в один слой. Кристаллы 1 образуются на грани, разделенной удч в виде агрегата кристаллов. Рис. 7 — пинакоид кристалла 2 молибденита дорастает агрегатом мелких кристаллов 1. Рис. 8 — пинакоиды кристаллов 2 марганита дорастают агрегатом мелких кристаллов 1. Рис. 9 — кристалл 2 аметиста обрастает на всех гранях в один слой агрегатом мелких кристаллов 1.

— агрегат кристаллов > сферокристалл. Рис. 10 — агрегат кристаллов кальцита 1 обрастает

крупный кристалл кальцита 2 со всех сторон в несколько слоев, рудник Октябрьский, Норильск. Рис. 11 — агрегат кристаллов андрадита 1 обрастает со всех сторон в несколько слоев до сферолита крупный кристалл андрадита 2. Рис. 12 — агрегат кристаллов шерла преобразуется в сферокристалл (начальная стадия).

— агрегат протокристаллов > сферолит. Рис. 13 — агрегат протокристаллов в карбонатном сферолите дорастает сферолитом концентрически-зональной текстуры. Агрегат протокристаллов обрастает сферолитом. Рис. 14 — карбонатный сферолит-септария с элементами агрегата протокристаллов дорастает концентрически-зональным сферолитом.

4. *Редуцированный регрессивный ряд кристалл > зерно*: кристалл, агрегат кристаллов, сферокристалл, агрегат протоков-лов, сферолит, протосферолит, агрегат зерен, зерно.

— кристалл > зерно. Кристалл утрачивает гранный комплекс постепенным выполаживанием граней и преобразуется в зерно: Кристаллы галенита (рис. 15) и алмаза (рис. 16) утрачивают гранный комплекс до состояния зерна. Рис. 1 (справа налево), [1].

— сферокристалл > сферолит. Сферокристаллы натролита (рис. 17), томсонита (рис. 18), флюорита (рис. 16 [2]) преобразуются ущемлением головок кристаллов до агрегата зерен на поверхности сферолита (апосферокристалла).

Условные обозначения:

> — символ, обозначающий больший геологический возраст формы минерала/минералов, расположенных слева от символа, чем геологический возраст формы минерала/минералов, расположенного справа от него;

↕ — графика (попеременная многократная кристаллизация) между двумя минералами (формами);

...минерал — многоточие перед минералом рпкм означает, что данная группа минералов является продолжением ряда минералов, не сохранившихся в наблюдаемой ассоциации;

з (после знака «>») — замещение;

Надписи к рисункам 1—18. Основные пояснения в тексте: 1 — зерно > кристалл. 2 — агрегат зерен > кристалл, размером 2 мм, талнахитовая руда, рудник «Комсомольский», Норильск, Россия. 3 — агрегат зерен > кристалл, Бразилия. 4 — сферолит > сферокристалл. 5 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, Герсдорф, Германия. 6 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, Мадагаскар. 7 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, Селимица, Болгария. 8 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, Тюрингия, Германия. 9 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, Претория, ЮАР. 10 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1, рудник Октябрьский, Норильск, Россия. 11 — кристалл 2 > агрегат кристаллов 1. 12 — агрегат кристаллов > сферолит, Минас-Жерайс, Бразилия. 13 — агрегат протокристаллов > сферолит. 14 — агрегат протокристаллов > сферолит, Хунань, Китай. 15 — кристалл > зерно, Берёзовск, Урал, Россия. 16 — кристалл > зерно, Бразилия. Рис 1 — кристалл > зерно. Слева направо. 17 — сферокристалл > сферолит, Фарерские о-ва, Дания. 18 — сферокристалл > сферолит, Махараштра, Индия.

Рисунки (фотографии): 1 — Д. П. Григорьев [1]; 3—9, 11—14, 16—18 — А. А. Евсеев на образцах музея А. Е. Ферсмана. 2, 10, 15 — Е. В. Середа

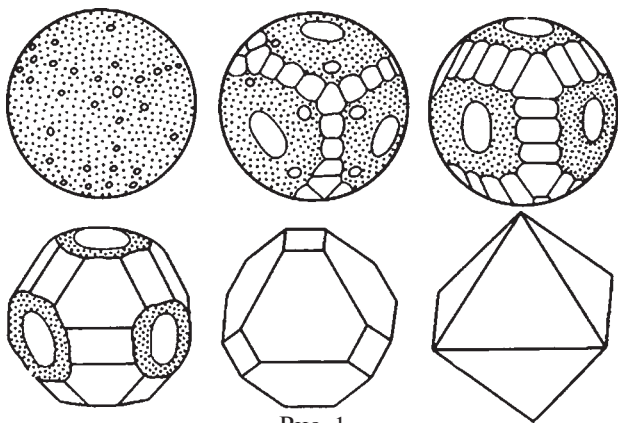


Рис. 1

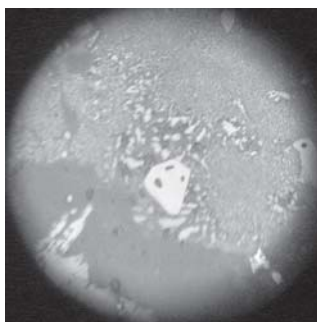


Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4



Рис. 5



Рис. 6



Рис. 7



Рис. 8



Рис. 9



Рис. 10

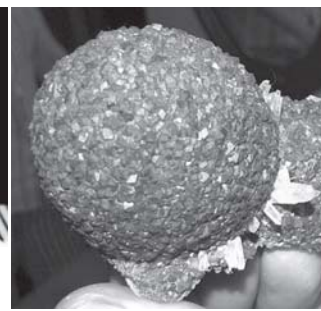


Рис. 11

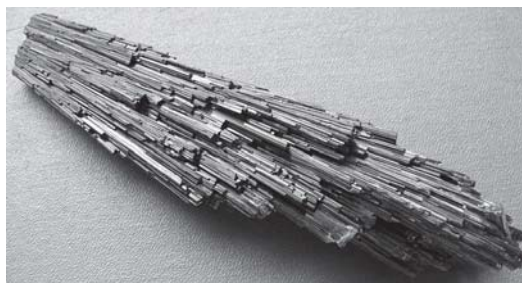


Рис. 12



Рис. 13



Рис. 14

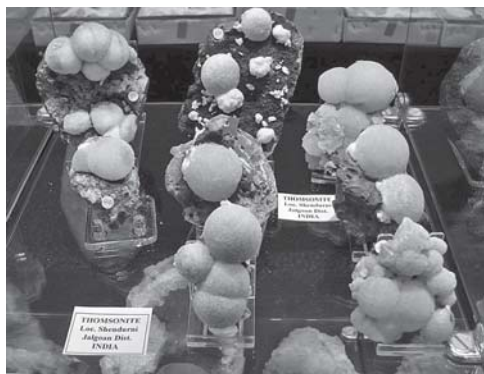


Рис. 15



Рис. 16



Рис. 17

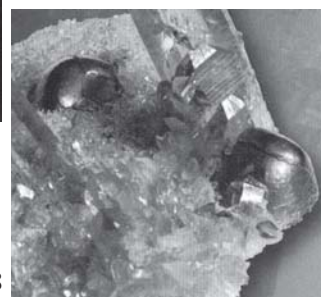


Рис. 18

з (после названия минерала) — зернистый;
минерал Φ — многократные взаимоотношения
между индивидами минерала в его онтогенезе;

з Φ д — графика зарождение Φ дорастание. По-
переменное зарождение одного минерала на фоне
дорастания другого минерала;

по (после знака «>») — последовательное обра-
зование;

рпмк — ряд последовательной многократной
кристаллизации (пкм).

удч — уничтожение делением на части (трещи-
нообразование). Процесс удч происходит, когда гео-
логическое тело попадает в неблагоприятные усло-

вия, например, термодинамические. Оно не может
сохранять свои размеры в этих условиях, и вынуж-
дено приспосабливаться — трескаться (уничтожать-
ся делением на части).

(кристалл, агрегат кристаллов...) Φ — знак « Φ »,
поставленный после множества в скобках означает
комбинаторические (каждый с каждым) отношения
между членами множества.

Литература

1. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минера-
лов. М. Наука. 1975 г.

2. Середа Е.В., Середа Е.Е. Онтогенез форм геоло-
гических тел в ряду зерно > кристалл (в печати).

Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 3)

Е. В. Середа, Е. Е. Середа

sereda@norcom.ru

В практики геологических работ важно понимание геологом последовательности изменений между формами геологических тел. В настоящем исследовании рассматриваются формы мономинеральных геологических тел, образующиеся между зерном и кристаллом в нелинейном ряду.

5. *Нелинейный (регрессивно & прогрессивный) ряд зерно & кристалл*: (кристалл, агрегат кристаллов, сферокристалл, агрегат протоков, сферолит, протосферолит, агрегат зерен, зерно) &.

В нелинейном ряду рассматриваются образцы с нелинейными преобразованиями между формами линейного ряда, проявленные разнонаправленными взаимоотношениями, в том числе графикой.

Преобразование кристалла в сферолит/агрегат кристалльных пластинчатых сферолитов реализуется образованием агрегата разноориентированных пластинчатых кристаллов в графике со сферолитом: ... кристалл > агрегат кристаллов & сферолит = сферолит кристалльный пластинчатый: рис. 1, 2 — преобразование кристалла гипса в сферолит кристалльный пластинчатый.

Преобразование кристалла в сферолит кристалльный длиннопризматический реализуется концевыми «расщеплениями» с одной (рис. 3 — кальцит) или обеих сторон кристалла (рис. 4 — авгит), формирующих в завершении субсферолитовое образование: кристалл > ппр агрегат кристаллов & сферолит = сферолит кристалльный игольчатый.

Агрегат кристаллов, образующий графику со сферолитом реализуется компромиссной формой: сферокристалл > ... > ппр агр. кристаллов & сферолит: рис. 5 — калиевая селитра, рис. 6 — гипс, рис. 7 — масканьит;

Дорастание кристалла 2 андрадита графикой мелких кристаллов I и сферолитов с последующим дорастанием кристалла 2: Андрадит: ... кристалл 2 > ппр агрегат кристаллов I & сферолит > кристалл 2 д, рис. 8.

Преобразование кристалла в режиме кристалл & сферолитовой графики реализуется компромисс-

ной формой тела: кристалл & сферолит: рис. 9, 10, 11, 12 — все кальцит.

Преобразование карбонатного (?) сферолита массивной текстуры агрегатом протокристаллов, удч и графикой удч с дорастанием сферолита по периметру: ... сферолит > агрегат протокристаллов > удч > (удч & сфл д), рис. 13.

Преобразование кристалла кварца уничтожением делением на части до обломков зерна с последующей графикой дорастание & дорастание между частями деления (обломками) до сферолитоподобного и жилovidного агрегатов: кристалл > удч > агрегат зерен > зерна (д & д) = сферолитоподобные тела, рис. 14.

Преобразование сферолита массивной текстуры агрегатом протокристаллов. Затем на сферолите начинается графика замещения & дорастания. Замещение сферолита осуществляется кальцитом по направлениям протокристаллов, а дорастание аргилизитом (?) глинистым (?) по периметру сферолита. Весьма вероятна графика септария & секрция: ... аргилизит? гл? > агрегат протокристаллов > з! [кальцит (?) по протокристаллам & аргилизит? (по периметру)], рис. 15.

Выводы

Онтогенез минерального тела любого состава, формы и размера может быть интерпретирован через совокупность преобразований в линейном, редуцированном и нелинейном рядах. Например, рис. 16. ... Кварц & (з & д) > з Галенит > з Шеелит > з Пирит! (з & з) > по, з! Кварц дорастание.

Условные обозначения:

> — символ, обозначающий больший геологический возраст формы минерала/минералов, расположенных слева от символа, чем геологический возраст формы минерала/минералов, расположенного справа от него;

& — графика (попеременная многократная кристаллизация) между двумя минералами (формами);

... минерал — многоточие перед минералом рядом последовательно кристаллизующихся минералов означает, что данная группа минералов является про-

Надписи к рисункам 1—16 (см. след страницу). Основные пояснения в тексте: 1, 2 — кристалл > агрегат кристаллов & сферолит. 3, 4 — одно из состояний преобразования кристалла в сферокристалл, Дальнегорск, Приморье, Россия. 5—7 — компромиссное состояние преобразования агрегата кристаллов и (&) сферолита, Крым, Украина (5), Аризона, США (6), Рават, Таджикистан (7). 8 — кристалл 2 > ппр агрегат кристаллов 1 & сферолит > кристалл 2 дорастание, Каес (регион) Мали. 9, 10, 11, 12 — кристалл & сферолитовая графика, полость в базальте T1iv, Кайерканский угольный разрез-2, Норильск, Россия (9), XianghuapuM_Nunap, (10), Кулюмбэ р., Норильский район, Россия (11), Алыш м-ние, Ю. Киргизия (12). 13 — сферолит > агрегат протокристаллов > удч > (удч & сферолит д), Китай (?). 14 — кристалл > удч = агрегат зерен > зерна (д & д) = сферолитоподобные тела, Торговское м-ние, Пол. Урал, Россия. 15 — аргилизит? глинистый (?) > агрегат протокристаллов > з! [кальцит (?) по протокристаллам & аргилизит (по периметру)]. 16 — шеелит-пирит-галенит-кварцевый агрегат и его последовательность кристаллизации: ... Кварц & (з & д) > по, з Галенит > по! Шеелит > по, з Пирит & (з & з) > по, з Кварц дорастание.

Рисунки (фотографии): 22 — Д. П. Григорьев [1]; 19—21, 23—26, 28, 30—31, 33 — А. А. Евсеев на образцах музея А. Е. Ферсмана. 27, 29 — Е. В. Середа; 32, 34 — Н. П. Юшкин [3], [4]



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 3

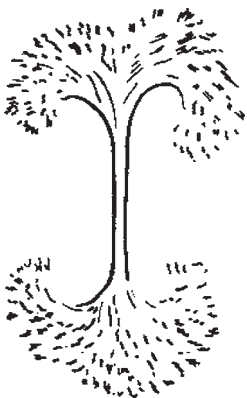


Рис. 4



Рис. 5



Рис. 6



Рис. 7



Рис. 8



Рис. 9

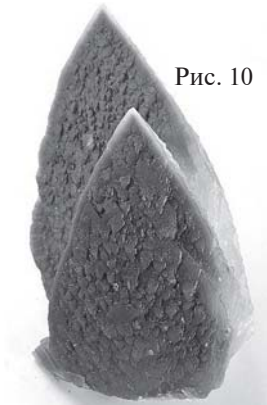


Рис. 10

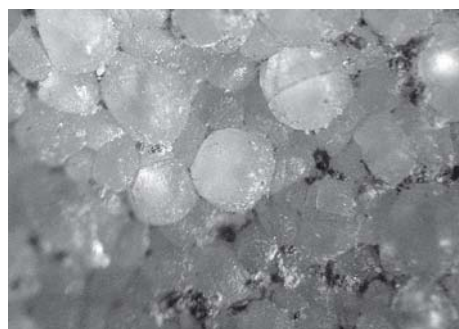


Рис. 11

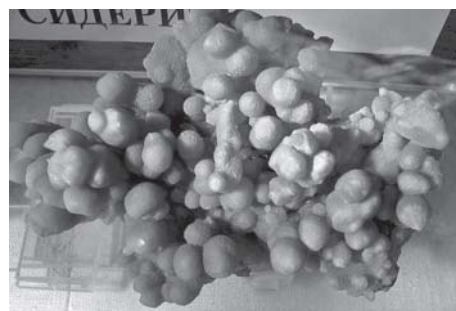


Рис. 12



Рис. 13



Рис. 14

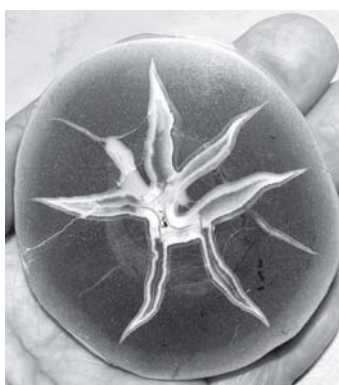


Рис. 15

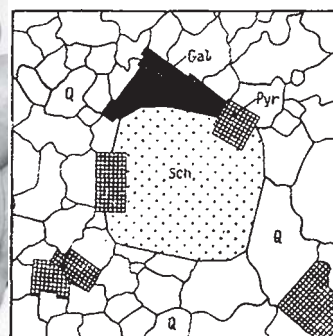


Рис. 16

должением ряда минералов, не сохранившихся в наблюдаемой ассоциации;

з (после знака «>») — замещение;

з (после названия минерала) — зернистый;

минерал Φ — многократные взаимоотношения между индивидами минерала в его онтогенезе;

з Φ д — графика зарождение Φ дорастание. По-переменное зарождение одного минерала на фоне попеременного дорастания другого минерала;

по (после знака «>») — последовательное образование;

ппмк — ряд последовательной многократной кристаллизации минералов (пкм);

удч — уничтожение делением на части (трещинообразование). Процесс удч происходит, когда геологическое тело попадает в неблагоприятные усло-

вия, например, термодинамические. Оно не может сохранять свои размеры в этих условиях, и вынуждено приспосабливаться — трескаться (уничтожаться делением на части).

(кристалл, агрегат кристаллов ...) Φ — знак « Φ », поставленный после множества в скобках означает комбинаторические (каждый с каждым) отношения между членами множества.

Литература

1. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. М. Наука. 1975.
2. Серeda Е. В., Серeda Е. Е. Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (в печати).
3. Юшкин Н. П. Топоминералогия. М. Недра. 1982. С. 285.
4. Юшкин Н. П. Металлогенический очерк. 1972.

О законе упорядоченного изоморфизма

Н. Л. Смирнова

МГУ, Москва

Понятие изоморфизма введено Э. Митчерлихом (1794—1863) в 1819 г. Это понятие обозначает способность двух или нескольких разных химических соединений кристаллизоваться в одинаковых или подобных кристаллических формах и образовывать твердые растворы. К середине 20 века понятие изоморфизм использовалось уже во многих науках. В связи с разнообразием терминов, применяемых для понятия изоморфизм, состоялось несколько минералогических и других конференций, посвященных этому явлению. Была создана комиссия при Всесоюзным минералогическом обществе для изучения изоморфизма в системе минералов. Комиссию возглавил Г. Б. Бокий. Члены комиссии представили списки терминов, относящихся к понятию изоморфизм. Г. Б. Бокий и Н. Л. Смирнова по поручению комиссии составили проект тезауруса для понятия изоморфизм [1]. Из примерно 140 присланных в комиссию терминов 100 были отнесены к понятию. Эти термины были разбиты на группы полусинонимов. Каждая группа была представлена одним термином, который был назван дескриптором. Из дескрипторов было составлено пространство толерантности терминов. Дескриптор с наибольшим объемом расщеплялся на дескрипторы с меньшим объемом и более конкретным содержанием. Под явлением изоморфизм будем понимать взаимозамещаемость атомов, вакансий или их 0 — 3-мерных мотивов, с или без деформаций в кристаллической структуре.

Изоморфизм неупорядоченный. При изоморфизме неупорядоченном имеет место образование ограниченных или непрерывных твердых растворов на основе химического соединения. Твердые растворы представляют собой разновидности химических соединений или минеральных видов. Каждое химическое соединение, существующее в природе, является минеральным видом [2], и состоит из видообразующих элементов. Твердые растворы на основе данного химического соединения называем разновидностями, а замещающие атомы — изоморфами или диадохами. Относительно непрерывного твердого раствора существуют несколько точек зрения. Согласно одной из них, непрерывный твердый раствор представляет собой три минеральных вида — два химических соединения и третий — непрерывный твердый раствор. Согласно второй точке зрения, непрерывный твердый раствор представляет собой два минеральных вида, а именно два химических соединения с относящимися к ним 50 % непрерывного твердого раствора. С нашей точки зрения непрерывный твердый раствор — это всего лишь общая разновидность, принадлежащая двум минеральным видам. В соответствии с современными правилами

такая разновидность делится формально на две части. Одна часть принадлежит одному виду, а другая — другому.

Упорядоченный изоморфизм или изотипия. Качественное преобразование химических соединений происходит также при упорядоченном изоморфизме. Ранее химические соединения, имеющие разный качественный состав и относящиеся к одному структурному типу (СТ) назывались изоморфными химическими соединениями или изоморфными минералами, т. к. в них имеет место упорядоченное замещение. В настоящее время такие соединения называют изотипными или изоструктурными. Химические соединения одного структурного типа преобразуются друг в друга в результате упорядоченного изоморфизма, т. е. упорядоченного замещения химических элементов одного вида на химические элементы другого вида. При упорядоченном изоморфизме возможно частичное упорядоченное замещение. В этом случае возникают сверхструктуры, т. е. новые СТ [3]. Так, при упорядочении твердого раствора Cu, Au (СТ Cu) атомы Cu и Au образуют сверхструктуры CuAu и Cu₃Au. При этом происходит расщепление одной позиции, занимаемой атомом, на две позиции. Одинарное соединение преобразуется в 2-арное соединение. Одинарные формулы состава могут меняться на 2 — 4-арные формулы. В Cu₃Au точечная позиция Cu в гранецентрированной решетке расщепляется на две точечных позиции. В первой из них атомы Au (центры) размещены по позициям простой кубической упаковки. Атомы меди (лиганды) образуют координационные сферы атомов Au в виде кубооктаэдров. Лиганды имеют связность 4 по Au. Это значит, что в состав первой координационной сферы атомов Cu входят 4 атома Au. Можно рассматривать расщепление структуры Cu₃Au не только на точечные позиции, но и на 3-мерные каркасы. Более того, СТ Cu₃Au можно представлять как последовательность слоев из кубооктаэдров в направлении оси 4, а в направлении оси 3 — как последовательность центрированных сеток Кеплера-Шубникова (К-Ш-сеток) |3636| <1111>. В прямых скобках указаны символы — 3- и 6-гоны, а в уголках — их индексы. Формула 3636 означает последовательность разных n-гонов, примыкающих к вершине сетки. Эта сетка составлена атомами Cu в виде 6-гонов, соединенных вершинами и центрированными атомами Au. Вершины 6-гонов имеют связность 2. Атомы Au центрируют 6-гоны и образуют сетку |3| <6>. СТ Cu₃Au в направлении оси 4 можно рассматривать как комбинацию стержней из центрированных кубооктаэдров и из пустых октаэдров. При внедрении атомов в октаэдры возникает СТ перовскита CaTiO₃. При вы-

читании стержней из центров кубооктаэдров возникает СТ ReO_3 [4]. Такой же результат получится, если вместо стержней рассматривать точечные позиции, каркасы, слои, сетки. Таким образом, один и тот же СТ и его преобразования были представлены с 4 точек зрения: СТ в виде точечных позиций, стержней, слоев полиэдров или сеток, каркасов.

Политипия и гетерополитипия. Послойное изменение СТ возможно также не только при замещении, внедрении-вычитании, но и при деформации (смещение, наложение). Наложение слоев кубооктаэдров в направлении оси 4 возможно двумя способами. В первом случае лиганды, общие двум слоям и образующие интерфейс, имеют связность 4 по квадрату, а во втором — по тетраэдру. К упорядоченной деформации относим также упорядоченное замещение интерфейсов одного вида другим видом с образованием новых политипов. Двойная геометрия наложения К-Ш-сеток $[3636 | \langle 1111 \rangle]$ типа abc (СТ Cu_3Au) или ab (СТ Mg_3Cd) приводит, как и в предыдущем случае, к образованию двух родоначальников конечных членов политипной серии СТ. В первом случае имеет место политипия первого рода с сохранением кубической плотнейшей упаковки всех атомов. Во втором случае образуется последовательность плотнейших упаковок с политипией второго рода. В этом случае, в отличие от первого, позиции в пространстве смещаются, хотя слои и сохраняются. При политипии второго рода, кубическая плотнейшая упаковка не сохраняется, а меняется на другие n-слойные плотнейшие упаковки. При политипии СТ может меняться состав слоев. В этом случае говорим о гетерополитипии СТ. Например, в СТ Cu_3Au в направлении оси 4 чередуются слои состава CuAu и Cu_2 . В СТ CuAu в направлении оси 4 чередуются слои Au_2 и Cu_2 . Эти два СТ преобразуются один в другой в результате замены слоя CuAu на Au_2 . Упорядоченное замещение слоев в ином отношении предопределяет потенциальную возможность промежуточных членов серии СТ с разным составом. Однако, нами в базе данных такие СТ пока не обнаружены. При деформации полиэдров происходит расщепление позиций без изменения состава, но с заменой недеформированных структурных фрагментов на деформированные. Примером такого процесса может служить переход от правильных полиэдров к деформированным.

Порядок и хаос. СТ с новым порядком чередования интерфейсов или слоев возникают в результате упорядоченного чередования дефектов. Интерфейс или слой всегда представляет собой потенциально возможный дефект. Разупорядочение интерфейсов или слоев приводит к переходу от порядка

к хаосу. Однако, и порядок, и хаос обусловлены потенциальной возможностью образования дефектов. Число способов образования и видов дефектов ограничено, поэтому потенциальная возможность хаоса и порядка предопределена. Отсюда следует объединение позиции Ч. Р. Дарвина (1809—1882) и Л. С. Берга (1875—1950). Дарвин предполагал, что дефекты (мутации) случайны, а Берг считал их закономерными. С нашей точки зрения, дефекты предопределены структурой объекта, а случайность — временем и пространством события.

Эволюция. Осуществление эволюции в любой системе заключается в переходе объектов от простых к сложным и от низкоорганизованных к высокоорганизованным. В первом случае происходит увеличение арности, обусловленное уменьшением идентичности. Во втором случае имеет место качественный переход. К простым объектам относим те, в которых их составляющие максимально идентичны. Это СТ с кубической гранецентрированной, простой, объемноцентрированной упаковкой, т. е. СТ Cu, α -Pb, α -Fe. Эти СТ и их атомы имеют наивысшую симметрию $Fm\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$. Наиболее простые объекты имеют наиболее высокую симметрию. В природе происходит повышение сложности за счет понижения идентичности и понижения симметрии. Этот процесс осуществляется в результате увеличения арности и многообразия. Количество 1 — 4-арных формул коэффициентов из 1 — 8 разных индексов равно 8, 28, 56, 70, всего 162 и из любых 1 — 8 индексов — 8, 36, 120, 330, всего 494. При увеличении арности и беспорядке качественный состав усложняется, однако соединение остается самым собой, хотя и образуются его разновидности. Граница вида лежит в пределах меры. Исключение составляют твердые растворы внедрения-вычитания с изменением числа позиций. В этом случае образуются разновидности новых СТ, а следовательно, новых минеральных видов.

Литература

1. Бокий Г. Б., Смирнова Н. Л. Проект тезауруса для понятия изоморфизм // Региональная и генетическая минералогия. 1979. В. 3. С. 55—61.
2. Смирнова Н. Л. О понятии минеральный вид // Труды IX научной конференции Новые идеи в науках о Земле. М., 2009. Т. 1. С. 231 Секция минералогии, петрографии и геохимии.
3. Смирнова Н. Л. Возможные сверхструктуры при размещении атомов по местам плотнейшей упаковки // Кристаллография. 1959. Т. 4. В. 1. С. 13—19.
4. Смирнова Н. Л. О конструктивно-минеральной концепции // Система. Планета Земля. 15 лет междисциплинарному научному семинару 1994—2009. М.: ЛЕ-НАНД. 2009. С. 51—52. 296 стр. 02.02—04.02. МГУ.

Различные представления реальных форм кристаллов

Д. Г. Степенщиков

ГИ КНЦ РАН, Апатиты, dm706390@mail.ru

Рассмотрим форму кристаллов минералов, под которой будем понимать огранку кристалла, определённую его внутренней структурой и условиями роста. При этом ограничимся *выпуклыми, плоскогранными и замкнутыми* в пространстве формами.

В изотропных условиях кристалл, несущий на себе грани только одной простой кристаллографической формы, будет иметь именно эту форму, так как все его грани развиты одинаково и симметрично. В случае анизотропных условий роста кристалла с такой формой его грани развиваются неравномерно и будут отличаться числом и длинами рёбер, сохраняя при этом свою взаимную ориентировку. Полученная форма отличается от простой формы иной комбинаторикой поверхности (рис. 1) и названа в [1] реальной кристаллографической формой или сокращённо — реальной формой. Отличие значения данного термина от общепринятого состоит в том, что здесь не учитывается скульптура граней кристалла — все они предполагаются идеально плоскими поверхностями.

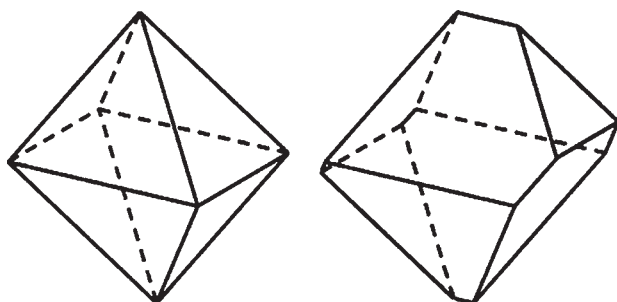


Рис. 1. Простая (слева) и реальная (справа) формы октаэдра

Для каждой простой формы (или их комбинации) существует бесконечное множество реальных форм, которое можно объединить в группы по комбинаторному типу — числу элементов поверхности образуемого многогранника и способу их контактирования. В каждой группе. Условимся, что все полиэдры из одной группы имеют одну и ту же реальную форму, и наоборот, реальная форма, соответ-

ствующая данной группе может быть охарактеризована любым входящим в нее полиэдром. Число таких групп уже является конечным (хотя иногда и очень большим).

Реальная форма позволяет проанализировать влияние анизотропии среды роста на огранку кристалла — та или иная реальная форма может развиваться в определённых анизотропных условиях. Альтернативный способ описания формы кристалла был предложен в [2] — перечисление возникающих на искажённом кристалле, так называемых, ложных простых форм, на которые распадаются неравномерно развитые грани каждой простой формы. В реальной форме фиксируются индексы присутствующих на кристалле граней и соответствующий комбинаторный тип.

Рассмотрим положение реальной формы кристалла среди других способов его описания. Всего их нами найдено восемь:

1. *Облик* — самая общая характеристика, указывающая на относительную вытянутость кристалла вдоль трёх взаимно-перпендикулярных направлений. Облик не характеризует кристалл как огранённое тело, а даёт понятие о его общем виде.

2. *Габитус* указывает на самые развитые грани одной или нескольких простых кристаллографических форм, присущих данному кристаллу. Как правило, говоря о габитусе, перечисляют индексы граней простых форм, предполагая, что грани одной и той же формы развиты в равной степени.

3. *Комбинаторный тип* — характеристика формы кристалла, задающая число и способ контактирования вершин, рёбер и граней. Она не имеет прямого отношения к кристаллографии, так как не задает формы кристалла и тем более — ориентировки граней. Её достоинством является простота представления в математических терминах (матрица смежности вершин, матрица инцидентности вершин и рёбер), что позволяет работать с кристаллографической информацией средствами математики и, в частности, определять видимую (максимально воз-

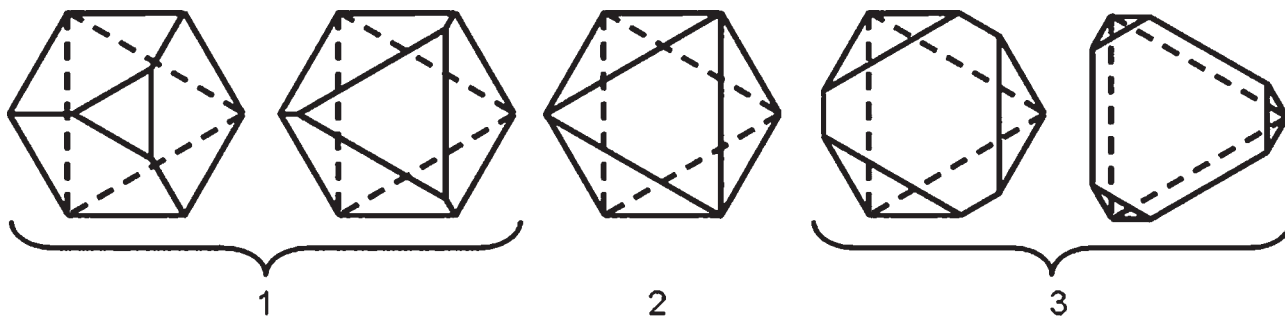


Рис. 2. Пример трёх реальных форм октаэдра. Формы, объединённые под одним номером комбинаторно эквивалентны

можную для данного комбинаторного типа) симметрию кристалла или получать комбинаторные типы кристаллов с фиксированным набором вершин, граней или рёбер.

4. *Реальная форма* рассмотрена выше. Очевидно, что реальная форма позволяет более полно описывать кристалл, чем 2-й и 3-й способы, включая как кристаллографическую, так и комбинаторную информацию. Вместе с тем, реальная форма не фиксирует степень развития граней и не точно описывает геометрию кристалла.

5. *Развёртка* — графическое изображение граней кристалла, с указанием их формы и порядка соединения. Это довольно редкий тип описания, не дающий наглядного представления об общей форме кристалла и применяемый, скорее, для полного отображения скульптуры его граней [3, 4].

6. *Площади граней*. Этот способ использует теорему Минковского, согласно которой выпуклый многогранник однозначно описывается площадями и ориентировкой его граней [5]. По этой информации можно восстановить точную форму кристалла. Преимущества описания заключаются в лёгком определении всех параметров и их краткой записи, недостатки — в необходимости специальных компьютерных программ для восстановления формы кристалла.

7. *Аналитическое описание*. Каждая грань описывается уравнением вида $Ax + By + Cz + D = 0$, где $(A; B; C)$ — декартовы координаты нормали к грани, а D — параметр, задающий удаление грани от начала координат (центра кристалла). Этот способ позволяет работать с формой кристалла методами стереометрии и аналитической геометрии.

8. *Сканирование* — запись формы кристалла через указание пространственных координат всех точек его поверхности. Для этого применяется лазерное сканирование, фиксирующее с некоторым шагом все точки поверхности кристалла, что позволяет зафиксировать даже тонкую скульптуру его граней. К недостаткам можно отнести большой объём описания, необходимость специального оборудования и программного обеспечения для измерения и восстановления формы кристалла.

Каждый из способов описания фиксирует определённый набор параметров формы кристалла.

Одно из описаний может включать в совокупность своих параметров все параметры из другого описания, и таким образом, быть информативнее последнего. Если обозначить такую взаимосвязь «по включению» стрелкой (от менее информативного описания к более информативному), то получится схема, показанная на рис. 3. Пунктирные стрелки означают, что указанная связь выполняется не всегда. Двойная стрелка между габитусом и реальной формой означает, что информативнее может быть как одно, так и другое описание.

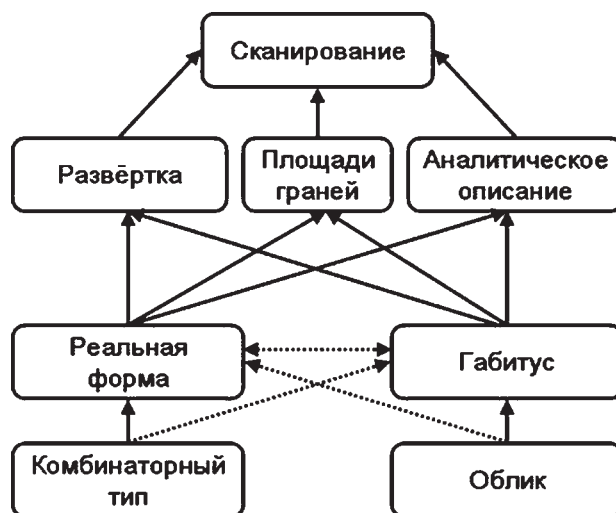


Рис. 3. Взаимосвязь описаний формы кристалла

Способы описания 5—8 являются специфическими и не имеют широкого применения. Связи между обликом и габитусом, а также между комбинаторным типом и реальной формой просты для понимания. Габитус неявно содержит информацию о геометрических параметрах кристалла (призматический, дипирамидальный, ромбоэдрический, кубический и др.), а в некоторых случаях даже отождествляется с обликом кристалла. Комбинаторный тип же является составляющей реальной формы. Для габитуса комбинаторный тип не всегда определён однозначно, как показано на рис. 4.

Подробный анализ взаимосвязи различных описаний формы кристаллов может дать дополнительную информацию, важную для их интерпретации с точки зрения механизмов и условий образования.

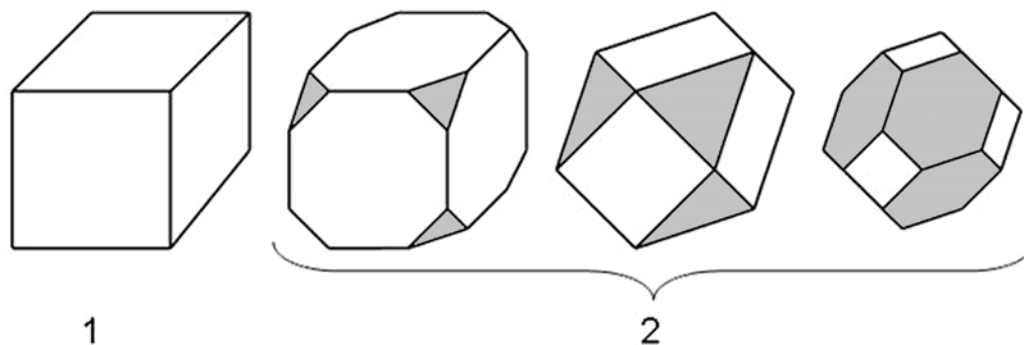


Рис. 4. Комбинаторно однозначный кубический габитус (1) и три комбинаторно различные формы с кубооктаэдрическим габитусом (2)

В заключение отметим, что перевод качественных характеристик геологических объектов на количественный уровень является не чем-то из ряда вон выходящим, а скорее следствием своеобразного дуализма: любое качество рано или поздно оценивается в численных величинах, и наоборот — количественные характеристики объединяются в отдельные блоки, интервалы, зоны (например, фазовые диаграммы) и т. п., каждым из которых приписывается качественный признак.

Литература

1. Voytekhsy Y. L. On the real crystal octahedra. Acta. Cryst. 2002. A58. P. 622—623.
2. Шафрановский И. И. Лекции по кристалломоρφологии. М.: Высшая школа, 1968. 174 с.
3. Мокиевский В. А. Морфология кристаллов. Л.: Недра, 1983. 296 с.
4. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 328 с.
5. Войтеховский Ю. Л., Степенчиков Д. Г., Макаров М. С. Теорема Минковского и описание формы кристалла // ЗРМО, № 5, 2006. С. 101—102.

Минеральные квазикристаллы: почему они существуют и могут ли они быть геохимическими индикаторами

В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, С. Н. Шинкарева, С. В. Липко
ИГХ СО РАН, Иркутск, vltauson@igc.irk.ru

В связи с возросшими инструментальными возможностями минералогии, в частности, выявлением все новых микро-, а теперь уже и наноминеральных образований, возникает ряд серьезных проблем фундаментального характера. Так, обнаружены кристаллы, не обладающие трансляционной симметрией в физическом трехмерном пространстве, но образующие когерентную, высоко упорядоченную структуру, что подтверждается четкими, не размытыми дифракционными картинками. Ярким примером подобных структур является кубический лазурит из Прибайкалья с несоразмерной трехмерно модулированной (НТМ) структурой. Синусоидальная 3D-модуляция с позиций континуальной теории упругости является неустойчивой, поскольку для нее не выполняются условия механического равновесия упругой среды. Между теоретической нестабильностью этой формы и ее широким развитием на лазуритовых месторождениях Байкальского региона (Похабиха, Малобыстринское) существует очевидное противоречие. Ситуация выглядит тем более странной, что система обладает широкими возможностями для того чтобы достичь состояния равновесия путем превращений, фактически не затрагивающих базовую кубическую субъединицу. Такие превращения могут сопровождаться перераспределением форм серы в полостях структуры [1]. Сохранение вместо этого «уродливой» НТМ-структуры представляется парадоксальным.

В этой проблеме мы выделили два аспекта: 1) механизм образования НТМ-лазури́та и 2) условия сохранения его структуры и обратимость (возможность восстановления) НТМ. Используемые методы: физико-химический эксперимент в контролируемых условиях по фугитивностям летучих (S_2 , O_2 , SO_2), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для контроля форм серы, атомно-силовая микроскопия, термический анализ, сопряженный с масс-спектрометрией, высокотемпературная рентгенография.

В результате были получены доказательства ростового происхождения НТМ-структуры кубического лазурита и определены причина и условия ее устойчивости [2]. НТМ возникает в результате эволюции диссипативной системы, представленной блоками, структура которых модулирована под воздействием периодической окислительно-восстановительной реакции серы. Такая система могла возникнуть в процессе биметасоматоза при диспергировании и замещении микроклин-пертита. При температуре $\leq 550^\circ\text{C}$ она сохраняется в состоянии вынужденного равновесия по причине отсутствия взаимодействия между анионами серы соседних полостей. Субколлоидные блоки такой структуры проявляют самоорганизацию

и связываются друг с другом химическими связями посредством молекул и ионов, располагающихся в межблочном пространстве (после образования квазикристалла — в границах структурных доменов). «Связующие» химические частицы могут быть представлены восстановленными формами серы (HS^- , H_2S и др.) и, возможно, азота. При нагревании кристаллов НТМ-лазури́та в потоке воздуха они начинают окисляться при гораздо более низких температурах, чем сера полостных анионов, при этом наблюдается четкий сигнал по массовому числу 64 (выход SO_2) и более слабый по числу 30 (вероятно, NO).

На данном примере кубического лазурита из Прибайкалья и его «полиморфных» разновидностей видно, что Si-O-Al-каркас содалитоподобных минералов, считавшийся довольно жестким, на самом деле легко деформируется и приспосабливается к занимающим структурные полости кластерным ионам. Это приводит к обратимости деформации каркаса и возможности восстановления модуляции при определенных условиях. С помощью высокотемпературной рентгенографии (нагревательная ячейка НТС16 рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE фирмы «Bruker», ИГХ СО РАН), такой процесс наблюдался при нагревании и последующем охлаждении образца НТМ-лазури́та [3].

Восстановление несоразмерной 3D модуляции противоречит классической термодинамике, поскольку означает самопроизвольный переход системы из стабильного (без модуляции) в метастабильное состояние. Причина заключается в том, что система содержит запасенную энергию структуры упорядоченных кластеров. При снятии модуляции каркаса она ничем не компенсируется, но если кластеры не могут или не успевают перегруппироваться, эта латентная энергия может вызвать наведенную деформацию каркаса, стремясь реализовать энергетический баланс в структуре — состояние вынужденного равновесия. В условиях ограниченной подвижности кластеров, иного пути ее реализации не существует. Но поскольку нет и перераспределения кластеров и нарушения соотношений окисленной и восстановленной серы, то, согласно расчетам по теории вынужденных равновесий, реализуется тот же тип модуляции. Это первое доказательство того, что состояние вынужденного равновесия может быть полностью обратимым, в чем ранее имелись сомнения [4].

При невысоких температурах основную роль в создании в базовой структуре периодических химических искажений играет подструктура межкаркасных ионов. Гибкий каркас приспосабливается к ней, создавая соответствующие геометрические искажения

Соотношение форм серы в образцах НТМ-лазурита м-ния Похабиха и оценки для них фугитивностей кислорода и SO₂

№ обр.	Содержания анионов серы по данным РФЭС, ат. %				Red/Ox	Red/ Ox-SO ₃	Lg Фугитивности, бар	
	S ²⁻	S _n ²⁻ (n ≥ 2)	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻			O ₂	SO ₂
Пх1	0	8	68	24	0.09	0.12	-19	-3
Пх2	0	13	78	9	0.15	0.17	-20	-5
Пх3	9	19	72	0	0.39	0.39	<-22	<-6
Пх4	5	10	85	0	0.18	0.18	-20	-6

основной структуры. Ниже некоторой температуры T_x , близкой к 550 °С, происходит изоляция полостей структуры с различным состоянием серы; взаимодействие частиц соседних полостей прекращается, и минерал становится «клатрасилом» (силикатом с изолированными структурными полостями, содержащими клатратные группы). При более высоких температурах (≥560 °С) становятся возможными реакции между ионами соседних полостей. Состояние серы нивелируется, и модуляция снимается, причем при длительной выдержке, высокой температуре и «неблагоприятной» активности SO₂ сверхструктура кластеров разупорядочивается и модуляция снимается необратимо. Ниже 550 °С каркас сжимается и вновь приспосабливается к конфигурации полостных кластеров (оставшейся неизменной, если температура и (или) время отжига были недостаточны), приходя в устойчивое состояние вынужденного равновесия. По смыслу T_x — это точка перехода типа порядок-беспорядок в сверхструктуре полостных кластерных катионов. Отсутствие взаимодействия между полостными ионами ниже T_x делает возможной оценку окислительно-восстановительного состояния системы и активностей газовых компонентов именно при этой или более низкой температуре [5]. В качестве обобщенной характеристики состояния серы взято соотношение восстановленных и окисленных ее форм, определенное из рентгеновских фотоэлектронных спектров S 2р:

$$\text{Red/Ox} = \frac{\sum_{n=1,2,\dots} S_n}{\sum_{\substack{x=1,2 \\ y=3,4}} S_x O_y},$$

где S_n — восстановленные формы S²⁻, S₂²⁻ ..., S_xO_y — окисленные (SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻).

Кроме этого параметра, использован параметр Red/(Ox-SO₃), т. е. рассчитанный без учета сульфит-иона в окисленной части системы. Сульфит часто имеет поверхностную природу, т. е. сосредотачивается преимущественно в граничном слое толщиной несколько нанометров [1]. Выше T_x ничто не может препятствовать межполостным реакциям различных серосодержащих частиц и выравниванию окислительных состояний серы, ниже T_x система будет находиться в вынужденном равновесии, и такое состояние может сохраняться как угодно долго ввиду неподвижности крупных полостных кластеров и отсутствию ионного обмена между полостями.

Представленный способ дает возможность оценить условия образования НТМ-лазуритов, в которых соотношение восстановленной и окисленной серы может варьировать в достаточно широких пределах. Данные таблицы указывают на значительные вариации Red/Ox-индексов при их образовании, которые при 550 °С отвечают вариациям фугитивностей O₂ и SO₂ до 3 порядков величины. Это подтверждает сказанное выше о формировании НТМ-лазурита в результате эволюции сильно неравновесной, диссипативной системы при участии периодической (волновой) окислительно-восстановительной реакции серы, возможно, реакции восстановления сульфат-иона. С другой стороны, факт сохранения НТМ в кристаллах свидетельствует о том, что они не подвергались воздействию температур выше ~550 °С в течение сколько-нибудь значимого в геологическом масштабе времени.

Статистика право- и левовращающего кварца

Ю. А. Ткачев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Существование двух энантиоморфных модификаций кварца и их способность вращать плоскость поляризации света сразу привлекли к себе внимание исследователей [1, 3, 7].

Академик Н. П. Юшкин [7] рассматривал вопрос о симметрии в природе в тесной связи с происхождением жизни и поддерживал интерес к этой теме. Предлагаемое исследование проведено по его инициативе и при его поддержке.

На первых порах получение надежной статистики распространения энантиоморфных разновидностей кварца было ограничено тем, что материалом для анализа могли служить только хорошо ограненные кристаллы или пластинки из них, вырезанные перпендикулярно оси призмы. С вводом в обиход федоровского столика дело существенно упростилось. Шлиф или отдельное зерно устанавливается между полушариями столика, ориентируется оптической осью кристалла вдоль оптической оси микроскопа. При вдвинутых поляризаторе и анализаторе вращением поляризатора зерно ставится на погасание. Николи при этом оказываются не строго скрещенными. Отличие угла погасания от 90° указывает на угол поворота плоскости поляризации кварцем. Для кварца он постоянен и зависит для видимого света только от толщины шлифа или зерна. Исследуя иммерсионный препарат с сотней зерен на федоровском столике, можно экспрессно набирать необходимый объем данных. В дальнейшем диагностика левого и правого вращения дополнились, в частности для микрокристаллов каолинита, фиксации энантиоморфных фигур травления [6].

Физикам и кристаллографам известно, что вращение плоскости поляризации вызвано наличием в кристаллической решетке винтовых структур в расположении атомов или их групп. В кварце таковыми являются кремнекислородные тетраэдры — «кирпичи», из которых построен минерал [7, 8]. В неживой природе кроме кварца существует целый ряд вращающих минералов, среди которых особо отметим каолинит, как широко распространенный в земной коре, и эпсомит, с кристаллизацией которого из водных растворов можно экспериментировать при комнатной температуре [4, 5].

Винтовые структуры существуют не только на уровне кристаллической решетки, но и на уровне отдельных молекул, если они достаточно сложны. Таковы молекулы сахара, концентрацию которого в водных растворах определяют по пропорциональному углу вращения плоскости поляризации. В отличие от минералов неживой природы, вращающих каждый и вправо, и влево примерно в равных пропорциях, все созданные жизнью вращающие веще-

ства вращают только в одну сторону, свою для каждого органического вещества. Вначале такое положение вызывает удивление, кажется парадоксальным, но простые рассуждения убеждают, что так должно быть, что иначе ни зарождение жизни, ни её существование были бы невозможны.

В отсутствие органического мира а) вероятности встречи (столкновения) нужных для правого и левого винта групп атомов одинаковы независимо от того, доставляется ли материал для химической реакции или кристаллизации диффузией, конвекцией, силой тяжести или какими-либо другими физическими силами, б) случайный выбор направления винта строго сохраняется в пределах растущего зерна и никак не влияет на изменение ситуации в последующие моменты времени в окружающих зернах, в) зародившийся винт при своем росте использует одинаковые строительные единицы независимо от того правый он или левый, следовательно он не обедняет и не обогащает среду какими либо строительными элементами, г) зародившийся винт «наследуется» только в пределах одного монокристаллического зерна. Эти общие рассуждения, какими бы очевидными они не казались, требуют экспериментального подтверждения и высокоточной проверки статистической гипотезы $P_{\text{прав}} = P_{\text{лев}}$, что выполнить не просто из-за неизбежных локальных аномалий. Далее мы опишем статистическую процедуру исключения таких аномалий.

В органическом мире по законам наследственности направление вращения многочисленных винтов передается не только прямому наследнику, но распространяется на весь животный и растительный мир, обеспечивая взаимную поедаемость в бесчисленных замкнутых пищевых цепочках. Выбор, быть ли какому-либо органическому веществу право- или левовращающим, природа совершает единственный раз спонтанно с равной вероятностью. В уже «запущенной» жизни направление вращения в очередном веществе организма определяется однозначно предыдущими стадиями синтеза веществ по законам стереохимии. Вероятно, попытки природы запустить жизнь были многочисленны с разными направлениями «первоначального» винта. Нет никаких оснований полагать, что какой-либо вращающий минерал мог сыграть в выборе направления вращения начального винта органического мира решающую роль по следующим соображениям.

В отличие от образования (синтеза) простых веществ неорганического мира в образовании органических веществ, состоящих из крупных сложных молекул, роль энергетического баланса образующихся веществ уменьшается и увеличивается роль боль-

шей или меньшей вероятности спонтанной встречи необходимых групп атомов. Поэтому сложные вещества образуются преимущественно в несколько стадий, и на каждой стадии обеспечивается максимальная вероятность встречи нужных фрагментов конечной молекулы. Очевидно, что эффективным способом сборки молекулы является готовый трафарет, шаблон. Сразу возникает вопрос, *какой размерности шаблон наиболее эффективен*. Ответ дала сама природа — линейный. Таким шаблоном является ДНК — линейная структура из двух нитей, обвитых друг вокруг друга и соединенных друг с другом перемычками наподобие застёжки-молнии. В нужные моменты времени молния «расстегивается» и последовательно *основание за основанием* «прочитывается» с доставкой к ним комплементарных *оснований* и образованием двух молекул ДНК — по одной на каждой нити. Линейность трафарета наблюдается очень часто — как строчки в книге, как намагниченные домены в магнитофонной ленте, как дорожки на компьютерных дисках и дискетах. Этот ДНК-линейный трафарет — главный, он обеспечивает единство всего органического мира. За ним в работу вступает другой трафарет, тоже линейный — РНК, обеспечивающий синтез белков и т. д.

Минералы — тела трехмерные. Объем их кристаллической решетки недоступен как трафарет для укладки составных частей органической молекулы. Доступной для этого могла бы быть поверхность кристалла — двухмерный трафарет. Но для органической жизни, как это общеизвестно, был выбран линейный трафарет. Говорить поэтому о матрице жизни неверно. Жизнь задана линейным трафаретом — нитью жизни. Вряд ли для возникновения линейного трафарета потребовалось участие минералов.

Н. П. Юшкиным был подобран и передан автору большой наблюдательный и экспериментальный материал по встречаемости право- и левовращающих разновидностей таких минералов как кварц, каолинит и эпсомит. Его можно подразделить на три группы. **Первая** из них, наибольшая, представляет результат природного минералообразования, в чистом виде, без осложняющих особенностей, отклоняющих встречаемость правых и левых форм от 50 % [3, 7].

Вторая группа, тоже значительная, представляет собой локальные аномалии встречаемости, объяснений которым не найдено [2].

Третья группа представляет аномалии правых и левых форм с убедительным объяснением их причины [1]. Решающее влияние на кристаллизацию кварца в гидротермальных природных системах и при искусственном выращивании в автоклавах оказывает затравка, являющаяся шаблоном для дальнейшего роста как на пластинчатых, закрепленных в автоклаве, так и на точечных, находящихся во взвешенном состоянии затравках.

Во всех случаях энантиоморфная разновидность определяется только затравкой и исключений

из этого правила нет. В работе [1] описан случай, когда жильный крупнокристаллический кварц подвергся измельчению при тектонических подвижках и перекристаллизовался в мелкозернистый «гранулированный» кварц, в котором правовращающие и левовращающие ансамбли зерен образовали реликты прежде крупных, а затем размельченных монокристаллов без существенного перемещения и перемешивания раздробленной мелочи.

Это удивительное явление приводит к тому, что размещение одноименно вращающих зерен среди противоположно вращающих перестаёт быть случайным. Разобьем исследуемую площадь шлифа, жилы или другого исследуемого объекта на квадратные ячейки и построим гистограмму числа ячеек, содержащих 0, 1, k , .. n зерен в ячейке. При случайном размещении зерен частоты ячеек будут подчиняться закону Пуассона

$$P(k) = \frac{e^{-\lambda} \cdot \lambda^k}{k!},$$

где $P(k)$ — частоты ячеек с k зернами, λ — среднее число зерен на ячейку. Если наблюдаемое распределение ячеек не будет подчиняться закону Пуассона, то эта выборка должна быть исключена как аномальная из совокупности, по которой будет проверяться гипотеза равенства вероятностей появления правых и левых кварцев.

Освобождение данных от локальных аномалий энантиоморфизма предложенным способом позволит улучшить точность оценки вероятностей появления правых и левых кварцев, однако оно вряд ли будет исчерпывающим. Выяснение пока неизвестных нам других причин локальных аномалий несомненно вызовет к жизни новые статистические тесты фильтрации аномальных данных.

По очищенным от аномалий данным гипотеза о равенстве вероятностей появления правых и левых форм может быть легко проверена одним из известных способов. Мы выберем простейший из них: контроль предельной среднеквадратической погрешности оценки вероятности по наблюдаемым данным $\sigma_{\text{пред}}$. Учитывая вселенский характер утверждения о равенстве $P_{\text{прав}} = P_{\text{лев}}$, примем $\sigma_{\text{пред}} = 0.001$. Так как в биномиальном распределении среднее квадратическое отклонение σ равно

$$\sigma = \sqrt{pq/n},$$

где p — вероятность появления правого кварца, $q = 1 - p$ — вероятность появления левого кварца, n — число наблюдений. Определим n их равенства

$$\sqrt{pq/n} = \sqrt{0.5 \cdot 0.5/n} = \sigma_{\text{пред}} = 0.001,$$

откуда $n = 0.5 \cdot 10^6 = 500\,000$.

Таким образом, освобождение наблюдаемых данных от аномалий с помощью предложенного теста случайного размещения энантиоморфных разновидностей зерен позволяет оценить вероятность правого и левого в природе с точностью ± 0.001 с помощью всего лишь в 0.5 миллиона образцов.

Литература

1. Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А., Якшин В. И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск. 1988. 272 с.
2. Корнилов Ю. Б. Аномалия в распределении энантиоморфных групп кварца в одном из месторождений Южного Урала// АН СССР Уральский НЦ (Мат-лы к минералогии Южного Урала). 1978. С. 105.
3. Леммлейн Г. Г. Относительное число левых и правых кристаллов кварца// Записки ВМО. 1944. Ч. 73, № 2—3, 94—100. С. 51—57.
4. Рогачева Э. Д. О распределении встречаемости правых и левых кристаллов// Доклады АН СССР. 1965. Т. 165, №6. С. 1298—1301.
5. Рогачева Э. Д., Розенблюм А. А., Бельюстин А. В. О механизме лавинообразной кристаллизации эпсомита // Доклады АН СССР. 1969. Т. 187, №1. С. 88—91.
6. Самотоин Н. Д. Правые и левые микрокристаллы каолинита и их распространенность в природе// Доклады АН. 2010. Т. 431, № 3. С. 392—395.
7. Юшкин Н. П. Этюды «кривогранной» минералогии // Мир минералов, кристаллов и наноструктур. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 9—18.
8. Maria Tamara and Martin R. Preston. A statistical reassessment of the evidence for the racemic distribution of quartz enantiomorphs// American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1556—1559.

Углеродные фазы в алмазоносных карбонатитах Чагатайского комплекса (Узбекистан)

Т. Г. Шумилова¹, С. И. Исаенко¹, А. Н. Мингалев¹, Ф. К. Диваев², С. Н. Шанина¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; shumilova@geo.komisc.ru

²Центральная геолого-геофизическая экспедиция Государственного геологического комитета Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан; divaev2749@mail.ru

Типоморфные особенности и парагенезис углеродных фаз несут важную генетическую информацию о формировании углеродной системы и могут быть использованы для оценки перспектив объекта на обнаружение коренных алмазов [1]. С помощью комплекса современных методов исследований, включающего оптическую и электронную микроскопию в совокупности с микронзондовым анализом, рамановскую спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, нами была изучена углеродная минерализация алмазоносных карбонатитов Чагатайского комплекса (Узбекистан) [2]. Кроме того, для оценки характера флюидного режима нами была проведена газовая хроматография флюидной компоненты карбонатитов.

В результате проведенных исследований была установлена ассоциация углеродных фаз, включающая алмаз, прозрачный аморфный (алмазоподобный) углерод, графит, непрозрачный черный аморфный углерод, гидрогенизированный аморфный углерод и углеродные нановолокна в агрегатах с высококристаллическим графитом [3].

Установленная ассоциация углеродных фаз и их типоморфные особенности в совокупности с характером изменения флюидного режима в ходе преобразования карбонатитов позволяют предположить, что формирование углеродной минерализации, включая алмаз, происходило в сильно неравновесных условиях с изменением характера флюида по мере преобразования карбонатитов.

Сравнительный анализ типоморфных особенностей алмаза Чагатайского комплекса и Кумдыкольского месторождения (Казахстан) показал их существенное сходство.

На основе полученных данных сделан вывод о формировании свободного углерода в карбонатитах Чагатайского комплекса по кумдыкольскому типу за счет формирования из углеродсодержащего флюида [4–6], что согласуется с геологическими и геохимическими данными [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-5-1026 и гранта УрО РАН для молодых учёных и аспирантов № 10-5-НП—441. Авторы выражают благодарность Дж. Акаи, С. С. Шевчуку и В. Н. Филиппову за помощь в обеспечении аналитических работ.

Литература

1. Шумилова Т. Г. Способ поисков алмазов некимберлитового типа. Патент РФ № 2087012. Оpubл. 10.08.1997. Бюл. № 22.
2. Djuraev A. D. & Divaev F. K. Melanocratic carbonatites — New type of diamond-bearing rocks, Uzbekistan. Mineral deposits: Processes to Processing. Rotterdam, Balkema, 1999. PP. 639—642.
3. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Divaev F. K., Akai J. Natural carbon nanofibers in graphite // Mineralogy and Petrology. 2012. № 104. PP. 155—162.
4. Летников Ф. А. Образование алмазов в глубинных тектонических зонах // Доклады АН СССР, 1983, Т. 271, № 2. С. 433—435.
5. Лаврова Л. Д., Печников В. А., Плешаков А. М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный мир, 1999. 228 с.
6. Шумилова Т. Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 316 с.
7. Лапин А. В., Диваев Ф. К., Костицын Ю. А. Петрохимическая типизация карбонатитоподобных пород Чагатайского комплекса Тянь-Шаня в связи с проблемой алмазоносности // Петрология, 2005. Т. 13. № 5. С. 548—560.

Кристалломорфология, кристаллогенезис,
взаимосвязь конституции
и свойств кристаллов, кристаллография
органических минералов
и биоминераллоиды,
кристаллы и медицина

Особенности кристаллической структуры христофшеферита-(Ce) — нового минерала из группы чевкинита

С. М. Аксенов¹, Р. К. Расцветаева¹, Н. В. Чуканов²

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

В последнее десятилетие появилось значительное количество новых данных по минералам группы чевкинита, что позволило заметно расширить и частично пересмотреть ранее существовавшие представления об их кристаллохимии.

Группа чевкинита объединяет моноклинные диортосиликаты с общей кристаллохимической формулой $A_2B_2M_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, где *A* и *B* — катионы **REE³⁺**, **Sr**, **Ca**, имеющие координационные числа от 8 до 10; *M* — октаэдрически координированные катионы **Ti**, **Fe²⁺**, **Fe³⁺**, **Zr**, **Cr³⁺**, **Mg**, **Nb**, **Mn**, **Al** (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты). Основной кристаллических структур этих минералов является трёхмерная гетерополиэдрическая постройка, в которой можно выделить параллельно плоскости (100) слои из октаэдров, чередующиеся с гетерополиэдрическими слоями, состоящими из диортогрупп Si_2O_7 , объединённых дискретными октаэдрами.

Важнейшая особенность структур большинства минералов группы чевкинита — неэквивалентность октаэдрических позиций, что способствует упорядочению *M*-катионов. Как правило, октаэдры, формирующие цепочки в гетерополиэдрических слоях, более крупные и характеризуются незначительным разбросом расстояний катион — кислород. Они заняты преимущественно двух- и трехвалентными катионами, иногда **Zr**. *M*-позиции в октаэдрическом слое в основном заселяются **Ti** (хотя в некоторых из этих позиций могут доминировать **Fe** или **Cr**); эти октаэдры меньше по размерам и сильнее искажены. Наиболее крупные катионы *A* и *B* располагаются в каналах образуя слои вдоль (001).

Нами исследован христофшеферит-(Ce)* — новый высокомарганцевый представитель группы чевкинита. Минерал установлен в эруптивном обломке, найденном среди пирокластического материала на горе Вингертсберг в районе Лаахерского озера (вулканический район Айфель, земля Рейнланд-Пфальц, Германия) в ассоциации с ортоклазом, родонитом, бустамитом, тефроитом, цирконом, фторапатитом, пиррофанитом и якобитом.

Христофшеферит-(Ce) имеет метасоматическое происхождение и образовался как акцессорный на контакте щелочной базальтовой магмы с высокомарганцевыми породами.

Эмпирическая формула, рассчитанная из данных электроннозондового анализа на 22 атома O, имеет вид: $(\text{Ce}_{1.72}\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.04}\text{Ca}_{0.57})_{\Sigma 3.98}\text{Mn}^{2+}_{0.76}\text{Fe}^{2+}_{0.72}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{2.935}\text{Nb}_{0.09}\text{Si}_{3.98}\text{O}_{22}$.

Отсутствие в минерале ОН-групп подтверждено данными ИК-спектроскопии. Двухвалентное состояние Mn доказано с использованием метода XANES-спектроскопии.

Монокристалльные рентгенодифракционные данные получены на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с использованием $\text{MoK}\alpha$ излучения. Вычисленные по ним параметры моноклинной (пространственная группа $P2_1/m$) ячейки составили: $a = 13.3722(1)$, $b = 5.7434(1)$, $c = 11.0862(1)$ Å, $\alpha = 100.580(1)^\circ$; $V = 836.962(10)$ Å³, $Z = 2$. Структура решена прямыми методами в программе AREN и уточнена до *R*-фактора 5.5 % по $4560|F| > 3\sigma(F)$ программе Jana2006.

Кристаллическая структура христофшеферита-(Ce) в целом аналогична другим представителям группы со структурным типом чевкинита (рис. 1). Октаэдрический слой состоит из двух типов цепочек реберносвязанных октаэдров TiO_6 (с небольшой примесью **Fe³⁺** и **Nb**). Гетерополиэдрический слой состоит из Si -диортогрупп, связанных друг с другом крупными дискретными MIO_6 -октаэдрами со средним расстоянием катион-анион 2.188 Å. В каналах гетерополиэдрического каркаса располагаются атомы Ce с координацией 8—10.

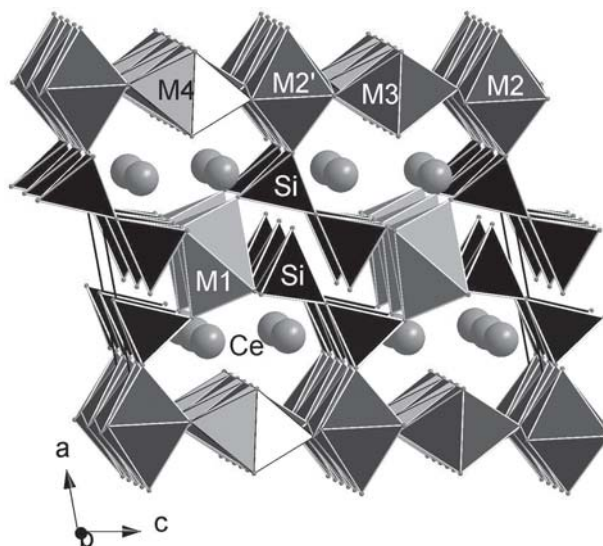


Рис 1. Общий вид кристаллической структуры христофшеферита-(Ce)

Основные особенности структуры и состава минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 2$): ${}^X[\text{Ce}, \text{REE}, \text{Ca}]_2^{\text{VIII}} [\text{Ce}, \text{REE}, \text{Ca}]_2^{\text{VI}} (\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb})_4\text{O}_8 [\text{VI}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$, где римскими цифрами показано координационное число катиона.

*Минерал с названием christofschdferite-(Ce) (христофшеферит-(Ce)) утвержден 1 марта 2012 г., IMA № 2011-107.

В соответствии с расстояниями катион-анион и балансом валентностей нами предложен следующий состав октаэдрических позиций:

$M1 = \text{Mn}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}^{2+}$; $\langle M1-O \rangle = 2.188 \text{ \AA}$; $V_{M1} = 2.09 \text{ в.е.}$;

$M2, M2' = \text{Ti}$; $\langle M2-O \rangle = 1.988 \text{ \AA}$; $V_{M2} = 3.76 \text{ в.е.}$;

$\langle M2'-O \rangle = 1.991 \text{ \AA}$; $V_{M2'} = 3.74 \text{ в.е.}$;

$M3 = \text{Ti}_{0.56}\text{Fe}_{0.35}^{3+}\text{Nb}_{0.09}$; $\langle M3-O \rangle = 2.005 \text{ \AA}$; $V_{M3} = 3.57 \text{ в.е.}$;

$M4 = \text{Fe}_{0.51}^{2+}\text{Ti}_{0.34}\text{Fe}_{0.15}^{3+}$; $\langle M4-O \rangle = 1.982 \text{ \AA}$; $V_{M4} = 3.06 \text{ в.е.}$

Нами сделан вывод, что позиция $M1$ с наибольшим средним расстоянием катион-анион $2.188 \text{ \AA}$ и средним зарядом $\sim +2$ — единственная, которая может содержать Mn^{2+} , а изученный минерал является первым Mn-доминантным представителем группы чевкинита.

Для минералов группы чевкинита известно два структурных типа — перрьерита и собственно чевкинита (рис. 2). При общем мотиве расположения атомов и одной и той же пространственной группе $P2_1/a$ (псевдо- $C2/m$) они обладают рядом индивидуальных особенностей, обусловленных способом сочленения $T1$ -тетраэдров гетерополиэдрического слоя с $M2$ -октаэдрами октаэдрического слоя.

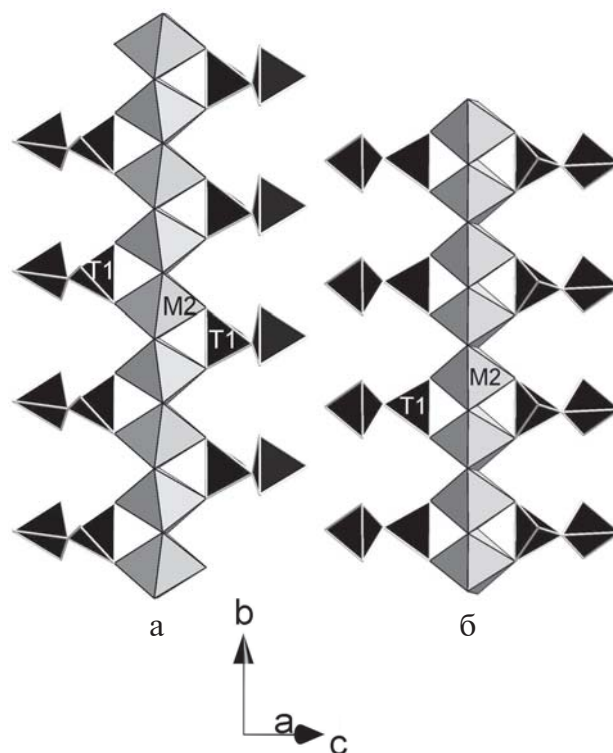


Рис. 2. Объединение Si-диортогрупп с $M2$ -октаэдрами в структурном типе чевкинита (а) и перрьерита (б)

Доминирующие компоненты в позициях минералов группы чевкинита

Минералы со структурным типом чевкинита ($\beta = 100.3—100.7^\circ$)									
	A1/A3	A2/A4	M1	M2/M2'	M3	M4	Пр.гр.	$\beta, ^\circ$	Ссылка
Христофшферит-(Ce)	Ce/Ce	Ce/Ce	Mn	Ti/Ti	Ti	Fe^{3+}	$P2_1/m$	100.58	н.р.
Чевкинит-(Ce)	Ce	Ce	Fe^{2+}	Ti	Ti	Ti	$C2/m$	100.54	8
Маониупингит	Ce	Ce	Fe^{3+}	Ti	Ti	Ti	$C2/m$	100.60	9
Дингдаохенгит-(Ce)	Ce	Ce	Ti	Ti	Ti	Fe^{2+}	$P2_1/a$	100.64	4
Поляковит-(Ce)	Ce	Ce	Mg	Ti	Cr	Cr	$C2/m$	100.54	7
Стронцичевкинит	Sr	Sr	Fe^{2+}	Ti	Ti	Ti	$P2_1/a$	100.32	3
Минералы со структурным типом перрьерита ($\beta = 113.5—114.2^\circ$)									
	A1	A2	M1	M2	M3		Пр.гр.	$\beta, ^\circ$	
Перрьерит-(Ce)	Ce	Ce	Fe^{2+}	Ti	Ti		$C2/m$	113.5	2
Перрьерит-(La)	La	La	Fe^{2+}	Ti	Ti		$P2_1/a$	113.64	1
Мацубарит	Sr	Sr	Ti	Ti	Ti		$C2/m$	114.14	5
Хезуолинит	Sr	Sr	Zr	Ti	Ti		$C2/m$	114.10	10
Ренгеит	Sr	Sr	Zr	Ti	Ti		$P2_1/a$	114.22	6

Эти особенности, геометрически выраженные в различающейся ориентировке тетраэдров и октаэдров, определяют метрику элементарных ячеек минералов и существенно сказываются на их порошковых рентгенограммах и морфологии кристаллов. Сопоставление представителей этих двух структурных типов дано в таблице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-05-00092) и Ведущей научной школы (НШ—2883.2012.5).

Литература

1. Чуканов Н. В., Бласс Г., Пеков И. В. и др. // Записки РМО. **2011**. Ч. 140. № 6. С. 34.

- Gottardi G. // Am. Mineral. **1960**. V. 45. P. 1.
- Haggerty S. E., Mariano A. N. // Contr. Mineral. Petrol. **1983**. V. 84. P. 365.
- Li G.W., Yang G.-M., Ma Z.-S., et al. // Kuangwu Xuebao. **2005**. V. 25. P. 313 (in Chinese).
- Miyajima H., Miyawaki R., Ito K. // Eur. J. Mineral. **2002**. V. 14. P. 1119.
- Miyawaki R., Matsubara S., Miyajima H. // J. Mineral. Petrol. Sc. **2002**. V. 97. P. 7.
- Popov V. A., Pautov L. A., Sokolova E. et al. // Can. Mineral. **2001**. V. 39. P. 1095.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. // Can. Mineral. **2004**. V. 42. P. 1013.
- Yang Z., Fleck M., Smith M., et al. // Eur. J. Mineral. **2002**. V. 14. P. 969.
- Yang Z., Giester G., Ding K., Tillmans E. // Eur. J. Mineral. **2012**. V. 24. P. 189.

Кристалломорфологические и анатомические особенности ювелирной шпинели месторождения Горон (Юго-Западный Памир, Таджикистан)

С. А. Ананьев¹, С. И. Коноваленко²

¹Институт горного дела, геологии и геотехнологии, СФУ, Красноярск; sananiev@mail.ru

²Томский государственный университет, Томск; konov@ggf.ru

Летом 1989 г. авторами данной публикации в верховьях долины р. Горон, находящейся в пределах Шахдаринского хребта Юго-Западного Памира, было обнаружено новое проявление благородной шпинели. На тот момент в данном районе это было второе после знаменитого месторождения Кухилал местонахождение ювелирной шпинели [1].

Месторождение Горон приурочено к верхней части архейских пород горанской серии, лежащей в основании Ваханской кристаллической толщи. Эти породы в районе проявления представлены сильно-мигматизированными светло-серыми биотитовыми гнейсами с мощными и протяженными пластами кальцит-доломитовых, доломитовых и доломит-магнезитовых мраморов. В мраморах повсеместно наблюдаются участки и зоны магнезиальных скарнов шпинель-форстеритового, флогопитового и энстатитового состава. Скарны подвержены наложенным процессам оталькования и серпентинизации, причем ювелирная шпинель связана с зонами вторичного изменения только шпинель-форстеритовой их разновидности, где она концентрируется в гнездах и прожилках мощностью до 0.2 м протяженностью до нескольких метров практически биминеральных шпинель-хлоритовых пород.

Шпинель представлена идиоморфными кристаллами розово-фиолетового цвета ювелирного качества, которые достаточно равномерно распределены в агрегате среднечешуйчатого серо-зеленого хлорита. По объему в породе хлорит несколько преобладает над шпинелью, однако по весу шпинель составляет в них 52—54 %, а хлорит 45—47 %. На остальные минералы в среднем приходится 1 %. Наиболее часто встречается оранжевый титанклиногумит (3.35 мас. % TiO_2) в виде крупных (до 5 см) сильно-трещиноватых желваков. Значительно реже наблюдается черный ильменит в виде мелких (до 1 мм) толстотаблитчатых кристаллов. В ряде гнезд отмечена более поздняя по времени формирования ассоциация низкотемпературных гидротермальных минералов, включающая в себя арагонит, гидроталькит, манассеит, образующих отдельные мелкие кристаллы и друзочки. Манассеит встречается иногда в виде бесцветных кайм замещения по краям чешуек хлорита. На контакте со шпинель-хлоритовыми гнездами и жилами скарны настолько сильно серпентинизированы, что нередко переходят в массивный серпентинит черно-зеленого цвета. Отдельные слабо переработанные желваки серпентинитов (до 10 см в диаметре) обнаруживаются и внутри шпинель-хлоритовых пород.

Размер кристаллов шпинели меняется от 3 до 20 мм. Они обладают идеальной прозрачностью. По составу она отвечает почти чистой магнезиальной разности с небольшой примесью герцинитового минала (4.5—5.0 % FeAl_2O_3). Данные оптической и мессбауэровской спектроскопии свидетельствуют о том, что розово-фиолетовая окраска обусловлена ведущей ролью ионов Fe^{2+} . Из других элементов-хромофоров в шпинели в незначительных количествах присутствуют Mn, Cr и Ti. Кристаллы горанской шпинели проявляют александритовый эффект. При дневном освещении их цвет более холодный — фиолетовый, а под лампой накаливания они приобретают заметный розовый оттенок, делающий их более привлекательными. В этом смысле данную шпинель можно считать «вечерним» камнем. Шпинель с аналогичными оптическими свойствами встречается крайне редко. Подобная шпинель известна в Танзании, на Цейлоне и Мадагаскаре.

Шпинель часто образует правильные кристаллы октаэдрического габитуса либо двойники по (III), а также более сложные срастания с ярко выраженными ступенчато-пластинчатыми скульптурами роста и следами частичного их растворения (рис. 1, 2).



Рис. 1. Кристаллы шпинели со ступенчато-пластинчатыми скульптурами роста



Рис. 2. Двойниковый сросток кристаллов по шпинелевому закону

Взаимоотношения кристаллов шпинели с вмещающим клинохлором неоднозначны. Обычно, и одиночные кристаллы шпинели, и их более сложные сростки резко идиоморфны к мелко- и среднечешуйчатым агрегатам хлорита, и листочки последнего вынуждены приспосабливаться к уже существующим поверхностям граней, ориентируясь базальной плоскостью вдоль них. Это приводит к тому, что шпинель-хлоритовый агрегат очень легко поддается обогащению. Кристаллы шпинели буквально извлекаются из хлоритовой «кипелки» руками, оставляя «ограниченные» гнезда, несущие на стенках сложный узор отпечатанных октаэдрических граней. С другой стороны, часть кристаллов шпинели обнаруживает узкие щелевидные каналы, выполненные хлоритовым агрегатом.

По морфологии кристаллов и скульптурам на гранях горная шпинель имеет полное соответствие с октаэдрическими кристаллами алмазов I разновидности по минералогической классификации алмазов Ю. Л. Орлова [2, 3]. Они имеют такие же грубоступенчатые формы граней с правильными пирамидальными углублениями, форма которых соответствует отрицательным трехгранным пирамидам, большинство которых усечены плоским дном. Внутри некоторых кристаллов шпинелей встречаются пучки радиально расходящихся тонких каналов (рис. 3). Исходной точкой их обычно является микроскопического размера минеральное включение округлой формы. Вероятно это тип включений, называемый «шпинель в шпинели». Такие каналы могут достигать поверхности граней и завершаться расширяющимся пирамидальным углублением. Такие формы растворения возникают на дислокациях, которые имеют вид радиально-лучистых пучков. Аналогичное присутствие таких дислокаций также установлено в



Рис. 3. Типичный дефект кристаллов шпинели в виде минерального включения и радиального пучка полых каналов

кристаллах алмаза [3]. Образование описанных скульптур на гранях горной шпинели связано с сочетаниями процессов роста и растворения. Результатом последнего являются не только полые каналы и закругленность ребер, но и щелевидные углубления, возникающие иногда в местах выхода на поверхность кристалла двойниковой плоскости.

В завершении можно констатировать, что горная шпинель уникальна по многим своим особенностям. Сюда можно отнести: необычно большое содержание и равномерное распределение ее в материнской породе; легкую ее обогатимость; высокое ювелирное качество кристаллосырья; уникальное значение идиоморфных октаэдрических кристаллов и двойников по шпинелевому закону с ярко выраженными скульптурами на гранях как дорогостоящего коллекционного материала; необычные оптические свойства, проявляющиеся в заметной дисперсии и ярко выраженном александритовом эффекте; высокую однородность шпинели по цвету и прозрачности в ограненном виде и хорошую сочетаемость ее в ювелирных украшениях с другими ювелирными камнями.

Литература

1. Коноваленко С. И., Ананьев С. А., Васильева Е. Р., Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П. Находка хлоритовых пород с благородной шпинелью в магнезиальных скарнах (Юго-Западный Памир) // Геология рудных месторождений, № 6. 1991. С. 100—103.
2. Геммология алмаза: учебник / Ю. П. Солодова, М. В. Николаев, К. К. Курбатов и др. М., 2008. 416 с.
3. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М: Наука, 1984. 170 с.

Сидеритовые бактериолиты в нижнекаменноугольных отложениях на Приполярном Урале

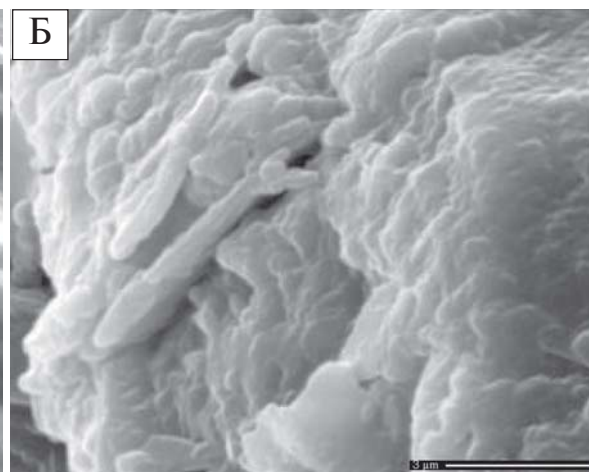
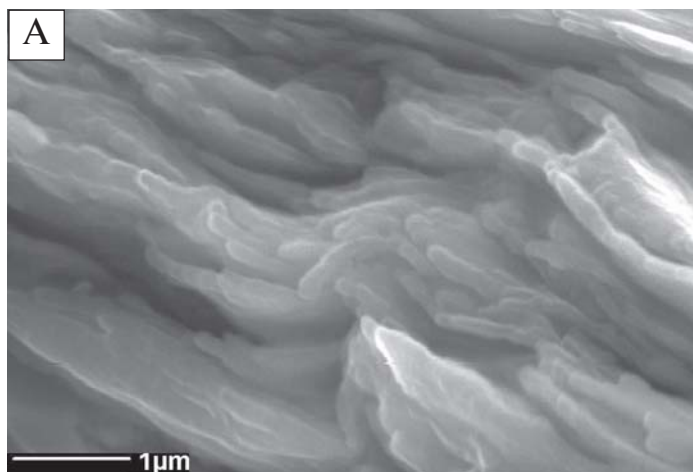
А. И. Антошкина, Н. Н. Рябинкина
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В последние десятилетия применение новых методов исследований на наноуровне дали возможность распознавать биогенную природу многих литологических объектов, считавшихся абиогенными.

В турнейско-визейских отложениях нижнего карбона Приполярного Урала в разрезе р. Кожым, район руч. Нортничаэль А. А. Чумаковым в 40-е годы установлены и описаны разнообразные сидеритовые конкреции и пласты. Детальные литолого-палеонтологические исследования были проведены В. А. Чермных (1976), а собственно конкреции изучались М. В. Багдасаровой (1966) и др. Согласно В. А. Чермных, в серых аргиллитах пачки VIII (1.5 м) обильны своеобразные сидеритовые конкреции диаметром до 20—30 см. Пачка аргиллитов залегает в кровле косьвинского горизонта. Конкрекции отличаются лепешковидной формой и бугристой поверхностью от других сидеритовых конкреций. В. А. Чермных определил их как псевдоморфозы сидерита по бурым водорослям типа *Fucales* sp. и выделил пачку VIII как маркирующий «водорослевый горизонт» для косьвинского горизонта. Остатков других организмов в этих конкрециях не встречено. Выше по разрезу в пачке X радаевского горизонта среди глинисто-известковистых аргиллитов В. А. Чермных отмечает скопления подобных сидеритовых псевдоморфоз. М. В. Багдасарова (1966) при изучении сидеритовых конкреций этого разреза выделила среди них четыре морфотипа. Мелкобугристые конкрекции отнесены к четвертому типу, в которых так называемые «водорослевые» веточки считались карбонатными двухкомпонентными (сидероплезит+сидерит) образованиями, а вмещающая основная масса — более глинистой, состоящей из одной фазы — сидероплезита.

Определение этих конкреций как «водорослевых» заинтересовало нас. Срезы конкреций показали пелитоморфную структуру и пятнистую текстуру из сочетаний округлых и овальных карбонатных образований более темного цвета в серой основной карбонатной массе. В шлифах выявлена насыщенность породы органическим веществом (ОВ), аутигенным кремнеземом с незначительным количеством терригенной примеси кварца, слюд, пирита. Обилие аутигенного кремнезема и придает основной массе более светлый облик. Фазовый состав глинистой фракции порошков из конкреций и вмещающих аргиллитов показал, что в темных пятнах в конкреции присутствуют сидерит, кварц и доломит(?), а в светлых — сидерит, кварц, доломит и каолинит(?). Вмещающие конкреции аргиллиты сложены каолинитом и кварцем, а также доломитом, кальцитом, иллитом, хлоритом (измененный, реликты) и серпентином. Изучение структуры ОВ, покрывающего все составные компоненты конкреций, на рамановском спектрометре выявило неструктурированное углеродистое вещество, характерное для сапропелевой органики, которое при прожигании дает пики сажи. В некоторых точках ОВ при усилении прогрева проявляется спектр высокотемпературного компонента стеклоподобного углерода пока не установленной этиологии. Электронно-микроскопическое изучение сидеритовых конкреций показало, что они имеют бактериоморфную структуру, в ориентировке которой отчетливо просматривается распределение бактериальных клеток по наслоению, отражая рост конкреции (см. рисунок). Т. е. данные сидеритовые конкреции правильнее называть сидеритовыми бактериолитами.

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железо-марганцевых кон-



Бактериоморфная структура сидеритовых «водорослевых» псевдоморфоз. Обр. Ко-пV-2-06, р. Кожым (А) и структура fossilized биопленки с нитевидными и коккоидными формами из архейской (лопийской) коры выветривания, оз. Воронье, Лехтинская структура, Карелия (по: Ископаемые бактерии..., 2011, табл. XI) — (Б)

креций свидетельствуют многочисленные находки в них тонкодисперсных самородных металлов. В ходе своей жизнедеятельности микроорганизмы активно преобразуют соединения железа и других металлов, образуя пириты, фосфориты, сидериты и т.д. (Ellwood et al., 1988). В атласе по ископаемым бактериям и бактериоморфным структурам указан 81 биогенный минерал (Ископаемые бактерии..., 2011). Морфологическое и микроструктурное сходство современных и древних железо-марганцевых и карбонатных конкреций позволяет предполагать, что формирование сидеритовых конкреций на дне палеобассейна проходило также благодаря жизнедеятельности железоокисляющих бактериальных сообществ. Мёссбуэровские исследования минералов, образованных в процессе алкофильной железоредукции (Чистякова и др., 2007), показали, что формирование новых фаз состоит из двух основных процессов: в результате микробного восстановления Fe(III) образуются атомы Fe²⁺, параллельно идет процесс окисления ОВ (в случае сидерита — до уголекислоты). Наличие в осадке углерода является источником появления и размножения бактериальных колоний.

Наличие большого количества аутигенного кремнезема в изучаемых сидеритовых конкрециях позволяет говорить о присутствии не только железоредуцирующих, но и силикатных бактерий, которые способны использовать энергию химических связей глинистых минералов для производства собственной органики и производства АТФ (Алексеева и др., 2009). Изучение процессов преобразования глинистых минералов (сметит-цеолита, иллита, каолинита и бентонита) и содержащихся в них примесей оксидов (гидроксидов) железа под воздействием щелочного цианобактериального сообщества показало следующие процессы: усиление выноса обменных оснований, растворение силикатов и оксидов железа. При этом преобразование глинистых минералов, происходящие при активном фотосинтезе цианобактерий (до 14 сут) и при деструкции органической массы (28—60 сут) принципиально различаются. Для сметит-цеолита и иллита имеют место процессы растворения силикатов и оксидов (вынос Si и Fe), вынос обменных оснований (К), которые фиксируются и на стадии продукции биомассы, и на этапе деструкции ОВ. Для двух других минералов более характерными являются процессы неосинтеза — формирование карбонатов (предположительно сидерита для бентонитовой глины и Mg-кальцита для каолиновой глины).

По данным Е. Б. Наймарк с соавторами (2009), бактерии копируют реакции косного мира, лишь совершенствуя «технологию» производства. Бактерии используют субстрат в качестве донора или акцептора электронов, а минеральные вещества встраиваются в метаболизм бактерий, превращаясь при

этом в доступную для других организмов форму. Консолидация и аггезия осадков при этом может идти без изменения энергетического баланса и химического состава субстрата.

Древние коры выветривания являются практически единственными достоверными свидетельствами существования на Земле континентальных обстановок и зачастую становятся важнейшими источниками информации об условиях, в которых происходило развитие биосферы. Минерализованные остатки биогенных структур обнаружены во всех изученных месторождениях бокситов, как в латеритных, так и в переотложенных. В аргиллитах, вмещающих сидеритовые бактериолиты, нами установлен серпентин, который может иметь метасоматическо-гидротермальное, так и гипергенное происхождение за счёт ультраосновных пород. И может служить источником Mg и Si при их бактериальном преобразовании. По мнению Я. Э. Юдовича (Геохимия..., 1979), сидеритонесущая глинистая толща нижнего карбона содержит продукты переотложения кор выветривания, образовавшихся по основным и ультраосновным породам. Остается открытым вопрос об автохтонности и аллохтонности материала кор выветривания.

Литература

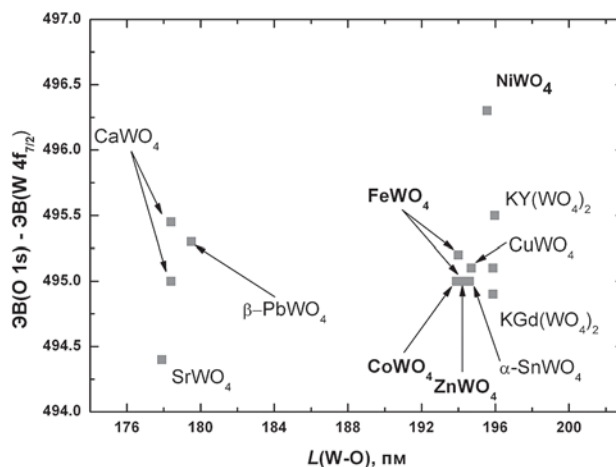
- Алексеева Т. В., Сапова Е. В., Герасименко Л. М., Алексеев А. О. Преобразование глинистых минералов под воздействием алкофильного цианобактериального сообщества // Микробиология, 2009. Т. 78, № 6. С. 816—825.
- Багдасарова М. В. К минералогии терригенных отложений нижнего карбона Приполярного Урала // Фации и условия формирования нефтегазо производящих свит. М.: Наука, 1966. С. 64—92.
- Геохимия опорных разрезов нижнего карбона и перми на р. Кожиме (Приполярный Урал) / Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Андреев Г. И. и др. // Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979. С. 3—36 (Тр. ИГ Коми филиала АН СССР; вып. 28).
- Заварзина Д. Г., Кевбрин В. В., Жилина Т. Н., Чистякова Н. И., Шапкин А. А., Заварзин Г. А. Восстановление синтезированного ферригидрита бинарной анаэробной культурой *Anaerobacillus Alkalilacustris* и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* при росте на магните, pH 9.5 // Микробиология, 2011. Т. 80, № 6. С. 1—16.
- Наймарк Е. Б., Ерощев-Шак В. А., Чижикова Н. П., Компанцева Е. И. Взаимодействие глинистых минералов с микроорганизмами: обзор экспериментальных данных // Журнал общей биологии, 2009. Т. 70, № 2. С. 155—167.
- Чистякова Н. И., Русаков В. С., Заварзина Д. Г., Гренеш Ж.-М. Исследования кинетики процесса бактериального синтеза минералов железа методами мессбауэровской спектроскопии // Известия РАН. Серия физическая, 2007. Т. 71, №9. С. 1325—1329.
- Ellwood B. B., Chrzanowski T. H., Hrouda F., Long G. J., Buhl M. L. Siderite formation in anoxic deep-sea sediments: A synergetic bacteria controlled process with important implications in paleomagnetism // Geology, 1988. V. 16, no. 11. P. 980—982.

Ионность связей W-O в кристаллах семейства вольфрамита по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В. В. Атучин

Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
СО РАН, Новосибирск; atuchin@thermo.isp.nsc.ru

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) внутренних уровней является прямым методом исследования параметров химических связей в сложных оксидных соединениях. При образовании оксидной химической связи валентные электроны смещаются от металла к кислороду, что в свою очередь приводит к значительному изменению экранирования внутренних электронных оболочек и, соответственно, к изменению энергии выхода (ЭВ) фотоэлектронов с внутренних оболочек атомов. Данный эффект может быть обнаружен как изменение ЭВ в РФЭС спектрах [1–3]. Обычно свойства W-O связей в вольфраматах рассматриваются с использованием значений ЭВ для линий O 1s и W 4f_{7/2}. В качестве структурного параметра оптимально применять среднюю длину химической связи $L(W-O)$ в кристалле. Однако разность ЭВ значений $\Delta(O-W) = \text{ЭВ}(O\ 1s) - \text{ЭВ}(W\ 4f_{7/2})$ более чувствительна к изменениям ионности химических связей [3, 4]. Кроме того, такой параметр нечувствителен к разнице в калибровке шкалы ЭВ, которая всегда проблематична при исследовании диэлектрических материалов. Вольфраматы с известными структурными и электронными параметрами представлены на рисунке. Кристаллы семейства вольфрамита выделены шрифтом. Для построения данной диаграммы использованы результаты собственных измерений и литературные данные. Видно, что параметр $\Delta(O-W)$, характеризующий усредненную ионность связей W-O, практически не зависит от типа координации ионов W⁶⁺ ионами кислорода. Видно, что соединения MWO₄ (M = Fe, Co, Zn), относящиеся к структурному типу вольфрамита, образуют плотный кластер, что говорит об идентичности средней ионности связей W-O в этих кристаллах. В то же время параметр $\Delta(O-W)$, измеренный для NiWO₄, значительно превышает общий уровень. Можно предположить, что в РФЭС эксперименте измерялся порошковый образец с высокой концентрацией OH групп на поверхности, что и привело к завышению значений ЭВ(O 1s) и $\Delta(O-W)$. Таким образом, для данного



Зависимость $\Delta(O-W) = \text{ЭВ}(O\ 1s) - \text{ЭВ}(W\ 4f_{7/2})$ от $L(W-O)$ в вольфраматах

вольфрамата необходимо проведение повторных РФЭС измерений с использованием аккуратно приготовленного образца.

Литература

1. Atuchin V. V., Kesler V. G., Kokh A. E., Pokrovsky L. D. X-ray photoelectron spectroscopy study of b-BaB₂O₄ optical surface // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 223. P. 352–360.
2. Atuchin V. V., Alekseeva O. A., Kesler V. G., Pokrovsky L. D., Sorokina N. I., Voronkova V. I. Chemical shifts of atomic levels and structure of K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO₄, x = 0–0.23, solid solutions // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. N. 8. P. 2349–2355.
3. Ramana C. V., Atuchin V. V., Becker U., Ewing R. C., Isaenko L. I., Khyzhun O. Yu., Merkulov A. A., Pokrovsky L. D., Sinelnichenko A. K., Zhurkov S. A. Low-energy Ar⁺ ion-beam-induced amorphization and chemical modification of potassium titanyl arsenate (001) crystal surfaces // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. N. 6. P. 2702–2708.
4. Atuchin V. V., Kesler V. G., Sapozhnikov V. K., Yakovenchuk V. N. X-ray photoelectron spectrometry and binding energies of Be 1s and O 1s core levels in clinobarylite, BaBe₂Si₂O₇, from Khibiny massif, Kola peninsula, *Mater. Charact.* 2008. V. 59. N. 9. P. 1329–1334.
5. Atuchin V. V., Zhang Zhaoming, Chemical bonding between uranium and oxygen in U⁶⁺-containing compounds // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 420. P. 222–225.

Взаимосвязь структурных и электронных параметров безводных кристаллов боратов

В. В. Атучин

Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики полупроводников
им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск; *atuchin@isp.nsc.ru*

Многие боратные кристаллы со структурой без центра инверсии относятся к базовым материалам современной нелинейной оптики [1–4]. Безводные неорганические бораты обладают такими выигрышными свойствами как широкий спектральный диапазон прозрачности, возможность фазового согласования световых волн, рекордно высокие пороги оптического повреждения. Указанные характеристики определяют широкое применение нелинейных боратных кристаллов для преобразования оптических частот в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра. В то же время хорошо известно, что неорганические бораты не обладают высокой инертностью по отношению к химическим реагентам и атмосфере. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является эффективным методом контроля химического состава поверхности и состояния различных металлических ионов в оксидной матрице. Цель настоящего исследования заключается в рассмотрении соотношения, связывающего энергии выхода фотоэлектронов с внутренних уровней В 1s и О 1s с усредненной длиной химической связи В–О в многокомпонентных боратных кристаллах.

При образовании сложного оксида валентные электроны сдвигаются от ионов металлов к ионам кислорода до достижения минимальной энергии кристаллической решетки. Это состояние с одной стороны описывается симметрией и параметрами решетки, определяемыми из структурных измерений, а с другой стороны — химическим сдвигом энергий внутренних атомных уровней. Точное измерение энергий выхода в оксидах затрудняется эффектами зарядки поверхности. Более удобным энергетическим параметром для описания связей В–О в боратах является разность энергий $\Delta(O\ 1s - B\ 1s) = BE(O\ 1s) - BE(B\ 1s)$.

Для боратов характерны сложные фундаментальные строительные блоки, образованные треугольниками BO_3 и тетраэдрами BO_4 . В нашем анализе для описания связывания В–О применяется средняя длина химической связи $L(B-O)$, варьирующаяся в различных боратных соединениях благодаря наличию других катионов в кристаллической решетке. Величина $\Delta(O\ 1s - B\ 1s)$ как функция $L(B-O)$ по-

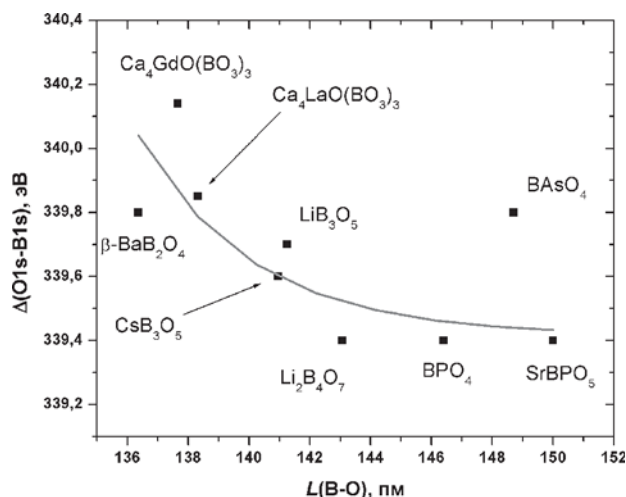


Рис. 1. Зависимость $\Delta(O\ 1s - B\ 1s)$ от $L(B-O)$ в боратах

казана на рисунке. Представлены все бораты, для которых к настоящему моменту известны РФЭС измерения. Очевидно слабое изменение значения $\Delta(O\ 1s - B\ 1s)$ в серии кристаллов $SrBPO_5$, BPO_4 и $Li_2B_4O_7$, содержащих только BO_4 группы. Выброс $BAsO_4$ предположительно порожден ошибкой при РФЭС измерениях. Заметное возрастание величины $\Delta(O\ 1s - B\ 1s)$ отмечено в боратах, содержащих только треугольники BO_3 : $\beta-BaB_2O_4$, $Ca_4GdO(BO_3)_3$ и $Ca_4LaO(BO_3)_3$. Остальные кристаллы со смешанной координацией бора обладают промежуточными значениями $\Delta(O\ 1s - B\ 1s)$. Рассмотренная корреляция указывает на различие в степени сдвига электронной плотности в боратах с различной координацией катионов.

Литература

1. Hu Zhang-Gui, Yoshimura Masashi, Mori Yusuke, Sasaki Takatomo. Design and growth of new NLO crystals for UV light generation // J. Cryst. Growth 2005. V. 275. P. 232–239.
2. Chen C., Lin Z., Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals // Appl. Phys. B 2005. V. 80. P. 1–25.
3. Ye Ning, Zeng Wenrong, Jiang Jie, Wu Baichang, Chen Chuangtian, Feng Baohua, Zhang Xiulan. New nonlinear optical crystal $K_2Al_2B_2O_7$ // J. Opt. Soc. Am. 2000. V. 17. P. 764–768.
4. Atuchin V. V., Kesler V. G., Kokh A. E., Pokrovsky L. D. X-ray photoelectron spectroscopy study of $\beta-BaB_2O_4$ optical surface // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 223. P. 352–360.

Особенности строения халькогенидов золота(I), меди(I) и серебра(I) с линейными группами X–(Au,Cu,Ag)–X. Аспекты изоструктурности и морфотропии

В. В. Бакакин¹, Ю. В. Серёткин²

¹ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск; bakakin@niic.nsc.ru

²ИГМ им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск; yuvvs@igm.nsc.ru

Даётся сравнительный кристаллоструктурный анализ тройных монокхалькогенидов золота(I), меди(I) и серебра(I) с общей формулой $A_3[MX_2]$. Здесь MX_2 — характерные линейные группы из набора [(S,Se,Te)–(Au,Cu,Ag)–(S,Se,Te)]^{3–}, а A — одновалентные катионы Li, Na, K, Ag с величинами ионных радиусов в диапазоне 0.6–1.4 Å. Размеры «линеек» X–M–X также заметно отличаются: Te–Au–Te 5.22 Å, Se–Au–Se 5.20 Å, S–Ag–S 4.74 Å, S–Au–S 4.68 Å, S–Cu–S 4.36 Å. Основные структурные характеристики даны в Таблице. Отметим, что 5 из 12 соединений — минералы. Приведены кристаллохимические координационные формулы, информативная выгода использования которых несомненна.

Структуры интерпретируются в едином ключе на основе *сфеноидального* представления [1]. Его сущность заключается в рассмотрении всего кристаллического пространства — с упаковочными атомами X в рамках объемноцентрированной, плотнейшей или гибридной схемы — как совокупности элементарных отсеков (сфеноидов). По топологии сфеноид это синоним тетраэдра. В структуре сфеноиды, индивидуально или группируясь посредством обобщения гра-

ней, составляют координационные полиэдры как внеупаковочных атомов, так и пустот-вакансий.

В зависимости от размерных соотношений компонентов монокхалькогениды $A_3[MX_2]$ кристаллизуются в пяти структурных типах, различающихся или схемой анионной упаковки или характером распределения катионов в аналогичной анионной матрице.

Неожиданно интересен результат для изоморфной серии Ag_3AuX_2 (X = S,Se). Данные монокристалльного рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о существовании двух твёрдых растворов: более селенистого состава Ag_3AuSe_2 – Ag_3AuSeS с кубической структурой петцитового типа (пр. группа $I4_132$) и более сернистого состава $Ag_3AuS_{0.5}S_{1.5}$ – Ag_3AuS_2 с тригональной структурой другого типа (пр. группа $R\bar{3}c$). Структуры различаются характером распределения катионов Ag^+ и Au^+ в общей S-Se объемноцентрированной матрице (отметим статистический характер заселения). Морфотропный переход связан с размерным сжатием анионной матрицы и соответственно укорочением расстояний Ag–Ag в тетраэдрах-сфеноидах с общими ребрами до критических величин ≤ 3.0 Å.

Структурные характеристики монокхалькогенидов $A_3[MX_2]$

Соединение	Тип структуры	Параметры ячейки (Å)			Простр. группа	V_N (Å ³)	Тип анионной упаковки, координационная формула	Лит.
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
Li ₃ AuS ₂	I	5.769	11.287	6.281	<i>Ibam</i>	17.0	ПКУ*, $Li_3^{[4]}Au^{[2]}S_2^{(7)}$	[3]
Na ₃ AgS ₂	I	6.380	12.581	6.896	<i>Ibam</i>	23.1	ПКУ*, $Na_3^{[4]}Ag^{[2]}S_2^{(7)}$	[4]
Na ₃ AuS ₂	II	7.623	—	16.672	$R\bar{3}c$	23.3	ОЦК ^{rh} , $Na_3^{[4]}Au^{[2]}S_2^{(7)}$	[5]
K ₃ AuSe ₂	II	8.903	—	18.09	$R\bar{3}c$	34.5	ОЦК ^{rh} , $K_3^{[4]}Au^{[2]}Se_2^{(7)}$	[6]
Ag ₃ AuS ₂ (=ютенбогардит)	III	13.710	—	17.117	$R\bar{3}c$	19.4	ОЦК ^{rh} , $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}S_2^{(7)}$	[7]
Ag ₃ Au(S _{1.5} Se _{0.5})	III	13.775	—	17.210	$R\bar{3}c$	19.6	ОЦК ^{rh} , $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}(S,Se)_2^{(7)}$	[8]
Ag ₃ Au(S _{1.0} Se _{1.0})	IV	9.863	—	—	<i>I4</i> ₁ 32	20.0	ОЦК, $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}(S,Se)_2^{(7)}$	[8]
Ag ₃ Au(S _{0.5} Se _{1.5})	IV	9.924	—	—	<i>I4</i> ₁ 32	20.4	ОЦК, $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}(S,Se)_2^{(7)}$	[8]
Ag ₃ AuSe ₂ фишессерит	IV	9.965	—	—	<i>I4</i> ₁ 32	20.6	ОЦК, $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}Se_2^{(7)}$	[9]
Ag ₃ AuTe ₂ петцит	IV	10.385	—	—	<i>I4</i> ₁ 32	23.3	ОЦК, $Ag_3^{[4]}Au^{[2]}Te_2^{(7)}$	[10]
Ag ₃ CuS ₂ ялпаит	V	8.671	—	11.757	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i>	18.4	ПКУ*, $Ag^{[6]}Ag_2^{[4]}Cu^{[2]}S_2^{(8)}$	[11]
Ag ₃ CuSe ₂ селеноялпаит	V	8.939	—	11.844	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i>	19.7	ПКУ*, $Ag^{[6]}Ag_2^{[4]}Cu^{[2]}Se_2^{(8)}$	[12]

Примечания. Одинаковыми римскими цифрами обозначены изоструктурные соединения. V_N — объём соединения, нормализованный на один атом [2]. ПКУ* — плотнейшая кубическая упаковка, ортогонально деформированная; ОЦК — объемноцентрированная упаковка, с индексом *rh* — ромбоэдрически деформированная.

Ещё один важный результат: минерал ютенбогардит Ag_3AuS_2 интерпретируется в тригональной (ромбоэдрической) сингонии, а не в тетрагональной с (петцитоподобной структурой), как декларируется в литературе. Его структура идентична таковой для крайнего члена ряда Ag_3AuS_2 [8].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-05-00504).

Литература

1. Бакакин В. В. Кристаллические структуры халькогенидов золота, серебра и натрия: сфероидальное представление // Кристаллография, 2011, Т. 56, № 6, С. 1037—1046.
2. Бакакин В. В., Серёткин Ю. В. Унифицированные формульные и объёмные характеристики в сравнительной кристаллохимии природных цеолитов // Ж. Структ. Химии. 2009. Т. 50, Приложение. С. S123—S130.
3. Huang F. Q., Yang Y.-T., Flaschenriem C., Ibers J. A. Syntheses and structures of LiAuS and Li_3AuS_2 // Inorgan. Chem. 2001. V. 40. P. 1397—1398.
4. Klepp K. O., Bronger W. Ein Thioargentat mit isolierten Anionen. J. Less-Common Metals. 1985. V. 106. P. 95—101.
5. Klepp K. O., Bronger W. Darstellung und Kristallstruktur von Na_3AuS_2 . Ein Thioaurat mit isolierten Anionen // J. Less-Common Metals. 1987. V. 132. P. 173—179.
6. Klepp K. O., Weithaler C. Crystal structure of tripotassium diselenoaurate(I), K_3AuSe_2 // Z. Kristallogr. 1995. V. 210. P. 221—221.
7. Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Pal'anova G. A., Kokh K. A. Synthesis and crystal structure of the trigonal silver(I) dithioaurate(I), Ag_3AuS_2 // Cryst. Gr. Des. 2011. V. 11. P. 1062—1066.
8. Seryotkin Yu. V., Pal'anova G. A., Bakakin V. V., Kokh K. A. Synthesis and crystal structure of the silver(I) dichalcogen aurates(I): morphotropic transformation in the $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$ series // Cryst. Gr. Des. 2012 (in press).
9. Bindi L., Cipriani C. Structural and physical properties of fischesserite, a rare gold-silver selenide from the de Lamar Mine, Owyhee County, Idaho, USA // Can. Mineral. 2004. V. 42. P. 1733—1737.
10. Шапур Хамид, Победимская Е. А., Спиридонов Э. М., Белов Н. В. Уточнённая структура петцита AuAg_3Te_2 // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 3. С. 483—486.
11. Baker C. L., Lincoln F. J., Johnson A. W. S. Crystal structure determination of Ag_3CuS_2 from powder X-ray diffraction data // Australian J. Chem. 1992. V. 45. P. 1441—1449.
12. Bindi L., Pratesi G. Selenojalpaite, Ag_3CuSe_2 , a new mineral species from the Skrikerum Cu—Ag—Tl selenide deposit, southeastern Sweden // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1373—1377.

Опико-спектроскопические характеристики алмазов II и IV разновидности

Л. Д. Бардухинов, Т. А. Антонова

НИГПАК «АЛРОСА», Мирный; *AntonovaTA@alrosa.ru*

Наиболее распространенными методами, применяющимися для изучения дефектов в алмазах, являются методы оптической спектроскопии. При описании алмазов из коренных и россыпных источников широко используется такая характеристика как окраска кристаллов.

Окраска алмаза является информативным типоморфным признаком и в меньшей мере имеет субъективный характер по сравнению со степенью прозрачности. Она служит одним из основных признаков, положенных в основу современно минералогической классификации по комплексу взаимосвязанных признаков и свойств, при выделении генетических разновидностей алмазов [1].

Необходимо отметить тесную корреляционную связь окраски алмазов с их генетическими минералогическими разновидностями по Орлову. Для алмазов II разновидности типичными являются желтая, желто-оранжевая и табачно-зеленая окраски [2]. Характерная желтая окраска для алмазов II разновидности по Орлову зависит от поглощения в видимой области, которое начинается с 477 нм и усиливается в сторону коротких длин волн. Интенсивность окраски непосредственно связана с содержанием С-дефекта. Окраска алмазов IV разновидности обусловлена оптическими свойствами оболочки. В зависимости от насыщенности микровключениями оболочки могут быть полупрозрачными и непрозрачными. Непрозрачную оболочку не просто обнаружить методами ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области.

Наибольший интерес для изучения окраски алмазов вызывают II и IV разновидности. При этом для диагностики С-дефекта в алмазах необходимо их комплексное исследование с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии в видимой области и методом лазерной фотолюминесценции.

Исследования природы окраски проводились методом спектроскопии поглощения в видимой области спектра. Для регистрации спектров поглощения в области 380—900 нм алмазов произвольной формы размером более 0.5 мм использовался спектрофотометр UV2550 фирмы Шимадзу (Япония) при комнатной температуре. По полученным спектрам определялось наличие и концентрации дополнительных азотных дефектов, определяющих окраску, условия образования и воздействия на кристалл в постростовой период.

Измерения спектров ИКС (инфракрасная спектроскопия) проводились на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Nupreion 2000 в диапазоне 400—4000 см⁻¹, с возможностью охлаждения детектора до температуры жидкого азота (–196 °С).

Регистрация спектров фотолюминесценции производилась на компьютеризированном двойном призмном монохроматоре ДМР4 в диапазоне 345—800 нм, при комнатной температуре. Источник излучения — азотный лазер ИЛГИ 505, излучающий на длине волны 337 нм с частотой 100 Гц, фотоприемник — ФЭУ 106. Установка оборудована электронной схемой задержки, позволяющей регистрировать спектры медленных компонент люминесценции. Регистрация медленных компонент предназначена для разделения полос люминесценции, находящихся в одном спектральном диапазоне. Измерения проводились с шагом 0.5 нм, диапазон напряжений ФЭУ 700—1000 В. Люминесцентная спектроскопия применяется только для качественного определения дефектного состава вследствие сильного взаимного влияния дефектов, концентрационного тушения, неоднородности в распределении дефектов в объеме, отражения от поверхности, сложностей в учете формы и ориентации кристалла, отсутствия надежных моделей дефектов и т. д. Интерпретация полученных спектров проводилась индивидуально для каждого кристалла. Так как регистрация проводилась при комнатной температуре, наличие и соотношение дефектов (N3, H3, H4, S1-S3, 575, 640 нм и других) оценивалось по интенсивности их фононного повторения.

Алмазы разновидности II встречаются редко. Это кристаллы кубической формы, желтые, с повышенным содержанием С-дефектов, B1- и B2-дефекты отсутствуют. Типы IaA+Ib, Ib по физической классификации. Преимущественно их находят в виде единичных кристаллов в россыпях Урала, Приленской и Анабарской областей и в некоторых кимберлитовых трубках (Удачная, Кимберли). Среди мелких алмазов из россыпей содержание их может быть преобладающим.

Алмазы из IV разновидности — алмазы в оболочках. Ядром служит, как правило, кристалл I разновидности, оболочка (желтая или зеленовато-желтая) обогащена С-дефектами с концентрацией до 5·10¹⁹ см⁻³. Окраска алмазов этой разновидности обусловлена оптическими свойствами оболочек. В зависимости от насыщенности микровключениями оболочки могут быть полупрозрачными и непрозрачными. Наиболее распространены оболочки желтой и зеленовато-желтой окраски. Менее прозрачными оболочками свойственен молочно-серый и серый цвет. Иногда попадают также черные с зеленым оттенком кристаллы.

Анализ спектров поглощения показал, что на окраску алмазов чаще всего одновременно влияют несколько факторов. Большинство из них связано со

спектральными проявлениями различных структурных дефектов азота — доминирующей примеси в алмазах и комплексов азота с собственными дефектами алмаза — вакансиями, дислокациями и т. д. [2, 3].

Для кристаллов II и IV разновидностей по Ю. Л. Орлову определялась по коэффициенту поглощения полосы С-центра на 477 нм.

В ИК-спектре природных алмазов II разновидности выделяется система полос 1345, 1135, 1100 см^{-1} (рис. 1), отвечающие за поглощение азота в форме С-дефекта. Концентрацию С-центров оценивают по интенсивности головной полосы этой системы поглощения в инфракрасных спектрах алмазов α_c (1135 см^{-1}), которую в случае присутствия А-центров разделяли с А-системой поглощения по методике [2]. Внутреннее строение алмазов чрезвычайно разнообразно и зачастую неоднородно, что косвенным образом свидетельствуют о различиях и изменениях состава и *PT*-параметров их ростовой среды. Отличия кристаллов или их внутренних зон выявляются разными методами, в частности, абсорбционной спектроскопией.

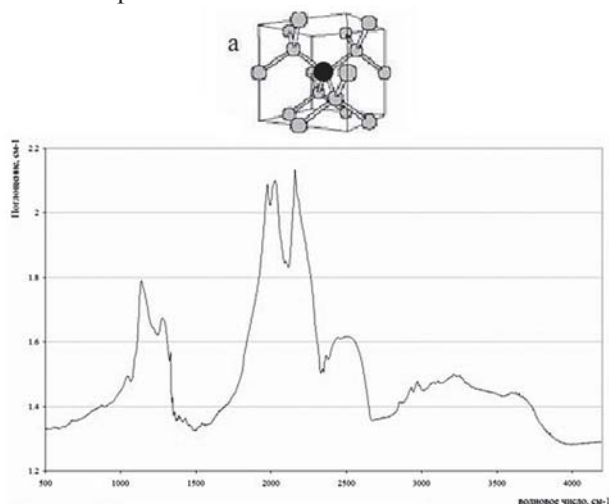


Рис.1. Структурная модель и ИК — спектр поглощения алмаза с С-дефектом. Черные кружки-атома азота, белые соответствуют положению вакансий (Goss, 2002)

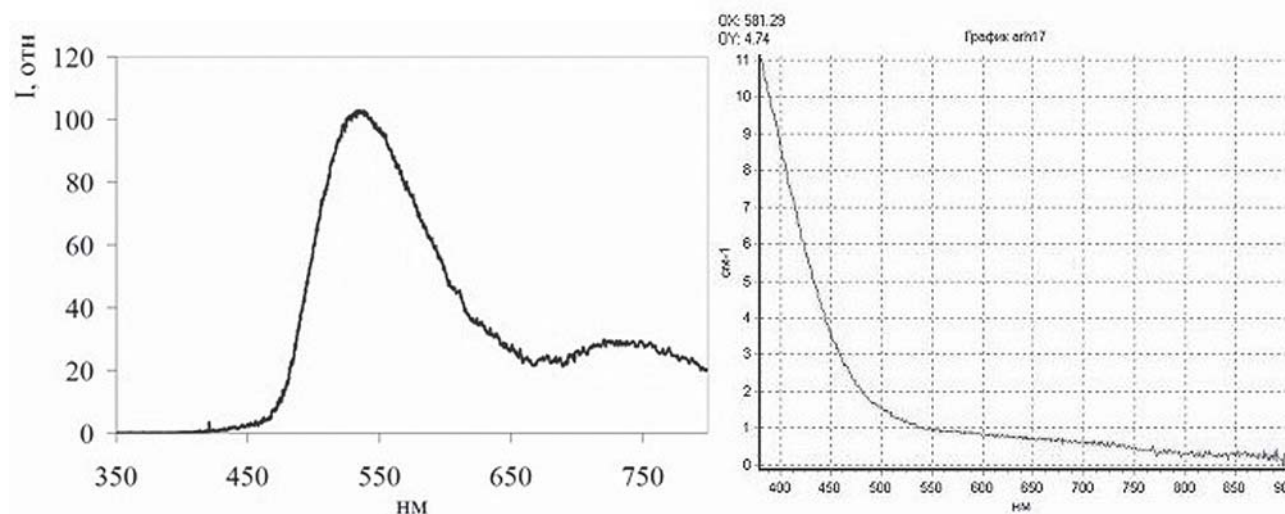


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции и спектр поглощения в видимой области алмаза II разновидности (тр. Архангельская)

При возбуждении фотолуминесценции (ФЛ) алмазов II разновидности УФ-лучами дают желтое свечение, спектр которого имеет вид (рис. 2), при этом максимум полосы около 530 нм. В спектрах ФЛ алмазов II разновидности отсутствует полоса на 415 нм, которая характерна для дефекта N3, именно по этому параметру можно четко выделять алмазы изучаемой разновидности.

По спектрам поглощения в видимой области можно визуальнo определить спектр алмаза, принадлежащий II разновидности. Более сложно стоит вопрос о разделении IV разновидности, так как это зависит от толщины оболочки. Так же о цвете говорят цветовые колориметрические характеристики. Установлено, что цвет большинства исследованных алмазов варьируется в пределах от $\lambda_0 = 570$ нм (желтый) до $\lambda_0 = 580$ нм (желто-оранжевый).

В спектрах ИК поглощения алмазов IV разновидности присутствуют полосы, отвечающие за оптические дефекты: С, А, B1, B2, при этом внутреннюю часть алмаза можно отнести к типу IaA + IaB1. В свою очередь, в кристаллах II разновидности отсутствуют азотные центры B1 и B2. В алмазах IV разновидности наблюдается розовая ФЛ, которая определяется присутствием в кристаллах С дефектов, как распределенного по всему кристаллу, так и сосредоточенного в оболочке, причем в оболочке содержание С дефекта повышено и оболочки следует скорее отнести к кристаллам типа Ib. Обычно спектры этих кристаллов (IV разновидности) показывают и высокие коэффициенты А, В, B2 полос, принадлежащих, очевидно, внутренней области кристалла.

Вся работа может быть представлена в виде схемы: исследования цвета в ВО — области → исследования в ИК — области (обнаружения полос 1345, см^{-1}) → подтверждение выводов методом лазерной томографии. Таким образом, методом оптической спектроскопии в ВО — области можно точно отделить кристаллы II разновидности, для кристаллов IV разновидности определяется цвет, дальше методом спектро-

скопии в ИК-области подтверждается IV разновидность и уже методом лазерной томографии идет конечная отбраковка.

Люминесцентная спектроскопия применяется для качественного определения дефектного состава, но обладает большей чувствительностью, нежели спектроскопия поглощения и позволяет регистрировать дефекты, слабо проявляющиеся в поглощении.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены данные по изучению алмазов с С-дефектом несколькими оптико-спектроскопическими методами. Обобщенные данные позволят

уже на этапе регистрации спектра выявить спектры алмазов из II разновидности. Позволит исключить субъективизм исследователя в описании цвета алмаза.

Литература

1. Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, 2003.
2. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 220 с.
3. Природные алмазы России / Под ред. В. Б. Кваскова. М.: Полярон, 1997. 303 с.

Растворимость минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами

А. А. Богдасаров

Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь; bogdasarov73@mail.ru

Изучение полупроводниковых свойств сульфидных минералов позволяет выявить влияние твердой фазы на поведение минералов при взаимодействии их с различными реагентами в магнитных и электрических полях. При погружении минерала в воду вблизи границы раздела твердой и жидкой фаз уменьшается свободная энергия границы раздела фаз. У молекулярных кристаллов свободная энергия достигает минимума, когда химические потенциалы молекул веществ в твердом теле и в водной фазе становятся одинаковыми. У ионного кристалла процесс выравнивания химических потенциалов ионов сопровождается одновременным переносом электрических зарядов через границу раздела фаз, вследствие чего устанавливается равенство электрохимических потенциалов фаз.

И. Н. Плаксиным и Р. Ш. Шафеевым [1] установлена прямая пропорциональность между адсорбционной способностью некоторых минералов и коэффициентом термоэлектродвижущей силы и показана зависимость флотационного извлечения и скорости растворения минералов от числа носителей электрических зарядов. Теоретической основой этого явления является рассмотрение процесса электронных переходов через границы раздела твердой и жидкой фаз, причем интенсивность и направление электронных переходов определяется знаком и разностью химических потенциалов электронов компонентов жидкой фазы и поверхности кристаллической решетки (уровень Ферми), а химический потенциал электронов полупроводниковых минералов (при условии отсутствия электрохимических и магнитных полей) определяется уровнем Ферми [2, 3].

Измерив коэффициент термоэлектродвижущей силы и электропроводность минералов можно получить данные для расчета уровня Ферми и ширины запрещенной зоны [1]. Нами использовались полученные данные только по сульфидным минералам из различных месторождений Средней Азии (Хайдаркан, Кандара, Канимансур, Чаувай), причем в качестве расчетных параметров принимались средние значения измеренных величин (таблица 1).

Основываясь на полученных значениях отношения электронных вакансий к электронам проводимости, величинами средних значений энергии запрещенных зон минералов и положением уровней Ферми электронов можно говорить, что процесс растворения минералов (при постоянстве внешних условий окружающей среды) будет протекать более интенсивно в случае, если минерал будет обладать меньшей шириной запрещенной зоны и положением уровня Ферми, т.е. величина перехода ионов твердой фазы в жидкую должна укладываться в ряд галенит — сфалерит — киноварь — антимонит — аурипигмент — реальгар. И, следовательно, галенит при прочих равных условиях должен растворяться наиболее хорошо, а аурипигмент и реальгар наиболее плохо.

Опыты по растворению минералов [4] подтверждают это положение, за исключением реальгара, который находится где-то между сфалеритом и киноварью, в то время как его расчетное место (уровень Ферми и ширина запрещенной зоны) должны быть в конце выведенного ряда растворимости сульфидных минералов. Это исключение можно объяснить следующим образом. Для всего ряда, кроме реальгара, плотность электронных вакансий на поверхности сравнительно невелика и по абсолютной величине не слишком отличается друг от друга:

$$\Delta \frac{n_p}{n_e} = \frac{n_p}{n_{e \max}} - \frac{n_p}{n_{e \min}} = 1.87 - 1.70 = 0.17 \text{ эВ}$$

И процесс растворения минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами, будет контролироваться в основном величиной ширины запрещенной зоны и уровнем Ферми.

Отношение $n_p \cdot n_e$ у реальгара равно 5.85, т.е. плотность положительного заряда на поверхности больше примерно в три раза, чем на поверхности других минералов. Это естественно повлечет за собой изменения в приповерхностном слое жидкой фазы, т.е. приведет к изменению вещественного состава границы раздела жидкой и твердой фаз и, в частности, к изменениям pH в приповерхностном слое, что не может не сказаться на процессах растворения.

Таблица 1
Сопоставление электрофизических и электрохимических параметров сульфидных минералов

Минералы	Тип проводимости	Пр/Пе	Ширина запрещенной зоны, эВ	Уровень Ферми, эВ	Относительная растворимость, %	Коэффициент ЭДС мк В/С°	Удельная электропроводность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹
Киноварь	P	1.87	0.305	0.148	4.67	4.2	4.12·10 ⁻⁸
Антимонит	P	1.77	0.466	0.229	4.25	5.0	4.02·10 ⁻⁸
Аурипигмент	P	1.85	0.532	0.264	4.00	7.5	3.51·10 ⁻⁸
Реальгар	P	5.85	0.589	0.282	8.00	5.0	3.12·10 ⁻⁸
Сфалерит	P	1.70	0.177	0.085	16.75	5.0	7.57·10 ⁻⁸
Галенит	P	1.79	0.086	0.008	17.50	68.0	7.59·10 ⁻²

Растворимость минералов в зависимости от ширины запрещенной зоны и положения уровня Ферми

Электрофизические и электрохимические параметры	Минералы					
	PbS	ZnS	HgS	Sb ₂ S ₃	As ₂ S ₃	AsS
Значения ширины запрещенной зоны, эВ	0.086	0.177	0.305	0.466	0.532	0.589
Значение уровня Ферми, эВ	0.008	0.085	0.118	0.229	0.264	0.282
Относительная растворимость, %	17.50	16.75	4.67	4.25	4.0	2.67 ¹

Если учесть в силу постоянства условий, что уменьшение отношения электронных вакансий и электронной проводимости приводит к уменьшению и растворимости примерно в три раза, то процент растворения реальгара должен быть равен 2.67. В целом ряд растворимости минералов представлен в таблице 2.

Таким образом, была сделана попытка на основании изучения полупроводниковых свойств системы и ее электрохимических и электрофизических параметров описать процессы, протекающие в системе растворитель — твердое кристаллическое тело. Было показано, что основным контролирующим параметром процессов растворения является состояние энергетических зон электронов твердого тела. Следовательно, на основании полученных данных по электропроводности и коэффициенту термоэлект-

родвижущей силы можно качественно описать поведение сульфидных минералов при их растворении.

Литература

1. Плаксин И. Н. О взаимосвязи электрофизических и электрохимических параметров реального кристалла / И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев. М.: Наука, 1966. 195 с.
2. Плаксин И. Н. Флотационные свойства полупроводниковых минералов / И. Н. Плаксин [и др.]. М.: Наука, 1966. 202 с.
3. Плаксин И. Н. Влияние водородного показателя среды и структуры кристаллической решетки на воздействие окислителей при флотации минералов / И. Н. Плаксин // Доклады АН СССР. Т. 54, № 1. М., 1946. С. 87—91.
4. Богдасаров А. А. О растворимости минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами / А. А. Богдасаров [и др.] // Известия АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1969. № 4. С. 53—56.

¹ У реальгара приведено расчетное значение, т. е. приведенное к наблюдению постоянства условий внешней среды.

Определение растворимости минералов методом электродиализа

А. А. Богдасаров

Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь; bogdasarov73@mail.ru

Решающим процессом при электродиализе является электроперенос ионов через мембраны, материалы которых — растительного, животного или минерального происхождения. Знак заряда мембран влияет на степень проникновения через нее тех или иных ионов, поэтому выбор мембран имеет очень большое значение. Обычно для обеспечения свободного проникновения анионов через капилляры анодной мембраны она должна быть заряжена положительно, а для свободного прохождения катионов через катодную мембрану она должна быть заряжена отрицательно. Обратное положение мембран, а также применение двух мембран одного знака нежелательно, так как это сильно уменьшает скорость процесса электродиализа.

Электродиализ кристаллов сульфидных минералов проводился в электродиализаторе ЭДЗ типа Паули, состоящем из трех цилиндрических стеклянных камер, расположенных в горизонтальной плоскости, емкостью 200 мл каждая. Исследуемые образцы в виде тонко растертого порошка весом 0.5 г помещались в среднюю камеру прибора и заливались дистиллированной водой ($T : Ж = 1 : 300$). Условия опытов: сила тока в цепи 25—35 ма; напряжение 120—140 в; расстояние между сетчатыми платиновыми электродами 90 мм; температура раствора средней камеры 18—20 °C; скорость проточной дистиллированной воды 0.3—0.8 л/час. Общая продолжительность процесса растворения — 4 ч.; пробы на анализ отбирались через каждый час. Для получения постоянного тока были использованы ста-

билизированные выпрямители, позволяющие плавно регулировать напряжение в пределах от 0 до 500 в, при максимальной силе тока до 100 ма. Непрерывное перемешивание содержимого средней камеры осуществлялось с помощью механической мешалки (скорость вращения — 1000 об/мин). В качестве мембран применялись: на катодной стороне прибора — пергамент, на анодной — кожа. Величина pH замерялась на потенциометре ЛПУ-01 и составляла: для средней камеры и анолита 2.5—3.0, а для католита — 3.5—5.0.

Исследованиям растворимости минералов методом электродиализа были подвергнуты киноварь из месторождений Хайдаркан и Чаувай, антимонит, реальгар и аурипигмент из месторождения Хайдаркан, сфалерит из месторождения Табоб и галенит из месторождений Табоб и Кандара. Обработка результатов и анализ полученных данных показали, что между различными разностями одних и тех же минералов не существует больших различий в растворении, т. е. минералы одного состава, но отобранные из разных месторождений, растворяются примерно одинаково. В табл. 1 в качестве примера приведены данные по кинетике растворения двух разновидностей галенита и киновари (таблица 1).

Относительно небольшие расхождения по растворению одних и тех же минералов позволило вывести средние значения растворимости для каждого минерала в отдельности. Сводные усредненные значения растворимости исследуемых минералов приведены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты растворения галенита и киновари

Время растворения, час	Выход элемента, мг/л			
	Свинец		Ртуть	
	Галенит — I	Галенит — II	Киноварь — I	Киноварь — II
В первый час	1.06	1.25	0.49	0.29
Во второй час	1.54	1.44	0.58	0.49
В третий час	1.35	0.38	0.50	0.48
В четвертый час	1.04	1.25	0.66	0.39
За первый час	1.06	1.25	0.49	0.29
За два часа	2.60	2.69	1.07	0.78
За три часа	3.95	3.07	1.57	1.26
За четыре часа	4.99	4.32	2.23	1.65

Таблица 2

Результаты растворения минералов методом электродиализа

Время растворения, час	Выход минерала, мг/л				
	Галенит	Сфалерит	Киноварь	Антимонит	Аурипигмент
В первый час	0.98	0.95	0.34	0.19	0.08
Во второй час	1.75	0.96	0.59	0.07	0.06
В третий час	0.69	0.58	0.47	0.06	0.05
В четвертый час	0.86	0.60	0.54	0.05	0.05
За первый час	0.98	0.95	0.34	0.19	0.08
За два часа	2.73	1.91	0.93	0.26	0.14
За три часа	3.42	2.49	1.40	0.32	0.19
За четыре часа	4.28	3.09	1.94	0.37	0.24

Анализ таблицы 2 показывает, что выведенный ранее на основании изучения полупроводниковых свойств минералов ряд их растворимости экспериментально подтвержден методом электролиза, при этом качественная картина растворения минералов получила свое количественное выражение.

Известно, что между твердостью и растворимостью минералов существует определенная зависимость [1, 2]. Вещество, обладающее большей твердостью, должно иметь высокую свободную поверхностную энергию, непосредственно определяющую поверхностное натяжение минерала. Последнее, как правило, пропорционально растворимости. Этот физико-химический параметр, определенный методом электролиза, показал, что связь между растворимостью и твердостью, прослеживается с большим

трудом. Однако, наблюдается четкая зависимость растворимости минералов от числа хрупкости [3]. Именно этим, вероятно, и объясняется полученная обратная зависимость между растворимостью и удельной поверхностью минералов.

Литература

1. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г.А. Лайтинен. М.: Химия, 1966. 213 с.
2. Поваренных А. С. К вопросу о растворимости минералов / А. С. Поваренных. Зап. ВМО. Ч. 87, Сер. 2, № 2. М., 1958. С. 41—48.
3. Богдасаров А. А. О взаимодействии полупроводниковых параметров с их поверхностями флотационными свойствами / А. А. Богдасаров, Р. Ш. Шафеев, В. А. Чантурия // Известия АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1971. № 4. С. 56—57.

Особенности алмазов эклогитового генезиса Сибирской платформы и температурно-временные условия их образования

И. Н. Богуш, З. В. Специус, О. Е. Ковальчук, М. В. Шалкина
НИГПАК «АЛРОСА», Мирный; BogushIN@alrosa.ru

Изучение минеральных включений в алмазах и алмазоносных ксенолитов из кимберлитов и лампроитов указывает на две главные среды формирования кристаллов — перидотитовую и эклогитовую [1, 2 и др.]. Ксенолиты этих двух типов мантийных пород в различных трубках Сибирской платформы встречаются в варьирующих соотношениях, причем общей чертой для кимберлитов Якутской провинции является преобладание ультраосновных ассоциаций с гранатом и почти на порядок большая их распространенность [2 и др.]. В то же время среди алмазоносных ксенолитов — эклогиты существенно более распространены. Несмотря на это, алмазы обнаружены менее чем в 5 % ксенолитов из отобранных нами образцов этих мантийных пород из текущей добычи высокопродуктивных трубок. Изучение данных образцов предоставляет уникальную возможность для расшифровки и понимания процессов алмазообразования и объяснения причины возможных вариаций морфологии и дефектно-примесного состава алмазов не только в алмазосодержащих ксенолитах, но и в кимберлитовых телах.

Нами изучено около 2500 алмазов из 100 эклогитовых ксенолитов из кимберлитовых трубок Удачная, Комсомольская, Айхал, Юбилейная, Мир, Нюрбинская. Практически во всех ксенолитах эклогитов с алмазами в той или иной мере проявлены метасоматические изменения, сопровождающиеся частичным плавлением. Данный признак в некоторой степени является типоморфным для алмазосодержащих ксенолитов [2]. Алмазы в эклогитах встречаются от единичных до нескольких десятков кристаллов. Размер большинства алмазов варьирует от долей до 5 мм, также встречены кристаллы более 10 мм. Расположение алмазов обычно незакономерное, но в отдельных редких образцах фиксируется их направленное распределение, соответствующее зонам интенсивного развития частичного плавления и деформации пород (рис. 1).

В изученных эклогитах доминируют октаэдры и кристаллы переходного от октаэдрического к ромбододекаэдрическому габитусу (ПФ), а ромбододекаэдры и кубы I, кристаллы II и VIII разновидностей по Ю. Л. Орлову [3] единичны. В отдельных ксенолитах Далдыно-Алакитского района и трубки Нюрбинская присутствуют индивиды IV разновидности. Обычно в одном ксенолите алмазы представлены одной разновидностью, но при этом они могут иметь различную гранную морфологию, цвет и размерность. Изученные алмазы имеют широкий диапазон общего содержания азота (от 10 до 1500 at. ppm), его агрегации, концентрации и размера

B2-центров, причем как среди изученных алмазов, так и для большинства ксенолитов в отдельности. Кристаллы ПФ чаще имеют небольшие (до 600 at. ppm) концентрации примеси азота, а октаэдры в большинстве обогащены этой примесью (500—1500 at. ppm). Кристаллы переходных форм в среднем имеют несколько большую агрегацию примеси по сравнению с октаэдрами. Для многих ксенолитов наблюдается некоторое повышение концентрации водорода с уменьшением азота в алмазах. Установ-



Рис. 1. Примеры расположения кристаллов алмаза в эклогитовых ксенолитах

лен небольшой диапазон изотопного состава углерода ($-1...-7\text{‰}$) алмазов I разновидности, кристаллы II и оболочка IV разновидности имеют в основном облегченный изотопный состав углерода ($-7...-18\text{‰}$). Среди изученных кристаллов доминируют образцы с розово-сиреневой фотолуминесценцией, в заметном количестве присутствуют индивиды с зональным свечением. В целом, исследованные кристаллы из ксенолитов трубок Мир и Нюрбинская схожи по определяемым характеристикам с таковыми из кимберлитов этих месторождений. Алмазы из эклогитов Далдыно-Алакитского района встречаются в небольших количествах в геологических пробах месторождений.

Все изученные алмазы и области зональных кристаллов из эклогитовых ксенолитов по степени агрегированности азота, следовательно — по их температурно-временным характеристикам, нами условно разделены на четыре основные группы, присутствующие самостоятельно или совместно с другими (рис. 2).

I группа — кристаллы с относительно высокой степенью агрегации азота, что свидетельствует о значительном времени отжига и, вероятно, повышенных температурах роста. В спектрах ИК-поглощения алмазов этой группы интенсивность пика $B2$ -центра и его положение четко коррелирует с общим содержанием азота и содержанием $B1$ -центров. Среди таковых преобладают кристаллы ПФ, много с занозистой штриховкой, полицентрическим строением граней, трещиноватых, с коричневой окраской. К ней относится большая часть ромбододекаэдров и куборомбододекаэдров I разновидности. Изотопный состав углерода таких алмазов близок к срединемантийному значению.

II группа — кристаллы со средней степенью агрегированности азота. Интенсивность полосы

$B2$ -центра хорошо коррелирует с общим содержанием азота и содержанием $B1$ -центров. Отмечается высокий процент октаэдров и кристаллов ПФ с полицентрическим и дитригональным строением граней. Изотопный состав углерода таких алмазов близок к срединемантийному значению.

III группа — кристаллы с примесью азота преимущественно в A -форме, что свидетельствует о небольшом времени отжига и позднем, относительно двух других групп, образовании. Среди таковых преобладают октаэдры I разновидности (со сноподобной штриховкой, с полицентрическими и тригональными слоями роста, плоскогранные). Внутренняя область большей части кристаллов IV разновидности также относится к этой группе. Коэффициент поглощения $B2$ -центра малый, как и его размеры, причём эти параметры не коррелируют с общим содержанием азота и $B1$ -центров. Изотопный состав углерода таких алмазов близок к срединемантийному значению.

IV группа — алмазы II и оболочка кристаллов IV разновидности. Азот в этих кристаллах и зонах находится в C - и A -формах, что свидетельствует об алмазообразовании непосредственно перед транспортировкой их из мантии. Такие области и алмазы имеют в основном облегченный изотопный состав углерода ($-7...-18\text{‰}$).

Исследование алмазных пластинок показало, что внутренние области некоторых зональных кристаллов по структурным дефектам идентичны первой группе, которую сменяет периферийная зона с характеристиками третьей, реже — второй или четвертой групп. Такие кристаллы типичны для Далдыно-Алакитского района. Для трубки Мир внутренние области зональных кристаллов по характеристикам часто идентичны второй группе, которую сменяет периферийная зона, по структурным дефектам

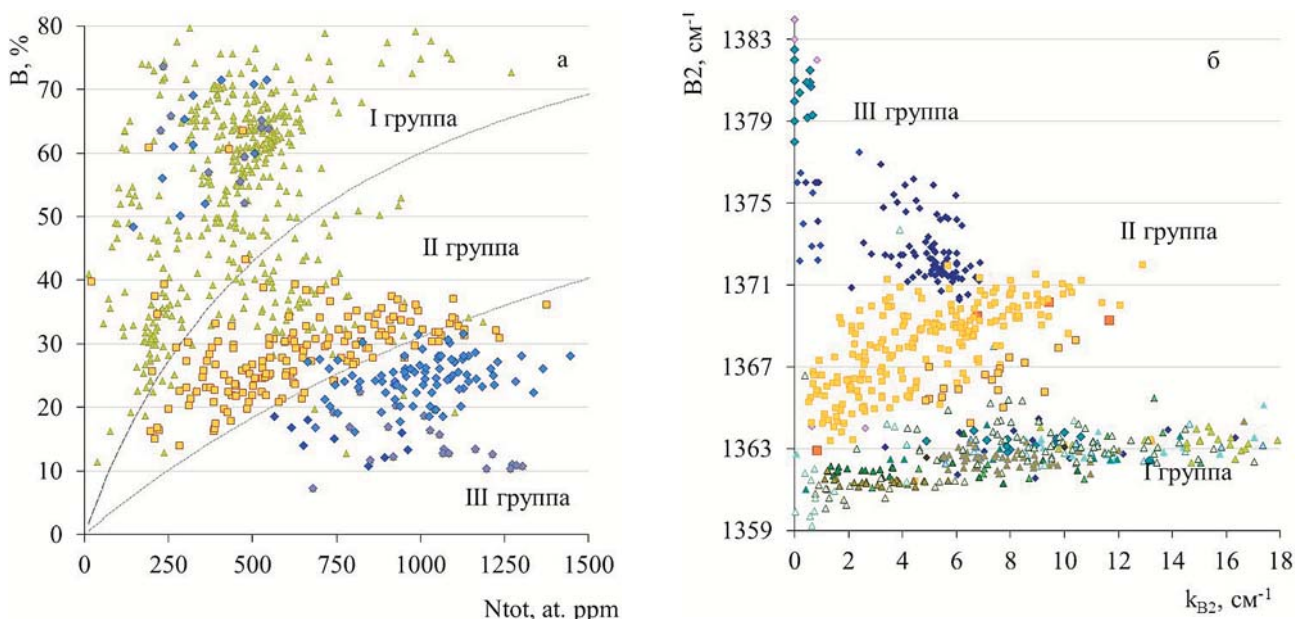


Рис. 2. Концентрация общего азота и процентное содержание азота в B -форме (а), и коэффициент поглощения и положение максимума полосы $B2$ -центров (б) в алмазах выделенных групп из мантийных эклогитовых ксенолитов

идентичная третьей. Внутренние области зональных кристаллов Накынского поля по характеристикам часто тождественны второй группе, которую сменяет периферийная зона по структурным дефектам схожая с третьей или четвертой группами. Исходя из этих данных, выделенные группы отождествляются нами с различными временными этапами алмазообразования. Большой разброс концентрации азота внутри каждой группы, связан, предположительно, с особенностями флюидного режима. Отмечается специфика соотношения выделенных групп для различных районов. Так для Далдыно-Алакитского района наблюдается резкое доминирование кристаллов первой группы. В трубке Нюрбинская преобладают кристаллы второй группы, при небольшом содержании алмазов третьей и первой. В трубке Мир много индивидов третьей группы, при небольшом содержании алмазов второй.

Особенности внутреннего строения, распространённость и расположение в ксенолитах свидетельствуют о том, что образование и рост большей части алмазов происходил не в процессе кристаллизации их из магматического расплава одновременно с минералами этих мантийных пород, а позже, в процессе метасоматоза из флюидизированного расплава. Разнообразие кристаллов даже в пределах одного образца ксенолита (наличие 2-х гене-

раций) [4] и их зональность свидетельствуют о многостадийном и прерывистом процессе формирования алмазов. При этом в истории Сибирской литосферы можно выделить четыре основных этапа алмазообразования, различных во времени, которые, вероятно, отличались флюидным режимом и РТ-параметрами. Наряду с петрографической латеральной неоднородностью верхней мантии, это обусловило неодинаковую распространённость алмазов выделенных групп для разных районов. Для трубок Мир и Нюрбинская типичны кристаллы эклогитового генезиса, а для кимберлитов Далдыно-Алакитского района отмечается пониженное содержание алмазов этого типа.

Литература

1. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
2. Специус З. В., Серенко В. П. Состав континентальной верхней мантии и низов коры под Сибирской платформой. М.: Наука, 1990. 272 с.
3. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 264 с.
4. Spetsius Z. V. Two generation of diamonds in the eclogite xenoliths // Gurney, J. J., Gurney, J. L., Pascoe, M. D. and Richardson, S.H. (eds) Proceedings of 7th Intern. Kimberlite Conf. Cape Town: Red Roof Design. 1999. V. 2. P. 823—828.

Морфологическая эволюция кристаллов пирита в ходе колчеданного рудогенеза

А. А. Бурцев, И. А. Богуш, А. Б. Кафтанатий

ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск; *a_burtsev@mail.ru*; *i_bogush@mail.ru*; *kaftanatij_ab@mail.ru*

Кристалл в ходе онтогенетического цикла эволюцией габитусных форм отражает смену симметрии условий кристаллообразующей среды. Нами рассмотрены срезы кристаллов пирита месторождений Южного Урала и Северного Кавказа – Джусинское, Барсучий лог, Зимнее, Быковское, Исембайское Худесское и других колчеданных объектов, а также кристаллов пирита из пород различного возраста – от кембрийских гнейсов до мезокайнозойских. Для выявления внутренней структуры зёрен и агрегатов аншлифы были электролитически протравлены $\text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$. Исследовано свыше 1000 кристаллов; произведено более 3000 замеров углов между нормальными к граням, т. е. в сопряжениях зон роста 1-го рода.

В разрезе полигенного кристалла пирита [1] выделяются три зоны: 1) Внешняя метаморфогенная азональная кайма, обладающая из всех наибольшей микротвёрдостью и формирующаяся в ходе эпигенетических трансформаций кристалла. Разрастаясь от периферии к центру кристалла (по мере увеличения степени метаморфизма), эта кайма приводит к уничтожению первичных генетических структур, т.е. первичной генетической информации в кристалле. Так исчезают генетически информативные неоднородности внутреннего строения кристалла. 2) Зональное поле, отражающее наибольшую часть кристаллоонтогенетического цикла и сложенное автобластическим пиритом (термин «автобластический» предложен И. А. Богушем и А. Г. Жабиным). Эта зона кристаллографически информативна, т.к. по величине угла между зонами роста 1-го рода можно судить о кристаллическом габитусе. 3) Внутренняя зона, являющаяся законсервированным реликтовым ядром кристаллизации.

В анатомии кристалла фиксируется эволюция его морфологической реакции на смену соотношения рудообразующих параметров. При этом одни грани, соответствующие прежним условиям минералогенеза, консервируются, в то время как другие интенсивно зарастают, преобразуясь в рёбра и вершины. В результате такой морфологической реакции изменяется общий габитус кристалла с переходом через сочетание комбинационных граней.

В среднем, по нашим наблюдениям, кристалл за свой онтогенетический цикл переживает не более семи кристалломорфологических трансформаций (максимум 15). Отмечается тенденция к увеличению угла между нормальными к граням с приближением к периферии, т. е. к исчезновению кристаллографических комбинаций и к упрощению форм (рис. 1). При этом предлагается считать габитус внешней огранки нулевым кристаллоанатомическим уровнем, а более глубокие, во времени предшествующие ему,

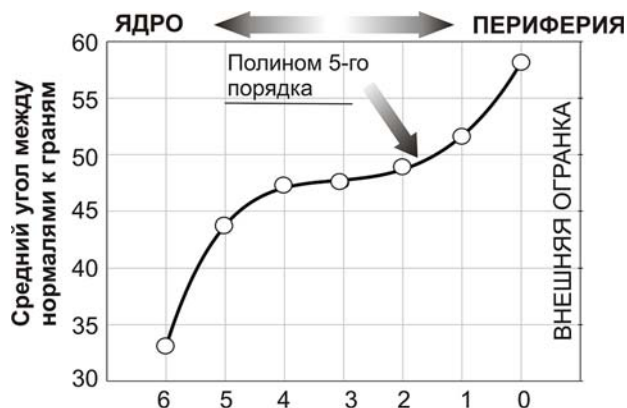


Рис. 1. Распределение средних значений угла между нормальными к граням кристалла по кристаллоанатомическим уровням

получают свой порядковый номер. Такая своеобразная инверсия временной шкалы обусловлена различным количеством смены габитусных форм у разных кристаллов: у каждого кристалла своё количество смен габитусов за онтогенетический цикл, в то время как внешнюю огранку имеют все кристаллы.

Число габитусов, сменяющих друг друга за время роста кристалла, служит критерием нестабильности условий кристаллогенеза [2] и означает меру информативности, т.е. насыщенности событиями онтогенетического цикла отдельного кристалла и соответствующей зоны оруденения. Эта информативность определяется сочетанием физико-химических параметров минералогенеза, которые могут скачкообразно меняться в результате, например, тектонических нарушений.

Внешняя огранка кристаллов пирита колчеданных объектов большей частью образована гранями куба-гексаэдра {100}, пентагондодекаэдра {210} и октаэдра {111} – это так называемые габитусные, т.е. основные, или базисные формы. Резко подчинённое значение имеют проявляющиеся в комбинациях грани других форм – {211}, {321}, {110}.

При изучении внешней огранки кристаллов было выявлено увеличение разнообразия комбинационных форм пирита в направлении от кровли залежи (гидротермально-осадочные руды) к подошве (подрудные метасоматиты). Гексаэдрический {100} габитус кристаллов закономерно сменяется на пентагон-додекаэдрический {210}, а ещё ниже по разрезу в ряде случаев – и на октаэдрический {111}.

Указанной тенденции корреспондирует обобщённая картина эволюции пиритных кристаллов на Исембайском месторождении (см. таблицу).

В целом аналогичная и более чётко выраженная тенденция отмечается на Зимнем месторождении (рис. 2).

Габитус	Уровни (индекс соответствует глубине в центр кристалла)							Внешняя огранка
	7	6	5	4	3	2	1	
{100}	100 %	50 %	90 %	100 %	50 %	90 %	80 %	100 %
{111}		50 %	10 %					
{310}					50 %	10 %	20 %	
{210}								

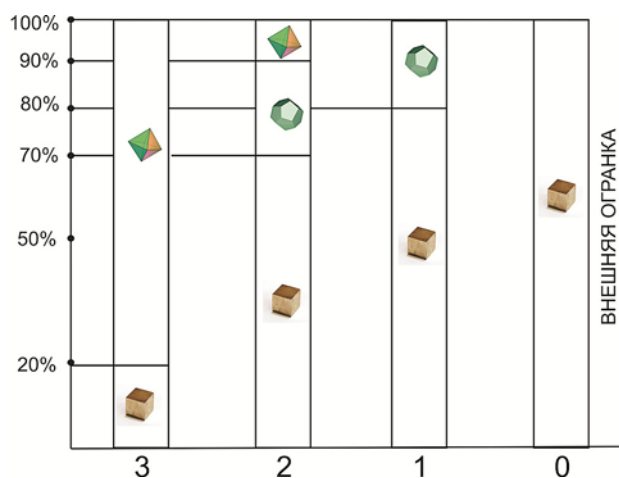


Рис. 2. Анатомическая картина кристалломорфологической эволюции кристаллов пирита на Зимнем месторождении; отсчёт форм вглубь кристалла ведётся от контура внешней огранки (габитус № 0). На рисунке представлены проценты развития гексаэдра, или куба {100}, пентагондодекаэдра {210} и октаэдра {111}

Условиям регионального метаморфизма соответствует наибольшее развитие граней гексаэдра {100}, или куба. Комбинированные руды, отличающиеся наиболее ярким проявлением гетерогенеза, характеризуются наибольшим кристалломорфологическим разнообразием с широким развитием граней {210} (пентагон-додекаэдр). Последняя форма наиболее характерна для зон околорудного метасоматоза. Октаэдр {111} соответствует развитию процессов локального метаморфизма высоких степеней.

Кристалломорфологическая эволюция отражает утрату генетической информативности в ходе онтогенетического цикла кристалла: максимуму соответствует гексаэдр, или куб {100}. Прогрессивный метаморфизм соответствует максимальному росту энтропии и к развитию куба — самой распространённой и наименее информативной габитусной формы пирита: кристалломорфологическая информативность куба зачастую заключается лишь в том, что он — результат воздействия регионального метаморфизма. Даже штриховка на гранях куба порой несёт больше информации, чем сам гексаэдрический габитус.

Метаморфизм развивается по самым ранним, кристаллически незрелым и поэтому наименее устойчивым формам, эти же части наиболее легко замещаются кварцем и другими наложенными минералами. Такие агрегаты отличаются наибольшей удельной поверхностью и отличаются максимальным контактом с окружающей средой. Те же, которые уже сформировались в более «жёстких» условиях, чем обстановке зеленокаменного метаморфизма, претерпевают существенно меньшие изменения — информация, сохраняемая такими формами, более устойчива. Поэтому куб как форма, характерная для зеленокаменного метаморфизма, замещает осадочно-диагенетические формы и мало затрагивает другие, сформировавшиеся в обстановке аутометасоматоза.

Таким образом, вопросы генезиса колчеданных месторождений, несмотря на успешное развитие теории колчеданного рудогенеза, в ряде конкретных случаев могут оставлять широкое поле для дискуссий. Изучение связи состава руд с геотектонической и петрологической обстановкой рудогенеза в значительной степени и на некоторых уровнях проясняло поставленные проблемы, однако вопросы генетической принадлежности конкретного объекта в ряде случаев оставались открытыми по причине известной (В. И. Смирнов, 1960) конвергентности оруденения.

Вывод: исследование истории развития кристалла есть ключ к выяснению истории развития рудного объекта в целом. Знание этих вопросов — основа определения генетических позиций минерализации. Последние представляют собой базу для достоверного локального прогноза скрытого оруденения, в ходе которого предполагается проведение таких процедур, как генетическая разбраковка, определение уровня эрозионного среза, а также полноты цикла гидротермально-осадочного рудогенеза.

Литература

1. Богуш И. А., Бурцев А. А. Онтогенетический атлас морфогенетических микроструктур колчеданных руд. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2004. 200 с.:ил.
2. Джафаров Ч. Д. Кристалломорфология пирита и ее минерагенетическое значение. Баку: Элм, 1970. 118 с.

Изотопный состав органического вещества горючих сланцев до и после гидротермального эксперимента

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, И. В. Смолева

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

Исследования по изотопному составу углерода позволяют получить важную информацию о процессах и механизмах накопления и преобразования органического вещества в осадках и осадочных породах [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты экспериментального моделирования процесса природного катагенеза керогена и изучение изменений, происходящих в составе органического вещества на изотопном уровне.

Для проведения водного пиролиза нами были использованы автоклавы объемом 78 мл. Загруженные породой и водой автоклавы помещались в печь и выдерживались при температурах 250, 275, 300 и 325 °С в течение 24 часов. Температура опыта измерялась электронным термостатом, встроенным в печь и дополнительно контролировалась хромель-алюмелевой термопарой (тип К). Кусочки сланца и стенки автоклава промывали хлороформом. Растворенную породу экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета. Далее из проэкстрагированной породы методом последовательной кислотной обработки выделяли кероген. Объединенный экстракт разделяли на фракции методом жидкостной хроматографии [3]. Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) керогена производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA.

В качестве объектов исследования нами были отобраны две углеродистые породы, переходящие в категорию горючих сланцев — верхнеюрский горючий сланец, отобранный из обнажения по р. Сысола, близ с. Койгородок (Респ. Коми), и горючий сланец позднедевонского (доманикового) возраста, отобранный из обнажения по р. Чуть (г. Ухта, Респ. Коми).

Углерод битумоида исходной породы доманика несколько легче, чем углерод битумоида юрского сланца. Термическое воздействие на породу приводит к разнонаправленному изменению ИСУ нефракционированного битумоида пород доманика и юры. Для термобитумов доманика оказалось характерным облегчение изотопного состава углерода с ростом температуры обработки породы в автоклаве.

Углерод термобитумов, полученных при обработке юрского горючего сланца в автоклаве напротив становится более тяжелым с ростом температуры. ИСУ керогена и доманика и юры не подвергается значительным изменениям при термическом воздействии на сланец в присутствии воды в интервале температур 250—325 °С. Отклонения значений $\delta^{13}\text{C}$

остаточного керогена от среднего не превышает погрешности измерения.

При температуре автоклавирования 300 °С ИСУ керогена и битумоида D_3dm совпадает, ниже этой температуры и в исходной породе битумоид изотопно тяжелее, чем кероген. При температуре автоклава 325 °С битумоид облегчается по сравнению с остаточным керогеном. Учитывая, что подсчет массового баланса не позволяет сделать вывод об уходе больших количеств газа при термоллизе углеродистого сланца в автоклаве можно заключить, что колебания ИСУ остаточного керогена D_3dm при температурах 250—300 °С обусловлены неоднородностью пробы и погрешностью эксперимента, а имеющее такой же порядок отклонение ИСУ остаточного керогена от среднего, при 300 °С значимо и связано с фракционированием ^{13}C между новообразованным термобитумом и остаточным керогеном. Анализ данных ИСУ остаточного керогена и термобитума, полученных при обработке средневожского горючего сланца в автоклаве свидетельствует о противоположной доманику тенденции изменения ИСУ с ростом температуры обработки породы в автоклаве.

Таким образом, искусственное созревание органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды приводит к изменению изотопного состава углерода битумоида и, в меньшей мере, остаточного керогена. С увеличением температуры опыта происходит накопление тяжелого изотопа углерода в термобитуме юрского горючего сланца и снижение его концентрации в термобитуме девонского сланца. Основная причина этих различий — различные механизмы накопления органического вещества в соответствующих ископаемых осадках, вовлекавших в процесс консервации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00699-а, программ УрО РАН: № 12-У-5-1027 и 12-М-57-2047.

Литература

1. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry // Org. Geochem. 2006. Vol. 37. P. 1200—1262.
2. Бушнев Д. А., Смолева И. В. Изотопы углерода органического вещества позднеюрских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции и механизмы его накопления // ДАН, 2011. Т. 441, № 2. С. 227—229.
3. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланценовой толщи Сысольского района // Нефтехимия, 2003. Т. 43. № 4. С. 256—265.

Новый тип структурного распада кристаллической решетки минералов (аморфизация) агпаитовых щелочных гранитов и пегматитов Хан Богдо

Н. В. Владыкин

ИГХ СО РАН, Иркутск; vlad@igc.irk.ru

Самый крупный в мире Хан-Богдинский массив агпаитовых щелочных гранитоидов (более 1500 км²) расположен в южной части пустыни Гоби (Монголия) [1] в 250 км от аймака Далан-Дзадгада. Массив центрального типа с кольцевыми и радиальными дайками. Он сложен двумя кольцевыми телами — Западным и Восточным, имеющими резкие секущие магматические контакты с вмещающими породами. Внутренняя кольцевая структура подчеркивается расположением кольцевых даек и провесов кровли вмещающей толщи. Массив, по гравиметрическим данным, представляет собой уплотненное тело (лакколит) мощностью до 10 км.

Главной особенностью минерализации массива является ее агпаитовый характер. Доказано, что в щелочных гранитах переход парагенезисов с цирконом в парагенезис с цирконосиликатами (эльпидит) происходит при коэффициенте агпаитности (K_a) более 1.2 в отличие от щелочных и нефелиновых сиенитов, где вместо циркона кристаллизуется эвдиалит при K_a более 1 [2]. Концентраторами Nb и TR являются их щелочные силикаты. В массиве обнаружено более 50 редких минералов [2, 3], часть из которых являются новыми (армстронгит, монголит и коваленкоит).

Еще одной уникальной особенностью минералообразования в этом массиве является процесс аморфизации некоторых редких минералов. Плотный эффузивный экран кровли не давал летучим компонентам с редкими элементами уходить за пределы массива и кристаллизовались они из магматического расплава-флюида при высоких температурах. При высокой щелочности и кремнекислотности расплава образовывались минералы с большим кремнекислородным радикалом, которые при понижении температуры становились неустойчивыми и распадались на избыточный кварц и аморфные окислы и, в редких случаях, (с Nb) на кварц и другой минерал с меньшим кремнекислородным радикалом. Этот процесс характерен для минералов Nb, Ti, TR, Zr-TR. Эти минералы имеют кристаллическую огранку, заполненную после распада

массой аморфных окислов и кварцем. Так как привноса-выноса при минералообразовании не происходило, то состав этих «псевдоморфоз» можно считать первичным составом минералов. Имеются три состава Ce-Zr минералов, пять составов Ti-силикатов, три состава TR-силиката [2, 3]. Высококремнистый Nb-силикат распадается на кварц и коваленкоит [3, 4], который потом замещается монголитом. Из-за отсутствия кристаллической решетки у этих минералов невозможно доказать, что они являются новыми минералами. Кристаллизация эльпидита вместо циркона характерна и для гранитов главной интрузивной фазы. Граниты этой фазы моношпатовые. Они состоят из микроклин-перти-та, кварца и щелочного амфибола — Са-катафорита. К-Na моношпат тоже кристаллизовался при высокой температуре и в нем образовалось нестехиометрическое соотношение Al и суммы щелочей. Алюминия больше, чем щелочей, а должно быть 1:1. Поэтому при кристаллизации главной фазы из магмы (ее объем 90 % по отношению к поздним породам) в остаточном расплаве происходило резкое накопление щелочей, что и привело к такой интенсивной агпаитовой редкометальной минерализации. Учитывая, что площадь массива более 1500 км², можно предполагать большой объем остаточной редкометальной магмы, которая и образует гигантские месторождения редких элементов [4].

Литература

1. Владыкин Н. В., Коваленко В. И., Дорфман М. Д. Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов. М., Наука, 1981. 135 с.
2. Владыкин Н. В. Минералого-геохимические особенности редкометальных гранитоидов Монголии. Новосибирск: Наука, 1983. 200 с.
3. Владыкин Н. В., Агафонов Л. И., Максимюк И. Е. и др. Минералы Монголии. М., ЭКОСТ, 2006. 351 с.
4. Владыкин Н. В. Петрология и минералого-геохимические особенности редкометальных щелочных комплексов Южной Гоби, Монголия // Глубинный магматизм, его источники и плюмы, Иркутск, ИГ СО РАН, 2011. С. 40—71.

Условия формирования включений расплава с промежуточной фазой в кварце некоторых месторождений на территории Украинского щита

Д. К. Возняк, В. М. Бельский, С. С. Остапенко
ИГМР НАН Украины, Киев; voznyak@igmf.gov.ua

На территории Украинского щита включения, которые образовались в кварце с помощью промежуточной фазы, выявлены на трех объектах: Майском месторождении золота [3], литиевом месторождении Надия [2] и REE-U-Th месторождении Диброва. В формировании этих объектов участвовали высокотермобарические потоки жидкого CO_2 -флюида [1]. Они характеризуются высокими значениями РТ-параметров: $\geq 1112 \pm 7^\circ\text{C}$, $\geq 820 \pm 120$ МПа (Майское месторождение); $\geq (1180-1200)^\circ\text{C}$, $\geq (520-870)$ МПа (месторождение Надия); $\geq (1000-1100)^\circ\text{C}$, $\geq (720-760)$ МПа (месторождение Диброва). Их оценка отличается высокой достоверностью. Давление высокотермобарического потока CO_2 -флюида значительно превышает литостатическое.

Содержимое включений в виде расплава проникает в кварц необычным образом — при участии промежуточной фазы, которая расположена между кварцем и содержимым включения. Промежуточная фаза определяет характерное строение включений: она **всегда** находится на их вершине (рис. 1, 2). РТ-параметры CO_2 -флюида обеспечивают, с одной стороны, образование расплава на контакте кварца с промежуточной фазой, а с другой — удаление возникшего кварцевого расплава с пути движения включений в процессе их роста. Последнее обстоятельство, на наш взгляд, составляет **суть проблемы их об-**

разования, поскольку необходимо решить вопрос: каким образом и куда удаляется вещество кварца, объём которого занял расплав включения. В процессе становления этих своеобразных образований объём удалённого кварца равен объёму включения. Обсуждение этого вопроса составляет основу данного сообщения.

Расположение и форма включений в кварце. Удлиненные включения с промежуточной фазой в монокристаллических зёрнах прозрачного кварца часто субпараллельны между собой и оптической осью минерала. Обычно их форма более сложная, а направление роста включений может измениться даже на противоположное (рис. 1, а). Поперечное сечение включений определяется величиной и формой промежуточной фазы. Форма поперечного сечения включений нередко отвечает правильному шестиугольнику. Если в процессе продвижения включения теряется часть промежуточной фазы, то поперечное сечение включения уменьшается согласно её новой формы (рис. 2, с).

Химический состав промежуточных фаз: самородное золото ($\text{Au} - 99.20$; $\text{Ag} - 0.56$; $\text{Cu} - 0.10$; $\text{Fe} - 0.00$; $\text{Bi} - 0.00\%$) в кварце Майского месторождения; самородный висмут и пирротин (единичная находка) в кварце апоскарнового кварцита месторождения Надия.

Химический состав содержимого включений. Включения силикатного стекла в кварце месторож-

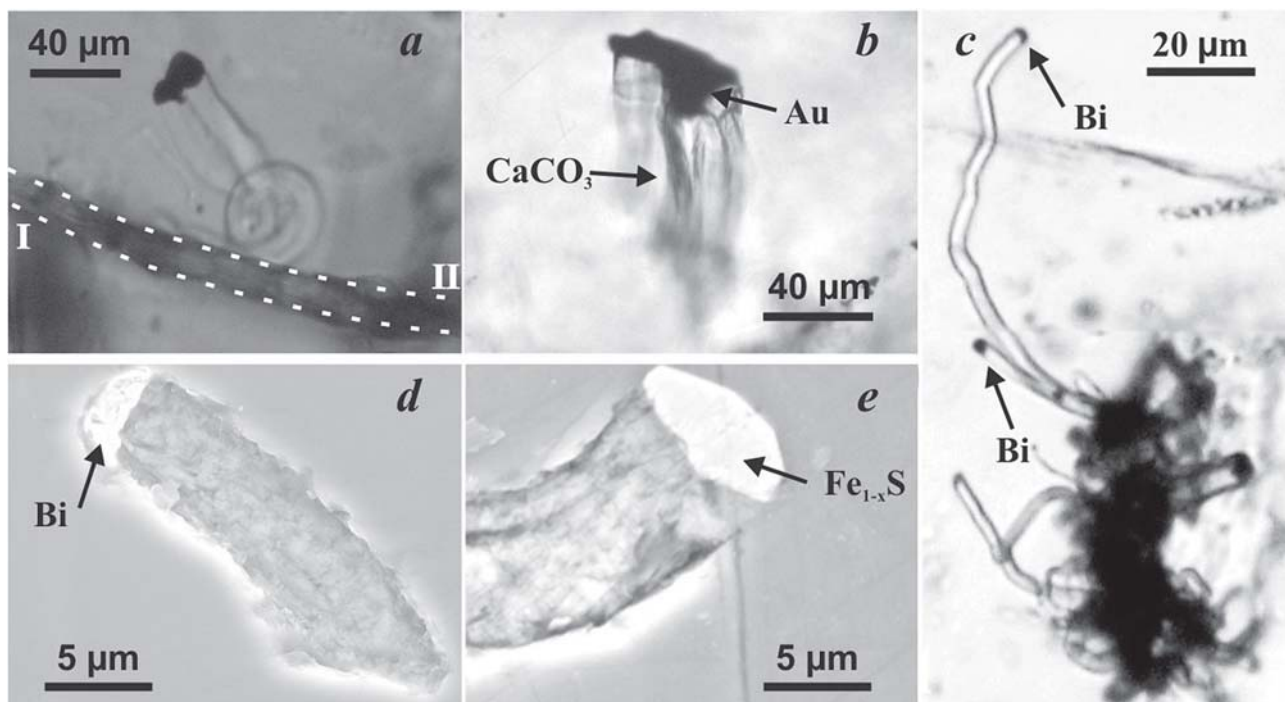


Рис. 1. Включение с промежуточной фазой в кварце: месторождения Диброва (а), Майское месторождение (б), месторождение Надия (с—е):

а, б, с — проходящий свет, оптический микроскоп; д, е — сканирующий электронный микроскоп. I—II пунктиром обозначена трещина, которая заполнена стеклом, из которой начинался рост необычного образования с промежуточной фазой

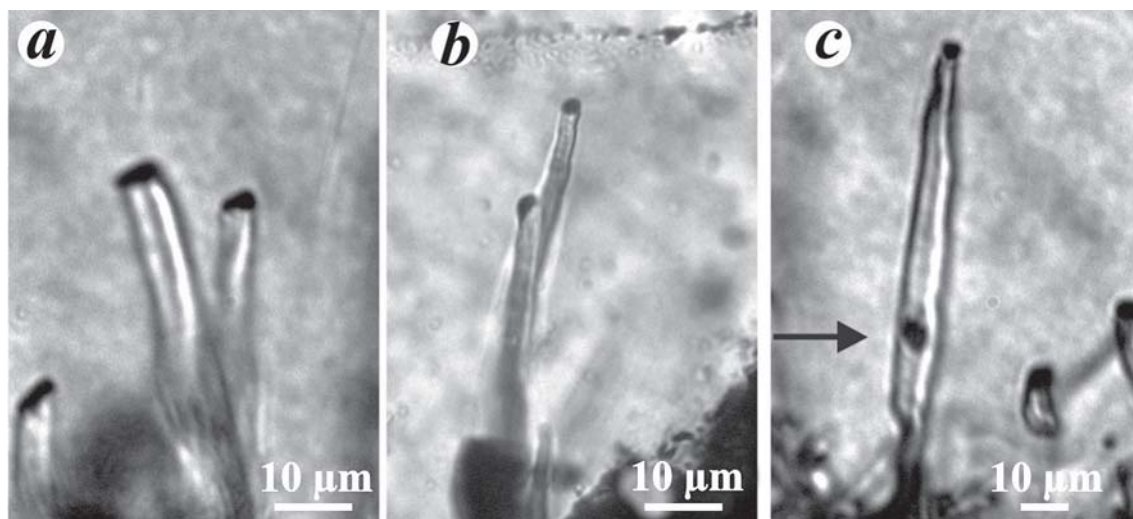


Рис. 2. Форма включений с промежуточной фазой золота в кварце Майского месторождения золота. Отделившаяся в процессе роста включения часть промежуточной фазы (показана стрелкой) имеет линейные очертания

дений Майское и Надия близки по химическому составу (соответственно): SiO_2 (33.33—45.60 и 32.41—47.63) FeO (33.71—36.98 и 29.74—40.56), Al_2O_3 (14.42—17.77 и 11.10—18.35), MgO (4.99—12.16 и 6.90—13.10) (в % от массы). Кроме того, в кварце Майского месторождения выявлен кальцит (единичная находка), который формировал включение в виде карбонатного расплава (рис. 1, *b*). Химический состав и форма включений определялись на сканирующем микроскопе JSM-6700F с энергодисперсионной системой для микроанализа JED 2300.

Агрегатное состояние промежуточной фазы. В период проникновения расплава в кварц оно изменялось следующим образом: самородный висмут на протяжении всего времени формирования включений был в расплавленном состоянии; золото в начальной стадии роста включений было представлено расплавом, а на конечной — твердым веществом; пирротин на конечной стадии становления включения находился в твердом состоянии.

Висмут. Округленные контуры самородного Bi (рис. 1, *d*) свидетельствуют, что в процессе проникновения расплава в кварц, он находился в жидком состоянии, поскольку при

1 атм $T_{\text{пл}} \text{Bi} = 271.4^\circ\text{C}$, а РТ-параметры образования включений значительно более высокие.

Золото. Округленные формы золота некоторых включений также указывают на его жидкое состояние при их формировании (рис. 1, *b*, рис. 2, *a*, *b*). Однако прямолинейные очертания части промежуточной фазы золота (рис. 2, *c*), отделившейся в процессе роста включения, указывают на ее твердое состояние. Если бы температура силикатного расплава включения была бы выше $T_{\text{пл}} \text{Au}$, то отделившаяся часть золота промежуточной фазы непременно приобрела бы форму шара.

Пирротин. Прямолинейные контуры минерала указывают, что на завершающем этапе формирования включения промежуточная фаза была твердым веществом (рис. 1, *e*).

Выводы. В процессе формирования включений между промежуточной фазой и кварцем образуется, вероятнее всего, пленка кварцевого расплава, которая возникает лишь при экстремально высоких РТ-параметрах высокотермобарического потока CO_2 -флюида. Но решение вопроса образования таких включений невозможно без обоснования механизма удаления кварцевого расплава из зоны генерации.

В предыдущих работах нами ошибочно предполагалась возможность удаления кварцевого расплава в направлении противоположном движению включения [2—4]. Гидравлическое давление, которое испытывает расплав включения, не позволит кварцевому расплаву таким образом покинуть зону генерации.

Единственным способом проникновения в кварц силикатного и кальцитового расплавов с помощью промежуточной фазы является, на наш взгляд, уплотнение кварца вокруг включения за счёт внедрения в вещество минерала кварцевого расплава. Объем кварца, который превращается на контакте с промежуточной фазой в расплав, равен объему включения. Если увеличить плотность кварца, который окружает включение, лишь на 1 %, то есть на 0.026 г/см^3 , в радиусе, который только в 5 раз превышает поперечное сечение включения, то полученного таким способом свободного объема будет достаточно для образования включения. Скорее всего, только в диапазоне высоких значений давления, кварцевый расплав из зоны генерации способен внедряться в кварц. Вероятно, он будет мигрировать по структурным каналам и дефектам разного типа, субмикроскопическим трещинам. Предложенный способ проникновения кварцевого расплава в кварц нуждается в инструментальном подтверждении.

Литература

1. Возняк Д. К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. Київ: Наук. думка, 2007. 280 с.

2. Возняк Д. К., Вишневский О. А., Остапенко С. С., Бондаренко С. М. Об условиях проникновений силикатного расплава в кварц апоскарновых кварцитов из сподумен — петалитового месторождения Надия (Украинский Щит). *VI-й Международный симпозиум «Минералогические музеи»*, СПб., 2008. С. 172—174

3. Возняк Д. К., Остапенко С. С., Вишневский О. А., Бондаренко С. М. Необычные образования силикатного стекла и кальцита вокруг взорванный включений золота

в кварце из золотоносного месторождения Майское (Украинский Щит) *Материалы XIII-й Всероссийской конференции по термобарогеохимии и IV-й Симпозиум APIFIS*, Москва, ИГЕМ РАН, 2008. С. 85—89

4. Возняк Д. К., Остапенко С. С., Вишневський О. А., Бондаренко С. М. Ефект проникнення мінералоутворювального флюїду в кристал за участю фази каталізатора. *Доповіді НАН України*, Київ, 2009, 4. С. 113—117.

Перспективы развития кварцевой промышленности в Коми Республике (Приполярный Урал) на примере центральной части месторождения «Желанное»

Н. Н. Герасимов, А. А. Кривошеин

ООО «РН — Северная нефть», Сыктывкар; nordoil@inbox.ru

ЗАО «Кожимское РДП», Инта; krivoshein@kozhim.ru

Советскими геологами в 30-е — 80-е годы прошлого столетия была создана минерально-сырьевая база кварцевого и пьезооптического сырья, которая могла бы ответить на запросы сегодняшнего внутреннего и мирового рынков на всех направлениях — от варки оптического стекла и волоконной оптики до производства чистого кремния и использования в микроэлектронике. Кольско-Карельская, Уральская, Алтайская, Южно-Якутская, Забайкальская, Прибайкальская, Верхоянская, Северо-восточноазиатская провинции, несмотря на неравномерную, а порой просто слабую геологическую изученность, обладали всем спектром генотипов природного кварца, соответствующих мировой МСБ. Последняя четверть века привела к полной утрате российских позиций в данном сегменте экономики: полностью прекращены геологоразведочные работы по кварцевому направлению, закрыты по причине нерентабельности большинство действовавших в стране рудников и комбинатов, прекратил деятельность такой мировой законодатель по синтезу кристаллосырья как ВНИИСИМС, а ряд действующих компаний вынуждены были перейти на мадагаскарское и бразильское сырье. Не последнюю роль здесь сыграло практически полное замещение на мировом рынке природного пьезокварца его искусственными аналогами. Не удалось совершить прорывов ни по одному из заявленных в эти годы направлений, которые бы позволили принципиально изменить взгляд на отрасль: в стадии поисков инвестора находится претендующий на создание кремниевой долины в Новом Бору уникальный проект А. М. Прохорова «БКД — ПОЛИСИЛ», не дошло до финиша под флагом «Урал промышленный — Урал Полярный» предприятие «ПОЛЯРНЫЙ КВАРЦ», созданный в прошлом году на базе Госкорпорации «НАНОТЕХНОЛОГИИ» и ЗАО «Карьер «ГОРА ХРУСТАЛЬНАЯ» консорциум «РУССКИЙ КВАРЦ» делает первые шаги...

Одной из точек роста кварцевой отрасли России нам представляется развитие и разработка кварцевого месторождения «ЖЕЛАННОЕ», расположенного в республике Коми в 140 км к юго — востоку от города Инта на западном склоне Приполярного Урала, являющегося крупнейшим по запасам жильного кварца в стране. Открыто в 1954 году отрядом В. В. Буканова Карпиннерской партии под руководством В. Г. Голдина во время поисковых работ масштаба 1 : 25000. Геологоразведочные работы на кварцевое сырье, начатые в 1964 году, привели к выделению двух основных хрусталеносно — кварцевожильных зон месторождения — Восточной и Западной.

Следующие двадцать лет ушли на предварительную разведку, а начиная с 1986 года в пределах Западной зоны в жильных узлах 12—14 завершена детальная разведка с последующей защитой запасов в ГКЗ при СМ СССР, определившей в дальнейшем проектирование и строительство рудника, что является несомненной заслугой В. И. Самохвалова и Н. А. Пожидаева.

В геологическом плане месторождение «Желанное», приуроченное к Западной хрусталеносной зоне, локализуется в верхней части тельпосской свиты нижнего ордовика в горизонте кварцитопесчаников, содержащих тонкие сланцевые прослои. В целом зона прослеживается на два с половиной км в северо — восточном направлении и представлена двумя десятками кварцево — жильных узлов, локализующихся как в полого-, так и в крутопадающих трещинах. По морфологии это линзовидные тела размерами 150 × 60—70 × 15—90 метров, переходящие в их верхних частях и на выклинивании в плитовидные разности. Жилы сложены гомогенным молочно — белым гигантозернистым кварцем с низким светопропусканием (хотя имеются включения высокой пропускаемости). Хрусталеносные гнезда локализуются как внутри жил, так и в серицитолитовом основании, имея размеры от сотен до тысяч кубических метров. Месторождение сформировано в условиях регионального сжатия и сопутствующего ему локальному растяжению на завершающем этапе палеозойской тектонической активизации в тектонических полостях вмещающих мономинеральных песчаников. Геологическое строение, генетические особенности, состав и минералогия месторождения отражены в десятках фундаментальных статей и монографий, в том числе А. В. Козлова, А. А. Кораго, С. К. Кузнецова, В. В. Буканова, П. П. Юхтанова, С. А. Репиной [1—4].

Лицензия на месторождение «Желанное» СЫК 00424 КЭ принадлежит ЗАО «Кожимское РДП».

В течение последних пятнадцати лет ежегодный объем добычи на месторождении колебался от 640 до 4180 тонн и определялся потребностями в жильном кварце со стороны стратегических потребителей — Южноуральского завода «КРИСТАЛЛ» и ВНИИСИМС г. Александрова, занимающихся синтезом искусственных кристаллов, с разовыми поставками другим потребителям. С 1991 по 2001 гг. добыча составила 9660 тонн, в период с 2002 по 2011 гг. — 20335 тонн. В настоящее время предприятие производит концентраты жильного кварца КЖ-2, КЖ-3 в соответствии с ТУ 41-41-07-014-86.

Предприятие провело комплекс маркетинговых, геолого — технологических исследований на предмет расширения сферы применения создаваемого продукта и поставку экспериментальных партий как российским потребителям, так в Германию, Китай, Японию, Южную Корею. Продвижения жильного кварца на внешний рынок потребовало реализации следующих шагов:

- компанией «Watts, Griffis and McOuat Limited» произведена переоценка запасов кварца по кодексу JORC;

- предприятие прошло сертификацию «Tuv Sud» по стандарту ISO 9001:2000;

- фирмой «Dorfner Anzaplan» (Германия) подтверждено высокое качество кварца месторождения и доказано, что путем применения стандартной схемы обогащения из кварца месторождения экономически оправдано производить концентрат чистой до стандарта ЮТА 4, а с применением инновационных решений до стандарта ЮТА 6 и выше;

- продлен срок действия лицензии на месторождения до 2033 года;

- выстроены правовые отношения с Национальным Парком «Югыд-Ва»;

- определена область применения кварца месторождения в качестве сырья: синтез искусственных кристаллов, производство полупроводников, оптическая промышленность, светотехническая промышленность, производство тиглей, оптико-волоконная промышленность, производство специальных волокон и тканей, производство кремния «солнечного качества» металлургическим способом (UMG-Si).

Кроме того предприятием выполняются собственные инвестиционные программы:

- «Строительство обогатительной фабрики для производства кварцевой крупки, отвечающей стан-

дарту ЮТА 4 и выше» с общей суммой инвестиций 30млн евро;

- «Разработка технологии прямого восстановления кремния «солнечного качества» из особо чистых компонентов и строительство модульного завода для его производства» стоимостью 150 млн евро.

К настоящему времени на предприятии завершена модернизация рудника для добычи 6000 тонн кварца в год. Подготовлен и прошел все виды экспертиз (в том числе Главгосэкспертизу) проект «Реконструкция шахты по отработке центральной части месторождения «Желанное», реализация которого планируется в 2012—13 годах и предполагает увеличение добычи до 20000 тонн.

Суммируя сказанное, отметим, что наличие на территории республики Коми крупнейшего месторождения жильного кварца России, сохранение потенциала работающей на нем команды, инвестиционные наработки и созданные производственные связи, позволяют рассматривать месторождение «Желанное» как одну из перспективных точек роста региона и базу для становления кварцевой отрасли.

Литература

1. Буканов В. В., Бурлаков Е. В., Козлов А. В., Пожидаев Н. А. Приполярный Урал: минералы хрусталеносных жил. Минералогический альманах. Т. 17. Вып. 2, 2012.
2. Козлов А. В., Кораго А. А. Структуры и текстуры жильного кварца. 1988.
3. Кузнецов С. К., Буканов В. В., Юхтанов П. П. Томинералогические закономерности хрусталеобразования. 1988.
4. Репина С. А. Геологическое строение и минералогия серицитолитовых тел на месторождении жильного кварца и горного хрусталя «Желанное» (Приполярный Урал). Екатеринбург, 2000.

Механизм развития коксартроза на макро-, микро- и молекулярных уровнях костных тканей человека

С. А. Герк, О. А. Голованова

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф. М. Достоевского»; Омск; gerksa_11@mail.ru

Несмотря на стремительный темп развития современной медицины, биотехнологий и биоминералогии до сих пор сохраняется высокий уровень инвалидности в первую очередь социально-значимой группы заболеваний. Так, в структуре первичной инвалидности в Омской области на третьем месте находятся болезни костно-мышечной системы, среди которых заболевания суставов, занимают одно из первых мест по неблагоприятным последствиям. По данным Европейских медицинских агентств в мире в эндопротезировании крупных суставов нуждается до 10 % населения, из них около 70 % составляют лица трудоспособного возраста. В Российской Федерации по данным официальной статистики количество, нуждающихся в эндопротезировании составляет 6,7 %. В настоящее время в этом виде дорогостоящих операций на территории Омской области нуждается около 20 тысяч человек [1]. Одним из тяжелых распространенных заболеваний суставов, приводящих в 60–70 % случаев к эндопротезированию (замена сустава протезом) является коксартроз [2, 3].

Возможно, одной из причин такой ситуации является одностороннее рассмотрение патогенеза заболевания (морфологические изменений в суставе и синовиальной жидкости), традиционно проводимое в медицине на основании результатов рентгенологических и биохимических исследований. Незначительное внимание уделяется сложным изменениям, протекающим на уровне минеральных и органических составляющих основу межклеточного вещества костных тканей человека. Кроме того, не всегда учитываются их вариации с возрастом.

Таким образом, **целью работы** является комплексная оценка закономерностей изменений, протекающих на различных уровнях структурной организации костной ткани человека тканях при коксартрозе.

Материалы и методы исследования. Объекты исследования — костные ткани головок бедренных костей жителей Омского региона в возрасте от 30 до 79 лет больных коксартрозом и лиц, без костных патологий (контрольные образцы). Оценка динамика изменений проведена путем сравнения химического состава трёх горизонтальных срезов, полученных из бедренных головок. Исследование образцов выполнено с помощью современных физико-химических методов анализа: РФА, ИК-спектроскопия, термический анализ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), высокоэффективная жидкостная хроматографии, электронная сканирующая микроскопия, масс-спектроскопия с индуктивно-связан-

ной плазмой. Для обработки полученных данных применялись математические программные пакеты (StatSoft Statistica 6.0, PeakFit_v 4.1 и Origin 7.0.). Принимая во внимание, что при коксартрозе истончается гиалиновый хрящ и костная ткань контактирует с суставной синовиальной жидкостью проведено моделирование процессов кристаллизации образования минеральных фаз на основе ее прототипов.

Основные результаты. Известны следующие уровни организации костной ткани человека: макро — (все виды костных тканей, губчатое, компактное вещество); микро- (остеоны и гаверсовы каналы); ультра- (костные пластины, минерализованные коллагеновые фибриллы); молекулярный (нанокристаллы гидроксилатапатита и коллагеновые фибриллы) [4–7].

Схематично процессы преобразования костных тканей на данных уровнях организации при коксартрозе представлены на рис. 1.

Так, с помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что поврежденные участки костных тканей уплотнены, имеют меньшие размеры костных ячеек (пор). В образцах с кистами обнаружены костные трабекулы с трещинами. Возможно, это связано с особенностями течения коксартроза, а именно с тем, что одновременно с разрушением костной ткани происходит её уплотнение вследствие перераспределения нагрузки в тазобедренном суставе на кость (рис. 1.1–1.2).

Применение спектроскопических методов исследования позволило установить, что при заболевании уменьшается степень кристалличности минеральной основы межклеточного вещества костных тканей — гидроксилатапатита. Возможно ключевыми причинами снижения кристалличности являются анионные изоморфные замещения в кристаллической решетке минерала OH^- и PO_4^{3-} карбонатными группами, а также уменьшение содержания ионов кальция и увеличение — ионов железа, хрома, меди, марганца и олова.

С помощью термического анализа показано, что в поврежденных костных тканях содержится больше адсорбированной воды и углекислого газа, что приводит к изменению pH биологических жидкостей (межклеточной и синовиальной) и отрицательно сказывается на растворимости гидроксилатапатита (рис. 1.3–1.4).

Кроме того, проведена корреляция полученных данных термического анализа и ЭПР. Установлено, что органический матрикс пораженных костных тканей содержит меньше коллагеновой компоненты и

да фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а, грант № 11-05-90425-Укр_ф_а).

Литература

1. Ерофеев Ю. В. Инновационное развитие системы здравоохранения Омской области // Материалы Международного медицинского форума/выставки «Индустрия здоровья», 2009.
2. Сидоренко О. А. Социально-гигиенические особенности заболеваемости и оценка эффективности больных с патологией крупных суставов: Автореф. Дис. ... к.м.н. Новосибирск, 2002. 23 с.
3. Зацепин С. Т. Костная патология взрослых. М.: Медицина, 2001. 640 с.
4. Königsberger E., Königsberger L. Biomineralization — Medical Aspects of Solubility / John Wiley & Sons Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2006. 312 p.
5. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // Journal of Materials Research. 1998. V. 13, № 1. P. 94—117.
6. Weiner S., Addadi L., Wagner H. D. Materials design in biology // Materials Science and Engineering C. 2000. V. 11. P. 1—8.
7. Su X., Sun K., Cui F. Z., Landis W.J. Organization of apatite crystals in human woven bone // Bone. 2003. V 32, № 2. P. 150—162.

Процессы кристаллизации в модельных растворах биологических жидкостях человека

О. А. Голованова, Е. С. Чиканова, А. А. Солодянкина
ОмГУ им. Ф. М. Достоевского, Омск; Golovanova2000@mail.ru

Известно, что кристаллизация биологических жидкостей организма — генетически обусловленный процесс, связанный с наличием в них определенных органических и неорганических компонентов [1–3]. Биологические жидкости — сложные полидисперсные не клеточные структуры с неустойчивыми связями входящих в них компонентов: слюна, сыворотка крови, лимфа и др. По составу биологические жидкости являются лиотропными жидкостями кристаллами, самые незначительные изменения в процессе жизнедеятельности организма проявляются в изменении их структурной упорядоченности. Элементы биологических жидкостей моментально реагируют изменением своей структуры на любые воздействия внешнего и внутреннего характера [2]. Наиболее простым, но информативным способом оценки физико-химических свойств биоматериала, и биологических жидкостей в частности, являются кристаллографические методы, базирующиеся на качественно-количественном описании и интерпретации кристаллообразования биосубстратов. Они позволяют интегративно рассмотреть информационную составляющую биогенной жидкости. При этом важно, что кристаллизация — процесс, объединяющий объекты как живого, так и минерального мира [4], в связи с чем она может оказаться универсальным методом хранения и передачи информации.

Актуальным направлением современной науки является изучение процессов кристаллизации минералов физиогенного и патогенного происхождения [5]. Это вызвано ростом числа заболеваний, связанных с появлением камней в различных органах и тканях, в том числе в ротовой полости (зубные и слюнные камни). Данные современных исследований свидетельствуют о том, что первичные изменения, связанные с действием патогенного фактора на организм возникают, прежде всего, на молекулярном уровне. Очевидно, что в биологических жидкостях происходят постоянные колебания молекулярного состава и меняется характер взаимодействия различных компонентов как в физиологических, так и в экстремальных и патологических состояниях. Такие изменения являются наиболее информативными при исследовании гомеостаза молекулярного уровня и могут служить основой для диагностики ранних стадий различных заболеваний. Одним из направлений в разработке новых, доступных для практической лаборатории диагностических методов является исследование структур биологических жидкостей, которые образуются при переходе их в твердое состояние в процессе кристаллизации.

В настоящее время используются различные подходы к изучению твердой фазы биожидкостей, однако основная часть полученных данных остается на уровне описания отдельных феноменов без выявления их ассоциативных связей с теми или иными патологическими отклонениями. Не изучены также закономерности процесса кристаллизации биологических жидкостей, не определены четкие критерии упорядоченности структуры в исследуемых стандартных моделях, не прослежена взаимосвязь параметров и характеристик структурной организации биожидкости с данными ее химического состава и лабораторно-клиническими показателями. При этом накопление знаний в области молекулярной биологии, биофизики, синергетики, открытие жидкокристаллического состояния вещества основных сред организма дает принципиально новые возможности к изучению и оценке структур твердой фазы биологических жидкостей человека.

Цель исследования — изучить кинетические закономерности процесса кристаллизации *in vitro* из растворов, моделирующих состав биожидкостей (слюны (*saliva*), жидкой фазы зубного налета (*plaque fluid*), плазмы крови) человека.

При постановке эксперимента использовались значения диапазона концентраций основных неорганических компонентов, pH и ионной силы биожидкостей [6]. Для изучения кристаллизации были приготовлены растворы с различным пересыщением ($S = 5, 10, 15, \dots, 50$) по осадкообразующим ионам (Ca^{2+} и HPO_4^{2-}). В каждой серии экспериментов растворы готовились так, что при совместном присутствии катионов и анионов в данных условиях не образуются малорастворимые соединения. После смешения эквивалентных объемов получаем раствор с заданным пересыщением и рассчитанной концентрацией компонентов. В момент сливания определяли индукционный период (визуальный метод), кислотность (pH-150МИ), удельную электропроводность («Анион-4100»), оптическую плотность

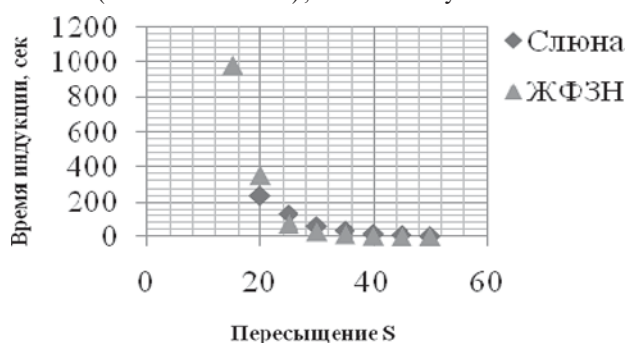


Рис. 1. Зависимость времени индукции модельных растворов (ротовой жидкости) от пересыщения

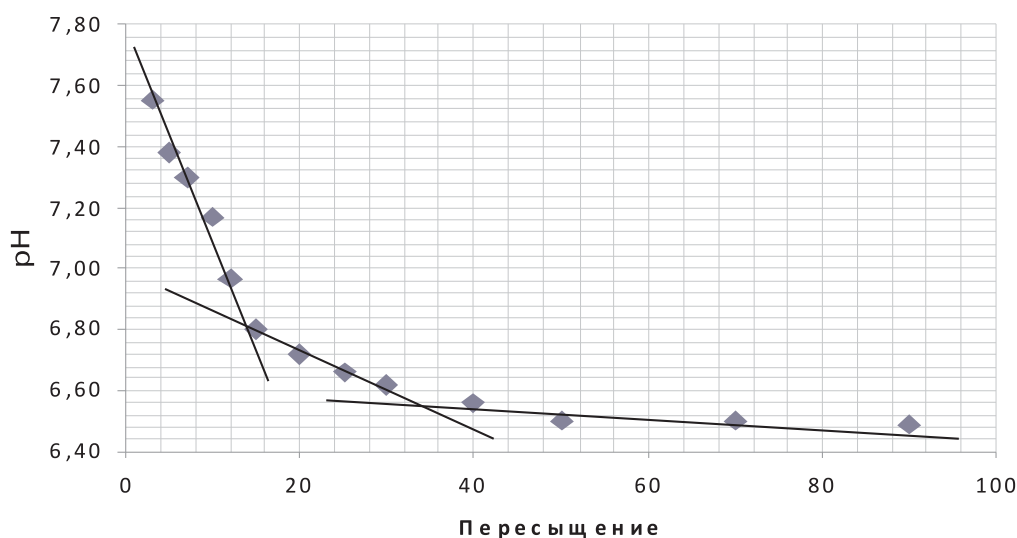


Рис. 2. Зависимость pH в момент сливания модельных растворов (плазмы крови) от степени пересыщения системы

(КФК-2, $\lambda = 670$ нм, $l = 2$ см, $k = 3$), концентрацию кальция прямой потенциометрией (И-160МИ) и изучали микрофотографии кристаллов.

В результате исследования зависимости времени индукции и pH от пересыщения установлено, что кривые разбиваются на три участка: для ротовой жидкости и жидкой фазы зубного налета (рис. 1) при больших пересыщениях $S = 40–50$ времена индукции очень малы, при средних $S = 15–35$ изменяются от нескольких секунд до нескольких минут, а при малых $S = 5–15$ быстро увеличиваются, стремясь к бесконечности; для плазмы крови (рис. 2) пересыщения 3–15, пересыщения 15–30 и пересыщения 30–90.

Такая закономерность объясняется тем, что с увеличением пересыщения увеличивается концентрация осадкообразующих ионов, а стабильность систем с малым пересыщением обусловлена мицеллярным строением $\{[m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_n \text{HPO}_4^{2-} (n-x) \text{Ca}^{2+}\}^{2x-x} \text{Ca}^{2+}$ [7].

В ходе работы установлены зависимости pH, концентрации кальция, оптической плотности и электропроводности во время смешения от пересыщения, типы микрокристаллизации в изучаемых системах.

Таким образом, в прототипах биологических жидкостей изучены закономерности образования малорастворимых соединений.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 16.740.11.0602) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00881-а, грант № 11-05-90425-Укр_ф_а).

Литература

1. Мартусевич А. К. Кристаллографический анализ: общая характеристика. // Вятский медицинский вестник, 2002. № 3. С. 59–61.
2. Caverzasio J. Characteristics and regulation of Pitransport in osteogenic cells for bone metabolism // Kidney Int. 1996. V. 49, N4. P. 975–980.
3. Левковский С. Н. Мочекаменная болезнь: прогнозирование течения и метафилактика. СПб., 2010
4. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтения им. В. И. Вернадского, 12 марта 2002 г. М.: Наука, 2002. 600 с.
5. Голованова О. А. Патогенные минералы в организме человека. Омск, 2007. 395 с.
6. Биохимия / Под ред. Е. С. Северина. М.: ГЭОТАР Мед., 2003. 356 с.
7. Леонтьев В. К., Галиулина М. В. О мицеллярном состоянии слюны // Стоматология. 1991. № 5. С. 17–20.

Условия образования глинистых пород месторождения Ичетью по результатам химического исследования

М. В. Горбунов

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

Обзор проблемы и цель исследования. Присутствие глинистых минералов в породах разнообразных образований определяет интерес, который они представляют при седиментологических исследованиях, являясь индикаторами условий образования осадочных горных пород и поисковым признаком для некоторых видов полезных ископаемых. Ценность изучения глинистых пород месторождения Ичетью заключается в том, что горизонты, примыкающие к продуктивному (алмазо-содержащему) аргиллитовому слою состоят из слоистых глиносодержащих пород и, выяснив условия, в которых были сформированы данные горизонты, в дальнейшем, можно будет четче и детальнее говорить о факторах, повлиявших на формирование горизонта, содержащего продуктивный гравелитовый слой. В свою очередь, полученные данные возможно позволят ближе подойти к решению давнего вопроса в проблематике алмазности Тимана о местоположении коренных источников. Цель настоящей работы — реконструкция условий формирования опробованных глиносодержащих горизонтов.

Геологическое описание месторождения Ичетью приводится во многих работах, например, работы [1] и [2].

Объекты исследования. На территории проявления Ичетью глинистые минералы изучались вдоль всей толщи отложений от палеозойских до кайнозойских включительно. Был произведен параллельный отбор и исследование образцов из обнажений и керна, что позволило выявить степень воздействия гипергенных процессов на горизонты, содержащие глинистые минералы. Практически разницы между составом ассоциаций глинистых минералов в пробах, взятых по естественному выходу и по керну, не оказалось.

В большинстве рассмотренных горизонтов, глиносодержащие породы характеризуются параллельной слоистостью, а глинистые минералы встречаются в них в виде подчиненных прослоев. Совокупное содержание глинистой и алевритовой составляющей в них и не превышает 70 %. Исключение составляют лишь несколько образцов, процентное содержание глинистой составляющей в которых достигает до 89 %. Глины слабо алевритистые; глинистые частицы, в основной своей массе, ориентированы по напластованию. В некоторых образцах посредством термогравиметрического анализа диагностируются органические остатки.

Методы исследования. Химическое исследование вмещающих пород проводилось взаимодополняющими методами: полуколичественным эмиссионным

спектральным анализом на спектрографе ИСП-22; силикатного анализа фракций менее 0.001 мм на 14 элементов и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, выполняемого на флуоресцентном энергодисперсионном анализаторе MESA-500W.

Химические особенности изученных пород и интерпретация результатов. При изучении химизма пород, вмещающих глинистые минералы, были рассмотрены вариации химического состава этих пород и горизонтов в пределах проявления Ичетью. Процентное содержание химических элементов в глинистом веществе изученных пород подчинено определенным закономерностям. При этом, специфика комплексов этих элементов связана как с условиями образования вмещающих пород, так и с их постдиагенетическими преобразованиями. Процентное содержание оксидов и микроэлементов проб, отобранных в карьерах из горизонта, примыкающего к продуктивному гравелитовому слою отличается от проб, взятых из других горизонтов, что указывает на различия в условиях образования.

По химическому составу проб, взятых в карьерах из горизонта, примыкающего к продуктивному гравелитовому слою, можно сказать следующее: процентное содержание химических компонент во всех пробах примерно одинаковое. По коэффициенту щелочности ($(Na+K)/Ca+Mg$) [3, 4], показателю степени химической дифференциации минералов ($Al_2O_3 \cdot Na_2O$) [5], величине Sr/Ba , характеризующей морские или пресноводные условия седиментации [6], можно предположить, что образование рассматриваемого горизонта происходило в континентальных водоемах со слабым промывным режимом. А период от образования до осаждения глинистых частиц был геологически коротким.

Литература.

1. Макеев А. Б., Дудар В. А. Минералогия алмазов Тимана. СПб., Наука, 2001
2. Дудар В. А. Формирование палеороссыпи Ичетью и основные направления работ на алмазы по Вольско-Вымской гряде: Материалы Всероссийского совещания: Алмазы и алмазность Тимано-Уральского региона. Сыктывкар, 2001.
3. Викулова М. Ф. О новейших методах исследования глинистых минералов // Труды Всероссийского совещания работников минералого-петрограф. Лабораторий. М., 1955. С. 20—48.
4. Викулова М. Ф. Общая характеристика глин // Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Гостеоиздат, 1957. С. 7—90
5. Pettijohn F. J. Sedimentary Rocks. New York, 1957, P. 718.
6. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959. 271 с.

Нанокристаллический графит в метасоматитах Тункинского разлома

Ю. В. Данилова¹, Т. Г. Шумилова²

¹ИЗК СО РАН, Иркутск; *jdand@crust.irk.ru*

²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.comisc.ru*

По предварительному заключению о составе УВ (углеродистого вещества) графит в метасоматитах Тункинского глубинного разлома (Восточный Саян, Россия) не был установлен. Рентгенометрические данные (метод Дебая-Шеррера) указывали на присутствие во всех пробах аморфной фазы, которая проявлялась на рентгенограмме в виде темного гало в области малых углов. Линии кристаллического графита на рентгенограммах проб не наблюдались.

В тоже время термические исследования углеродистого вещества из пород тектонической зоны показали крайнюю неоднородность углеродистого вещества. На термограммах, как правило, присутствовали два максимума: первый — слабовыраженный с максимальной температурой экзотермического эффекта 310—360 °С; второй — отчетливый, с началом окисления в интервале от 450 до 550 °С и максимумом 650—660 °С. Окончание процесса окисления фиксировалось при температурах 850—920 °С. Полученные значения температуры соответствуют характеристикам графита фации зеленых сланцев [1].

В связи со сложившейся неопределенностью о состоянии углеродных фаз наиболее информативным оказалось комплексное изучение структурного состояния УВ при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в совокупности с электронной дифракцией и рамановской спектроскопией (КР-спектроскопия). Выбранные методы оказались более эффективны в установлении структурных параметров тонкодисперсного углеродистого вещества из зоны разлома.

По данным электронной просвечивающей микроскопии и электронной дифракции установлено наличие рефлексов кристаллического графита. В целом УВ характеризуется слабой степенью упорядочения. Дифракционные кольца, соответствующие плоскостям графита, являются существенно уширенными. Межплоскостные расстояния графита составляют $d_{002} = 0.335 \pm 0.336$ нм, $d_{100} = 0.2$ нм, $d_{201} = 0.103$ нм, $d_{110} = 0.12$ нм, $d_{112} = 0.113$ нм, $d_{106} = 0.096$ нм. Анализ материала показал, что частицы имеют размеры в основном менее 1 мкм и характеризуются заметно меньшими параметрами элементарной ячейки по сравнению с табличными данными для гексагонального графита ($d_{100} = 0.203$, $d_{201} = 0.105$, $d_{110} = 0.123$, $d_{112} = 0.115$, $d_{106} = 0.098$ нм) [2].

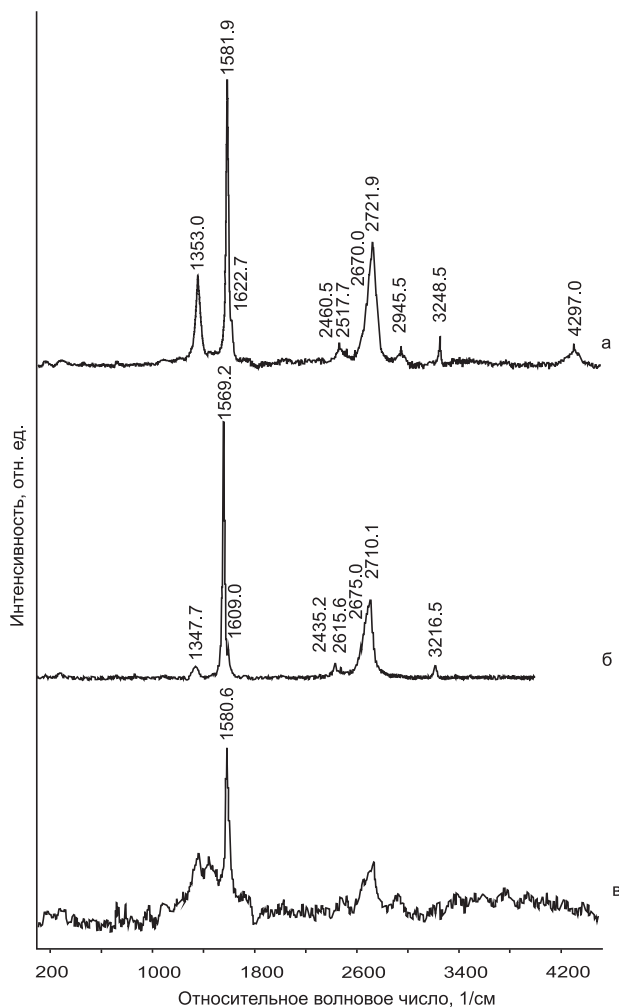
Дальнейшая расшифровка структурного состояния УВ проводилась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света на высокоразрешающем рамановском спектрометре Horiba JobinYvon HR 800. Регистрация спектров произведена при комнатной температуре с использованием Ar⁺ лазера с

длиной волны возбуждающего излучения 514 нм, спектральное разрешение составляло 1 см⁻¹, локальность анализа — около 1 мкм. Спектры получены в диапазоне от 100 до 4000 см⁻¹ (аналитик С. И. Исаенко).

По морфологическим особенностям выделено, по меньшей мере, 2 типа вещества: 1) относительно крупные плотные линзовидные или субгексагональные скопления, состоящие из микрочастиц графита размером от менее 1 мкм до 10 мкм в сечении; 2) одиночные выделения УВ, расположенные в зонах двойниковых швов доломитов.

Выделенные типы существенно различаются и по спектрам КР (Рисунок). Анализируемое углеродное вещество первого типа (крупные агрегаты и составляющие их микрочастицы) характеризуется проявленными полосами D (1352—1357 см⁻¹) и G (1582—1585 см⁻¹), ширина полосы G на ее полувысоте (ШВП_G) для всех исследованных частиц УВ составляет 16—24 см⁻¹, соотношение интенсивностей полос $I_D/I_G = 0.08—0.28$. Спектры имеют в разной степени слабо структурированную полосу второго порядка, лежащую в области 2400—3300 см⁻¹ и полосу третьего порядка в области 4100—4400 см⁻¹ (Рисунок, а). По спектроскопическим характеристикам углеродистое вещество первого типа является кристаллическим графитом с размерами кристаллитов по L_a порядка до первых десятков нанометров. Для наиболее крупных выделений УВ черного цвета полученные спектры соответствуют графиту (рисунок, б), который характеризуется в целом более совершенной структурой спектра, существенно меньшей шириной полосы G на ее полувысоте, очень малой величиной соотношения интенсивностей I_D/I_G (0.05) и существенно меньшей люминесценцией до ее практически полного отсутствия.

УВ второго типа (одиночные выделения) характеризуется наличием люминесценции. Поросы КР в спектре или не проявляются, или видна только полоса G и слабо выявляющийся второй порядок (рисунок, в). Положение G полосы с точностью в пределах инструментальной ошибки соответствует фундаментальной характеристике графита — E_{2g2} моде с положением 1582 см⁻¹, отвечающей за связи в пределах графеновых слоев. Параметр L_a , определенный по величине ширины на полувысоте — 31 см⁻¹, может составлять 2—20 нм по Ferrari A.C. & Robertson J [3]. Проявление второго порядка свидетельствует о наличии трехмерной структуры в веществе данного типа [4]. Вероятно, что вещество второго типа является графитоподобным с повышенным содержанием битумообразующих компонентов.



Спектры комбинационного рассеяния света:
а — нанокристаллический графит с размером кристаллитов L_a 10–100 нм; б — высокоупорядоченный графит, $L_a \gg 100$ нм; в — графитоподобное углеродистое вещество, L_a 10–100 нм

Сопоставление результатов исследований показало, что проанализированные частицы являются наноструктурированным графитом с преимущественными размерами кристаллитов L_a порядка 1–50 нанометров, реже до 100 нм. Более крупные вы-

деления углеродистого вещества с размером частиц 1–5 мкм, одиночные или выявленные в тонкозернистой углеродной массе, соответствуют высокоупорядоченному графиту. Главной структурной особенностью исследованных графитовых частиц являются величины межплоскостных расстояний, которые заметно меньше по сравнению с эталонным графитом.

Теоретические расчеты Е. А. Беленкова [5] показывают, что структурные параметры графита с размером L_a менее 100 нм отличаются от стандартных значений существенно меньшими величинами, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными по графитам Тункинского разлома.

Нанокристаллическое строение большинства проанализированных частиц графита связано с формированием углеродных фаз при сравнительно низких температурах и давлениях, сопоставимых с условиями зеленосланцевой фации метаморфизма, не позволяющих углеродному материалу разрастаться в кристаллы графита большего размера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 89, УрО РАН № 12-С-5-1035.

Литература

1. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Рожинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
2. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневецкий А. С. Алмаз: Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 77 с.
3. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nano-diamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2004, V. 362. P. 2477–2512.
4. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American mineralogist, 1993, V. 78. P. 533–557.
5. Беленков Е. А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // Неорганические материалы, 2001, Т. 37, № 9. С. 1094–1101.

Структурные преобразования при твердофазном получении нестехиометричного бериллиевого индиалита из смеси MgO, BeO, Al₂O₃ и природного кварца

О. И. Демина, М. А. Михайлов, С. Г. Мамонтова, Т. В. Демина, Л. А. Богданова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск; d-olka@yandex.ru

Ранее [1] при получении бериллиевого индиалита (БИ) и изучении его структурных преобразований путем твердофазного синтеза (ТФС), было обнаружено, что при постепенном нагреве смеси оксидов MgO (периклаз), BeO (бромеллит), Al₂O₃ (корунд) и рентгенаморфный SiO₂ (SiO₂^{PAM}), отвечающей стехиометричному БИ (Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈), на фоне образования двухкомпонентных форстерита (Mg₂SiO₄), энстатита (Mg₂SiO₆), хризоберилла (BeAl₂O₄), формирования различных промежуточных кристаллических форм SiO₂ (кristобалита и тридимита) из исходного кремнезема возникла, развилась и исчезла (в интервале 1100—1320 °С) четырехкомпонентная фаза со структурой петалита (ФСП, Mg_xBe_yAl_zSi_kO₁₈). Параллельно этому резко возросло количество равновесной фазы — БИ. Замена SiO₂^{PAM} на тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si (SiO₂^{ТЭОС}) при синтезе БИ из нестехиометричного состава 1.81MgO · 1.09BeO · 1.14Al₂O₃ · 5.84SiO₂ [2] привела к кардинальному изменению набора промежуточных компонентов этого процесса: рентгенаморфный ксерогель → фаза со структурой кварца (ФСКВ) → ФСП → БИ. Таким образом, видно, что фазовые портреты (по терминологии [3]) формирования БИ рассмотренных двух составов в субсолидусной области разительно отличаются на фазовом уровне, что обусловило их контрастное различие и на локальном уровне [3]. Однако было неясно, какой фазовый портрет процесса сформируется при введении природного кварца в качестве исходного SiO₂-компонента. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Методика. Исходные шихты состава 1.81MgO · 1.09BeO · 1.14Al₂O₃ · 5.84SiO₂ представляли собой смеси сухих оксидов: BeO (ч), MgO (чда), Al₂O₃ (хч), SiO₂ (природный кварц месторождения Бурал-Сарьдаг, Бурятия; технологически приведенный к суммарному содержанию примесей Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Na, K, Li, Cu в количестве 12,61 ppm [4], что соответствует марке реактива «ос.ч»). Средний размер частиц в смеси после истирания составил d₅₀ = 1—9 мкм (измерения проведены с использованием гранулометра Analysette 22). Методом ДТА (дериwатограф STA 449) установлена температура плавления (T_{пл}) смеси: 1371 °С. По T_{пл} рассчитана T_{ТФС}^{max} (1340 °С). Режим ТФС включал нагрев исходных шихт в алундовых тиглях на воздухе до температур (°С): 835, 1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1320, 1340 °С — и закалку продуктов синтеза в воздушной атмосфере после часовых выдержек на каждой температурной полке. Спекание шихт про-

водилось в печи оригинальной конструкции с SiC-нагревателями. Регулирование и контроль температуры в печи обеспечивался регулятором температуры ПРОТЕРМ-100, самописцем КСП-4 в комплекте с термопарами ПР30/6. Продукты ТФС исследовались рентгенофазовым методом (РФА, дифрактометр D8 ADVANCE, CuK_α-излучение, зеркало Гёббеля, I = 40 мА, U = 45 кВ) и кристаллооптически (поляризационный микроскоп Альтами ПОЛАР-1). Идентификация фаз, проявившихся на рентгенограммах, проводилась с использованием программы TOPASIS, приложенной к дифрактометру.

Результаты и обсуждение. Видно (рис. 1), что при ТФС БИ с использованием кварца в качестве источника SiO₂ на разных этапах этого процесса проявилось 11 фаз. По отношению к известному ранее [1, 2], проявились новые черты ТФС БИ: 1) образовалась промежуточная *шпинель*; 2) сформировались *относительно небольшие* количества метастабильной ФСП (в интервале 1100—1200 °С); 3) значительное количество исходного кварца преобразовалось в *кristобалит*; 4) конечный продукт содержал *большое количество* новообразованного кристобалита и *непрореагировавший* кварц.

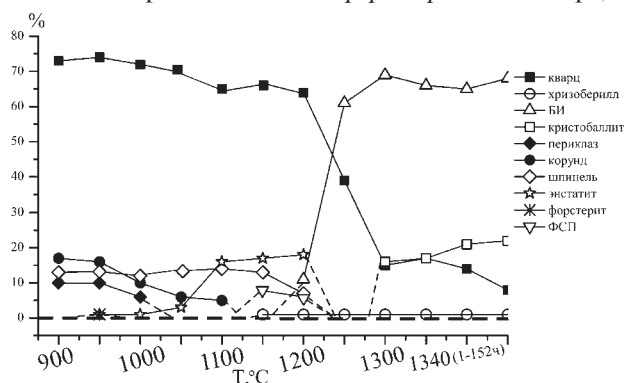


Рис. 1. Результаты РФА фаз, сформировавшихся в процессе ТФС бериллиевого индиалита при использовании природного кварца

Фазовый портрет процесса ТФС композиции на фазовом уровне можно выразить схемой (1)*: SiO₂ (α-кв) + Al₂O₃ (кор) + MgO (пер) + BeO (бр) → SiO₂ (α-кв) + MgO + Al₂O₃ + BeO + MgAl₂O₄ (шп) + Mg₂SiO₆ (энст) + Mg₂SiO₄ (фор) → SiO₂ (α-кв) + MgO + Al₂O₃ + BeO + MgAl₂O₄ + Mg₂SiO₆ + Mg₂SiO₄ + ФСП → SiO₂ (α-кв) + MgO + Al₂O₃ + BeO + MgAl₂O₄ + Mg₂SiO₆ + Mg₂SiO₄ + ФСП + BeAl₂O₄ (хрб) + БИ^{КВ}_{ТФС} → БИ^{КВ}_{ТФС} + SiO₂ (α-кв) + SiO₂ (крб) + MgAl₂O₄ → БИ^{КВ}_{ТФС} + SiO₂ (крб) + SiO₂ (α-кв) (1)

* При обозначении фаз приняты следующие сокращения: пер — периклаз, кор — корунд, энст — энстатит, фор — форстерит, шп — шпинель, хрб — хризоберилл, крб — кристобалит, кв — кварц, бр — бромеллит; жирным шрифтом обозначены новообразованные фазы каждого этапа процесса.

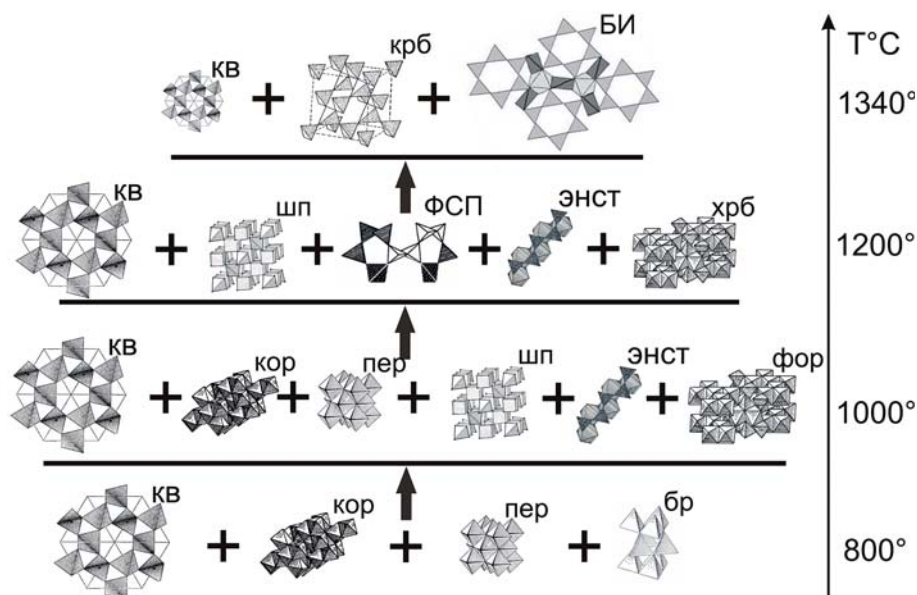


Рис. 2. Схема структурного преобразования при ТФС получения нестехиометричного БИ с использованием природного кварца

Из этой схемы, графически представленной на рисунке 2, видно, что с повышением температуры блоки MgO_6 исходного периклаза на промежуточных этапах, соединяясь с $\text{SiO}_4^{\text{кв}}$, становятся основой двух дочерних структур (энстатита и форстерита) и — в преобразованном четырехкоординированном состоянии (MgO_4) — проявляются как видообразующие еще в двух соединениях: шпинели и ФСП — а затем возвращаются к MgO_6 в БИ.

Наиболее интересным аспектом ТФС БИ при использовании природного кварца в исходной смеси представляется многовариантность путей преобразования координационных чисел (КЧ) как Mg, так и Al в фазах по мере увеличения температуры синтеза. Это становится ясным из описания хода рассматриваемого процесса, схемой *локальных* преобразований (2): $\text{MgO}_6^{\text{пер}} + \text{AlO}_6^{\text{кор}} + \text{SiO}_4^{\text{кв}} \rightarrow \text{MgO}_4^{\text{шп}} + \text{AlO}_6^{\text{шп}} + \text{MgO}_6^{\text{энст (фор)}} + \text{SiO}_4^{\text{кв}} \rightarrow \text{MgO}_4^{\text{шп}} + \text{AlO}_6^{\text{шп}} + \text{MgO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_6^{\text{хрб}} + \text{MgO}_6^{\text{энст (фор)}} + \text{SiO}_4^{\text{кв}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}} + \text{SiO}_4^{\text{кв}}$ (2)

Из этой схемы, представляющей собой фазовый портрет описываемого процесса на *локальном* уровне, видно, что с повышением температуры блоки MgO_6 исходного периклаза на промежуточных этапах, соединяясь с $\text{SiO}_4^{\text{кв}}$, становятся основой двух *дочерних* структур (энстатита и форстерита) и — в преобразованном четырехкоординированном состоянии (MgO_4) — проявляются как видообразующие еще в двух соединениях: шпинели и ФСП — а затем возвращаются к шестикоординированному состоянию в БИ. Таким образом, для КЧ^{Mg} реализуется «маятниковый» механизм (более сложный, чем выявленный ранее при ТФС БИ из стехиометричной смеси [1].

Для КЧ^{Al} здесь характерен «разветвленный векторный» механизм, заключающийся в том, что дочерний полиэдр $\text{AlO}_6^{\text{шп}}$ (выделившийся из разрушающейся структуры корунда) преобразуется с ростом

температуры в $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_6^{\text{хрб}}$, которые затем трансформируются в $\text{AlO}_4^{\text{БИ}}$. Это отличается от простого однонаправленного — *векторного* — механизма изменения КЧ^{Al} при получении бериллиевого индиалита более ранними способами [2, 5].

В заключение отметим, что описанный здесь процесс ТФС БИ (с использованием исходного кварца в качестве SiO_2 -компонента) происходит с участием *расплава*, как и ранее [2, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 11-05-001712.

Литература

1. Михайлов М. А., Демина Т. В., Мамонтова С. Г., Богданова Л. А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $\text{MgO}-\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // ЗРМО, 2007, спец. вып. С. 199—213.
2. Мамонтова С. Г., Михайлов М. А., Демина Т. В., Богданова Л. А. Формирование бериллиевого индиалита в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора // Известия Сиб. отд.-ия секции наук о земле РАЕН. Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых, 2010. № 2 (37) Иркутск: ИРГТУ. С. 77—82.
3. Михайлов М. А. Создание фазовых портретов вещества — новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Тез. докл. XVII Междунар. совещ. по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. СПб., 2011, С. 54—55.
4. Непомнящих А. И., Михайлов М. А., Демина Т. В. и др. Оценка технологических качеств высокочистого кварцита некоторых месторождений Восточной Сибири // Мат.-лы годичн. совещ. РМО «Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения», 2006. СПб. С. 155—157.
5. Михайлов М. А., Козлов А. Н., Богданова Л. А., Демина Т. В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М., 2009. С. 203.

Синтез и свойства слоистого метасиликата магния

Б. Н. Дудкин, И. В. Лоухина, А. Г. Краснов

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар;
dudkin-bn@chemi.komisc.ru, loukhina-iv@chemi.komisc.ru

²Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *krankoygort@rambler.ru*

Природные слоистые силикаты подразделяются на группы каолинита, пиррофиллита, смектита, слюды, вермикулита и талька. Тальк представляет собой слоистый магниевый силикат с трехслойным пакетом, который образован комбинацией двух тетраэдрических кремнекислородных сеток и расположенной между ними сетки магниекислородных октаэдров. Тальк относится к группе триоктаэдрических слоистых силикатов, в которых все октаэдрические позиции заняты катионами магния.

Слоистые силикаты традиционно широко используются в промышленности в процессах катализа, ионного обмена и адсорбции. Новыми направлениями в использовании слоистых силикатов являются производство полимеров с улучшенными свойствами (органоглины), производство современных аккумуляторных батарей (чаще всего используют гекториты) и в фармакологии (эффективные лекарственные формы).

Существенным недостатком природных слоистых силикатов является наличие в них минеральных примесей, что снижает их эффективность. Требования к чистоте данного вида минерального сырья и длительность процедуры очистки стимулировали разработку гидротермальных, механохимических и зольгель методов синтеза слоистых силикатов.

В докладе представлены результаты синтезов слоистого магниевого силиката механохимическим методом и методом термообработки с оборотом жидкой фазы. Требуемые количества исходных реагентов рассчитывали на брутто формулу талька $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Синтезы проводили как с использованием темплата, так и без него. В качестве темплатов выступали полиакриламид (ПАА) и полицел (ПЦ).

Синтезы методом термообработки (ТО) проводили с использованием ультрадисперсного гидроксида магния и дисперсии водной кремниевой кислоты или золь диоксида кремния, полученных как методом ионного обмена на смоле КУ-2 раствора метасиликата натрия (золь 1), так и гидролизом тетраэтоксилана (золь 2). Синтез протекал при температуре 70 °С в условиях постоянного перемешивания в течение 48 часов. Механохимический синтез (МА) осуществляли в коллоидной мельнице марки КМ-1 в течение 42 часов при постепенном увеличении интенсивности обработки до предельно допустимого режима с использованием гидроксида магния и водной кремниевой кислоты или ксерогелей диоксида кремния.

МА гидроксида магния и водной кремниевой кислоты ($\omega(H_2O) = 15\%$) приводит к получению продукта, на рентгенограмме которого наблюдается наложение наиболее интенсивных рефлексов кристал-

лического гидроксида магния на рентгенограмму водной кремниевой кислоты, представляющую собой обширное «гало» (рис. 1а).

При проведении дополнительной МА в процессе хранения образца происходит снижение интенсивности рефлексов гидроксида магния, что указывает на непрерывное протекание реакции синтеза с небольшой скоростью (рис. 1б).

Непрерывная МА (42 часа) смеси гидроксида магния, порошка ксерогеля диоксида кремния ($\omega(H_2O) = 30\%$) и ПАА приводит к получению продукта с хорошо сформированной слоистой структурой (рис. 1в).

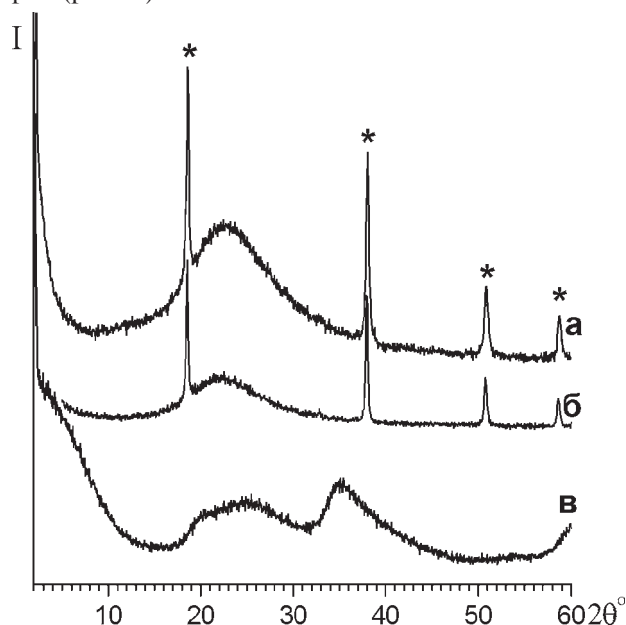


Рис. 1. Рентгенограммы продукта синтезированного МА гидроксида магния и водной кремниевой кислоты ($\omega(H_2O) = 15$ масс. %):

а — после первичной обработки; б — после повторной обработки через 2 месяца; в — рентгенограмма продукта синтезированного МА гидроксида магния и ксерогеля диоксида кремния ($\omega(H_2O) = 30$ масс. %) в присутствии ПАА

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), продукт, полученный при ТО водной дисперсии гидроксида магния и кремниевой кислоты ($\omega(H_2O) = 15\%$) имеет большое сходство с продуктом МА из аналогичных компонентов (рис. 2а).

Хранение полученного образца во влажном состоянии приводит к заметному снижению интенсивности рефлексов гидроксида магния (рис. 2б). На рентгенограмме образца, записанной через шесть месяцев хранения, отсутствуют рефлексы гидроксида магния и наблюдается набор широких, ассиметричных «гало», свидетельствующих о формировании слоистой структуры силиката (рис. 2в). Рентгено-

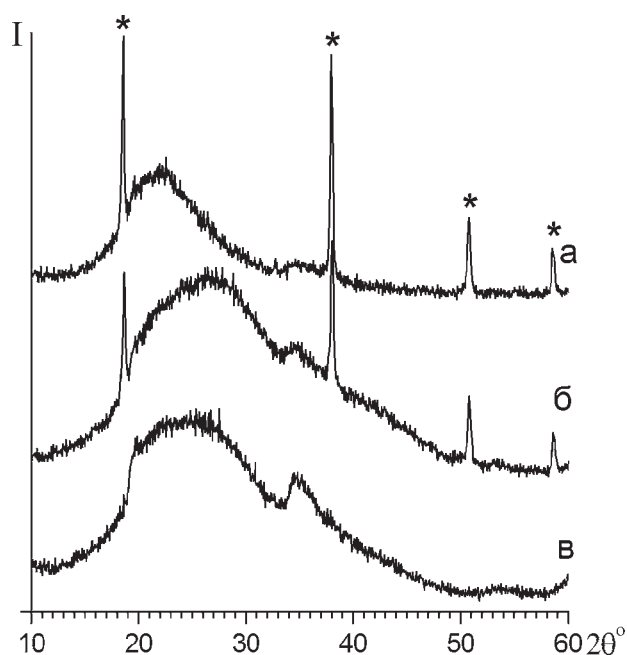


Рис. 2. Рентгенограммы продукта, синтезированного ТО дисперсии состава гидроксид магния и водная кремневая кислота — а; после хранения в течение 3 месяцев — б; 6 месяцев — в

грамма фракции частиц с размерами 1–5 мкм, выделенной из данного образца методом седиментации, имеет вид, типичный для структур слоистых силикатов, который обусловлен диффузным рассеянием рентгеновских лучей, вследствие больших межслоевых промежутков и малого размера частиц. Величина межплоскостного расстояния, по результатам РФА, для фракции частиц с размерами 1–5 мкм, составляет 13.69 Å.

Проведение синтезов с использованием гидроксида магния и золя 1 или золя 2 без темплата приводит к получению в первом случае продукта с хорошо сформированной слоистой структурой (рис. 3а) с межплоскостным расстоянием 17.47 Å, во втором случае продукт характеризуется несовершенством структуры (рис. 3б) и межплоскостным расстоянием 14.71 Å.

Синтез слоистого силиката магния также осуществляли с использованием гидроксида магния, золя 1 и темплатов, характеризующихся различной химической природой. Полученные продукты имеют хорошо сформированную слоистую структуру (рис. 3в) и характеризуются следующими межплоскостными промежутками: 15.68 Å (темплат — ПЦ) и 15.48 Å (темплат — ПАА).

Обобщение полученных результатов свидетельствует о том, что длительность формирования структуры силиката во всех случаях указывает на диффузионный механизм процесса.

ТО дисперсии гидроксида магния с золем 1, полученным ионным обменом, в условиях избытка воды, приводит к формированию слоистой структуры силиката. Важным фактором, способствующим формированию слоистой структуры силиката, следу-

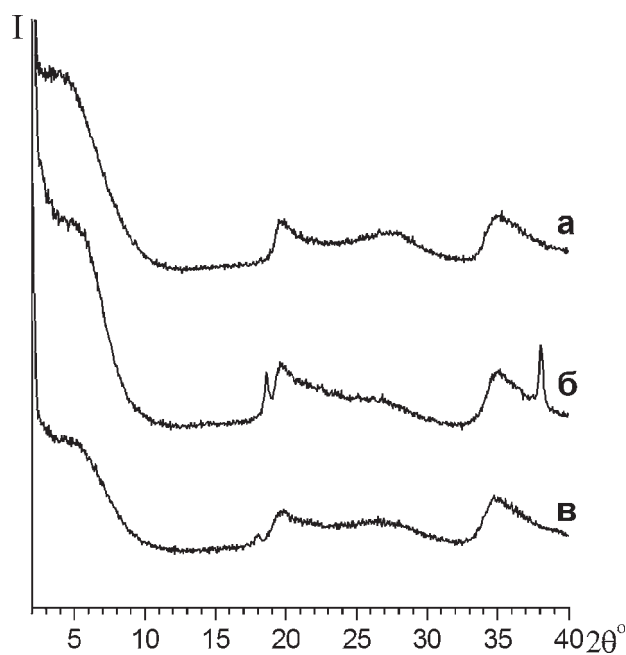


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов полученных: а — ТО гидроксида магния и золя (1); б — ТО гидроксида магния и золя (2); в — ТО гидроксида магния, золя (1) и ПЦ

ет считать рыхлую структуру частиц золя диоксида кремния, сформированную из сеток кремнекислородных тетраэдров. Гидратированные ионы магния, присутствующие в жидкой фазе, вероятно, с наименьшими стерическими затруднениями, встраиваются в сетки тетраэдров диоксида кремния при помощи воды, играющей роль транспортирующего агента.

Синтез, проведенный с использованием золя 2, полученного гидролизом ТЭОС, протекает не в полной мере, несмотря на идентичность строения частиц диоксида кремния. Учитывая идентичность физических условий проведения синтеза и различие составов дисперсионных сред зольей, можно считать, что полученный результат обусловлен составом дисперсионной среды золя, которая представляет собой слабый водно-спиртовой раствор. Растворимость гидроксида магния и подвижность ионов магния в такой среде уменьшается, что влияет на эффективность воды, как агента, транспортирующего ионы магния в структуру частиц диоксида кремния.

В пользу предлагаемой схемы формирования слоистой структуры силиката свидетельствуют также результаты дополнительной МА первичного продукта, во время которой происходит механическое разрушение микроструктуры частиц компонентов и в системе появляется несвязанная вода, что стимулирует дальнейшее формирование структуры слоистого силиката.

Однако синтез, в условиях ТО водной дисперсии гидроксида магния и водной кремниевой кислоты при избытке воды и температуре 70 °С, хотя и создаёт условия для реализации выше приведенной схемы, однако, полного формирования структуры силиката не происходит, что обусловлено большими размерами частиц кремнезема и высокой плот-

ностью микроструктуры частиц, которые не обладают свойством набухания.

Использование в синтезах в качестве темплатов соединений, имеющих различную химическую природу (ПЦ, ПАА) позволяет получить продукты с различающейся величиной межслоевого промежутка, что подтверждает участие темплата в формировании межслоевого промежутка слоистого метасиликата магния.

Заключение

Синтез слоистого силиката, во всех рассмотренных системах, протекает с участием воды, играющей

роль агента, транспортирующего ионы магния в структуру частиц диоксида кремния.

Важным фактором, положительно влияющим на формирование структуры слоистого силиката, является рыхлость микроструктуры частиц диоксида кремния, определяющей проникновение гидратированных ионов магния в кремнекислородные тетраэдрические сетки частиц диоксида кремния.

Доказано участие темплата в формировании межслоевого промежутка слоистого метасиликата магния на примере получения продуктов с различной величиной межплоскостного расстояния.

Кристалломорфология кальцита в кимберлитовых породах

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), Мирный; nnzinchuk@rambler.ru

В кимберлитовых породах Сибирской, Восточно-Европейской, Африканской и других древних платформ Мира кальцит встречается довольно часто. Наиболее распространен минерал в кимберлитах Сибирской платформы, где доминируют неправильные зерна и их агрегаты в основной массе породы. Агрегаты кальцита неправильной формы также входят в состав псевдоморфоз по оливину. Обычно они приурочены к центральным частям петель, а также к контакту между агрегатами серпентина и реликтами свежего оливина. Такое положение кальцита в псевдоморфозах по оливину интерпретируется некоторыми исследователями как доказательство проявления ранней стадии карбонатизации оливина, предшествовавшей серпентинизации этого минерала. Достаточно широко распространены лейстовидные и столбчатые выделения кальцита, приуроченные обычно к основной массе кимберлитов. Они субориентированные, вследствие чего образуют своеобразную флюидальность. Природа этих выделений пока окончательно не установлена. Некоторые исследователи относят их к магматическому кальциту, другие считают такие образования псевдоморфозами по иным минералам (клинопироксену, флогопиту, апатиту, клиноцоизиту и др.). Довольно часто встречаются выделения кальцита в виде прожилков или гнезд. Так, в южной части западного тела кимберлитовой трубки Удачная выявлены мощные жилы и линзы сферического кальцита (размеры отдельных сфер достигают до 80 см в диаметре). Полости между сферами часто заполнены друзами кальцита. Зародышами для сфер служат обломки серовато-зеленой породы, напоминающей мергель, иногда тонкослоистого строения с реликтовой структурой. В местах образования сфер кальцита мергель более светлый и менее плотный. Обычно непосредственно на поверхности кимберлита нарастают полусферы, перекрывающие друг друга. Здесь чаще встречаются концентрически-зональные выделения, чем радиально-лучистые полусферы. Если последние располагаются на обломках карбонатной породы, то рост их начинается как бы в веществе ксенолита мергеля. Макроскопически видимые прослои сферического кальцита толщиной 1—1.5 мм объясняются изменением интенсивности его коричневой окраски, а также чередованием роста относительно крупных и мелких агрегатов минерала. Образование концентрических зон — процесс пульсационный, при котором в результате изменения концентрации раствора меняется скорость роста отдельных слоёв. На поверхности сфер нередко вырастает корка халцедона толщиной до 1 см, на которой, в свою очередь, растут

кристаллы кварца с включениями волосовидных сульфидов железа в головках кристаллов. Кристаллы кальцита, расположенные на поверхности сфер, очень часто покрыты пленками сепиолита или темно-коричневого битума.

Жилы и гнезда нередко выполнены хорошо ограненными кристаллами, образующими друзы. Наиболее часто встречающиеся простые формы — скаленоэдры и ромбоэдры. Гониометрические исследования морфологии кристаллов из кимберлитов трубок Удачная, Юбилейная и др. позволили установить следующие габитусные типы кальцита: а) скаленоэдрический, у которого сильно развиты грани {213-1} или {437-1} и слабо развиты грани ромбоэдра {101-1}, а иногда и {404-1}; б) ромбический, для которого характерно развитие основного ромбоэдра {101-1}, иногда в комбинации с острым ромбоэдром {8.8.16-3} или {606-1}. Грани скаленоэдров блестящие, часто покрыты фигурами роста. Иногда они изъедены растворением, матовые. Сферические лучистые и концентрически-зональные выделения кальцита описывались раньше как колломорфные образования. В одних случаях они напоминают конкреции, в других — громадные оолиты с четким, концентрически-зональным строением. Светло-коричневая окраска в некоторых случаях обусловлена захватом растущими кристаллами органического вещества (битумов).

В трещинах и раздувах в плотном кимберлите некоторых трубок (Сытыканская, Юбилейная и др.) встречаются друзы, сложенные короткостолбчатым кальцитом. С ним ассоциируют кубические выделения пирита и магнетит октаэдрического габитуса. Кальцит здесь более поздний минерал, так как его рост несколько отстаёт от роста рудных минералов. Он покрыт тонкой пленкой, отчего его грани становятся матовыми. На кристаллах кальцита обычно наблюдаются грани гексагональной призмы {101-0} и ромбоэдров {011-2} и иногда {101-1}. Грани призмы блестящие и ровные, реже искривленные. Грани ромбоэдра {011-2} покрыты параллельной штриховкой, идущей вниз от вершины кристалла. В результате изучения зависимости морфологии кристаллов гидротермального кальцита от глубины его локализации в диатремах нами установлено, что в кимберлитах Далдано-Алакитского алмазоносного района наиболее распространенная простая форма кальцита — скаленоэдр и в меньшей мере пинакоид и ромбоэдр. Каких-либо закономерностей изменений огранки минерала в зависимости от глубины расположения не установлено.

Несколько отличительные образования кальцита отмечены нами в кимберлитах трубки Мир (Мало-Ботуобинский алмазоносный район). В вер-

хних горизонтах диатремы кальцит образует большие (около 10 см) жеоды с кристаллами скаленоэдрического габитуса. Грани таких кристаллов часто сильно округлены, а поверхности обычно изъеденные и матовые. В ассоциации часто присутствует гётит. Кальцит встречается и с пиритом, образующим обычно несколько генераций. Характерными особенностями вторичных выделений кальцита из верхней части кимберлитовой трубки Мир можно считать: а) образование кристаллов с острыми вершинами, на которых обычно присутствует или слабо развит основной ромбоэдр; б) грани кристаллов нередко покрыты мельчайшими кристалликами, отчего их поверхности выглядят матовыми; в) - часто наблюдаются следы растворения, вызванные воздействием кремнекислотных растворов, с замещением карбоната сепиолитом. В отличие от других кимберлитовых тел Сибирской платформы, в кимберлитовой трубке Мир нами не отмечено парагенетической ассоциации кальцита с магнетитом. В глубоких горизонтах трубки кальцит в виде кристаллов присутствует весьма редко. Он обычно встречается в зернистых массах, выполняющих мелкие трещины в породе. Удлиненные зерна обычно ориентированы перпендикулярно стенкам трещин. Большинство отмеченных прожилков имеют небольшую мощность (примерно до 1 мм). Мелкие прожилки иногда образуют различные сетчатые узоры. В раздувах возникают небольшие пустоты с друзами кристаллов скаленоэдрического габитуса. Пржилки кальцита пронизывают также довольно рыхлый кимберлит. Минерал в них бесцветный (агрегаты белого цвета). Иногда кальцит образует удлиненные зерна, ориентированные перпендикулярно к поверхности кимберлита, с которым имеют резкий контакт. Минерал в этом случае слабо окрашен в зеленоватый цвет. Удлиненно-зернистый карбонат сменяется мелкозернистым, замещенным ангидритом, пространство между кристаллами которого обычно выполнены галитом.

Любопытны игольчатые образования кальцита из кимберлитов глубоких горизонтов трубки Мир. Иголки кальцита (диаметр до 0.1 мм, длина до 0.5 мм) обычно расположены субпараллельно и перпендикулярно к стенкам (последними иногда служит поверхность зерен ильменита). Такие иголки представлены чаще всего мутным кальцитом, загрязненным рудным минералом. При скрещенных николях иголки обычно погасают косо. Это означает, что их рост происходил не по оси x_3 , а по нормальям к одной из граней (ромбоэдра, скаленоэдра и др.). Диагностирован минерал оптическим методом и рентгенометрически ($d_{1014} = 0.302—0.304$ нм). На кривых ДТА дериватограмм образцов, содержащих примесь кальцита, минералу соответствует четкий эндотермический эффект в области 800—1000 °С. Кальцит в друзах и зернистых агрегатах чаще всего бесцветный. Однако нередко встре-

чаются кристаллы с более или менее насыщенными кремовым или коричневым оттенками. Результаты химического анализа кальцита из прожилков и жеод показывают во многих случаях переменную примесь других компонентов. Однако чаще всего практически невозможно отобрать на анализы чистые мономинеральные образования кальцита. Даже в образцах, макроскопически представленных одним кальцитом, в виде мельчайших примесей установлены гидроксиды железа, серпентин и гипс. В других случаях, кроме увеличения концентрации перечисленных компонентов, возрастает роль доломита (до 12.4 %) и стронцианита (до 14 %). В связи с этим наблюдаются колебания концентрации основных породообразующих оксидов минерала — CaO (51.01—56.20 %) и CO₂ (33.74—43.62 %).

Детальное изучение особенностей состава, морфологии и распределения кальцита в кимберлитовых диатремах имеет не только теоретическое значения в связи с освещением различных аспектов генезиса этих пород, но и прикладное, связанное, прежде всего, с постановкой и совершенствованием технологии извлечения алмазов из породы. Нашими исследованиями показано, что кимберлитовые породы Сибирской платформы нередко на 90—95 % сложены вторичными минералами, главными среди которых являются карбонаты при доминировании кальцита. Вторичные минералы образуются в постмагматическую стадию и являются определяющими при формировании целого комплекса свойств кимберлитов, таких как крепость, пористость, влажность, содержание тяжелой фракции и люминесцентных компонентов. Образование тонких пленок карбонатов на кристаллах алмаза, что приводит к снижению его гидрофобности и тем самым влияет на его флотирование свойства и прилипание полезного компонента к жировой поверхности. Важное значение в настоящее время придается изучению рентгеновской люминесценции алмазов и сопутствующих компонентов, главными среди которых является кальцит. Для селективного извлечения рентгенолюминесцентными методами алмазов необходимо создавать такой режим, чтобы другие люминесцентные минералы не извлекались вместе с алмазом. Комплексными исследованиями установлено, что повышенное содержание кальцита имеет место не только в верхних горизонтах диатрем, а и в приконтактных их частях. Так, с глубиной роль кальцита в кимберлитах многих трубках снижается, хотя отмечаются отдельные блоки сильно карбонатизированных кимберлитов, что надо заблаговременно прогнозировать для внесения соответствующие изменения в технологическую схему отработки пород с целью более полного извлечения из них алмазов. Установленные нами различные генетические разности кальцита (глубинный, кимберлитовый и метасоматический) позволяет отнести минерал к «сквозным», но полигенным компонентом кимберлитового процесса и

всестороннее исследование которых может дать новую информацию о природе и специфике этих процессов на разных его этапах. Однако при этом важно выяснить, несет ли кальцит того или иного этапа или стадии кимберлитобразования информацию о составе глубинного водно-силикатно-карбонатного флюида или отражает только геохимическую специализацию вмещающих диатремы терригенно-карбо-

натных и карбонатных пород. Интересную информацию при этом дают исследования примесных элементов и оптически активных центров в минерале, дающие не только информацию о его структурно-химическом состоянии, но и являются генетическими индикаторами эволюции минерального вещества, прослеживаемой на атомно-электронном уровне строения кристаллов.

Закономерности кристаллогенезиса и роста кристаллов из растворов электролитов

Б. И. Кидяров

ИФП им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск; *kidyarov@isp.nsc.ru*

Изучение закономерностей кристаллогенезиса и роста кристаллов из растворов электролитов имеет значение не только для понимания наиболее общих законов кристаллизации веществ в природе из жидкой фазы, но и для получения совершенных кристаллов с целью исследования их физических свойств, и использования в прикладной физике при создании устройств нелинейной оптики, акустоэлектроники, акустооптики, электрооптики и т. д. [1]. Основными факторами, предопределяющими результаты кристаллизации из растворов, является растворимость соли, и устойчивость растворов к спонтанной кристаллизации [1]. Однако было выявлено, что каждое вещество при кристаллизации проявляет своеобразные особенности, обусловленные составом и свойствами, как самой соли, так и маточного раствора [1]. Нами показано, что частично обобщенный анализ указанных особенностей можно провести при учете, как ряда термодинамических и кристаллизационных свойств электролитов, так и данных по точечной симметрии образующихся кристаллов [1]. Здесь мы проведем такой анализ принимая во внимание таксономию кристаллов солей на пара- эластики и потенциальные сегнето- эластики, поскольку выращивание последнего типа кристаллов встречает трудности, которые только «сегодня» начинают приниматься во внимание при росте кристаллов [2].

Систематизация и таксономия электролитов по их свойствам

По величине растворимости все множество солей подразделяется на группы трудно-, умеренно-, средне-, и хорошо растворимых солей. К трудно- растворимым относятся соли с растворимостью ниже 1—5 мас. % [3]. Вследствие диффузионных ограничений крупные кристаллы таких солей практически

невозможно вырастить из растворов [3]. На рисунке 1-а, 1-б эти электролиты выделены в полосу «О». В полосе «А» расположены умеренно-растворимые соли, растворы которых имеют отрицательное отклонение от «идеальных» электролитов по Дебаю и Хюккелю, в полосе «В» — средне- растворимые соли, идеальные электролиты по Дебаю и Хюккелю, и в полосе «С» — хорошо растворимые соли, электролиты с положительным отклонением от идеальности [1, 4—5]. Структуры растворов солей «О» и «А» группы ближе к структуре чистой воды, растворов «С» группы — к структуре расплавов солей, и промежуточная группа растворов «В» имеет некоторую переходную структуру [6]. В растворах этой группы солей все молекулы воды уже входят в гидратные оболочки ионов солей, поэтому такую концентрацию электролитов называют границей полной гидратации (линия 1 — 1 на рис. 1 [6].

В работах [1, 4, 7] нами показано, что по величине предельно достижимого переохлаждения объемных образцов растворов ($\Delta T_m = T_o - T_c$) они разделяются на три группы I—III. I) Максимальные величины ΔT_m составляют $\sim 80 \div 100$ °С, при этом ΔT_m резко возрастает с увеличением температуры предварительного перегрева растворов T^+ . II) ΔT_m находится внутри интервала температур $\sim 30 \div 80$ °С, внутри которого переохлаждения ΔT_m возрастают (убывают), а температура начала кристаллизации растворов T_c понижается (возрастает) по мере увеличения T^+ . III) Температура T_c , и соответственно максимальная величина ΔT_m , не зависят от T^+ . Величина ΔT_m солей этой группы находится внутри интервала температур $\sim 6 \div 30$ °С. Таким образом по величинам ΔT_m и произведению растворимости солей (ПР) электролиты разбиваются на 9 таксонов, рис. 1-а, 1-б, условия роста совершенных кристаллов в которых были нами обобщенно сведены к подбору необходимого состава растворов, и

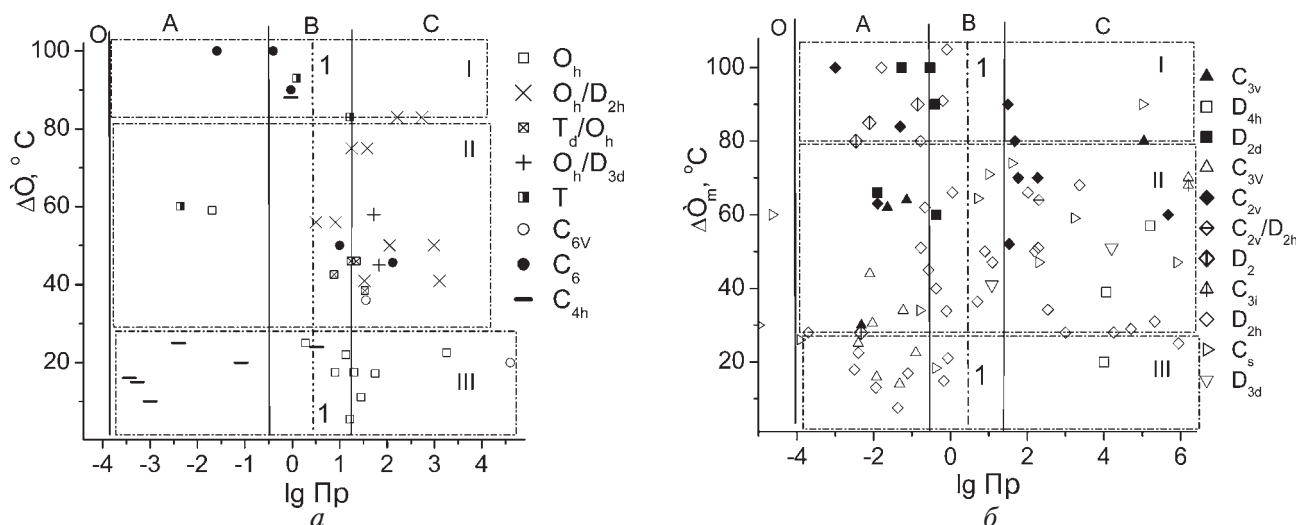


Рис. 1. Нечеткое множество парных значений $\{ \lg (\text{ПР}) - \Delta T_m \}$ для кристаллов солей 1-1, 2-1, 1-2 электролитов. 1-а) параэластиков: $O_h, O_h/D_{2h}, T_d/O_h, O_h/D_{3i}, T, C_{6v}, C_6, C_{4h}$. 1-б) сегнетоэластиков: $C_{3v}, D_{4h}, D_{2d}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}/D_{2h}, D_2, C_{3i}, D_{2h}, C_s, D_{3d}$

прецизионной точности поддержания (понижения) температуры растворов до $\pm 0.001^\circ\text{C}$ [1, 4]. Наиболее устойчивый ускоренный рост совершенных кристаллов достигается в растворах электролитов группы I, идеальных по Дебаю и Хюккелю, примером которых являются растворы солей KDP (KH_2PO_4) и другие [1, 4]. В электролиты полосы «А» для роста совершенных кристаллов необходимо вводить добавки других (взаимных) солей, повышающих как растворимость основной (целевой) соли, так и устойчивость их растворов. В чистых растворах солей этой группы вырастить их крупные совершенные кристаллы практически невозможно (примером являются пьезоэлектрические кристаллы бромата калия (KBrO_3)), [1, 4]. В электролиты полосы «С» для роста совершенных кристаллов необходимо вводить добавки других реактивов, понижающих растворимость основной соли и увеличивающих устойчивость роста кристаллов.

Обсуждение результатов

Введенное нами ранее разбиение точечных симметрий кристаллов на множества сегнетоэластиков, параэластиков и сегнетоэлектриков согласно табулированным данным Кентимира Аизу полезно не только в оценке применимости кристаллов для различных целей прикладной физики, но и в анализе условий роста кристаллов из жидкой фазы [1, 8]. На рис. 1 точки множества $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ выделены символами, соответствующими точечной симметрии образующихся кристаллов. Здесь двойными символами (O_h/D_{2h}) обозначены кристаллы, изменяющие точечную симметрию в интервале температур их образования и роста. Это впервые позволило оценить расположение различных структур кристаллов в 9-ти таксонах множества $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$, а также понять, что устойчивость растворов зависит не только от их состава, но также от структуры образующегося кристалла, и совокупности величин его «ацентричных» и «сегнетоэластичных» свойств. Хотя множество $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ является нечетким, заметна некоторая группировка определенных структур по выделенным таксонам множества. Центросимметричные кристаллы параэластиков (O_h, C_{4h}) образуются преимущественно при малых переохлаждениях растворов (область III) в то время как «ацентричные» — в областях I—II (рис. 1-а). Кристаллы, изменяющие структуру в интервале температур термоциклирования ($O_h/D_{2h}, T_d/O_h, O_h/D_{3d}$), располагаются в области II. Ацентричные и одновременно потенциально сегнетоэластичные кристаллы, обладающие более высокими «ацентричными» свойствами, образуются при более высоких переохлаждениях растворов в областях I—II, темные точки на рис. 1-б. Основная часть кристаллов потенциальных сегнетоэластиков, обладающих слабыми «ацентричными» свойствами, образуется при более низких переохлаждениях растворов, то- есть расположена на рис. 1-б в областях II и III. Правильная предварительная таксономия множества $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ растворов солей в свою очередь позволяет предвидеть морфологическую ус-

тойчивость роста кристаллов в выделенных 9 таксонах, корректировать состав растворов, и термические условия выращивания совершенных кристаллов [1, 4, 7].

Отметим здесь выявленную нами ранее возможность образования различных полиморфных модификаций кристаллов из раствора при адекватном подборе состава раствора. Например, калийная селитра (KNO_3) образует при охлаждении чистых растворов кристаллы ромбической модификации D_{2h} . Однако при температурах $120\text{—}130^\circ\text{C}$ происходит полиморфный переход $D_{2h} \leftrightarrow C_{3v}$. Слабое легирование этих кристаллов при введении в раствор нитрата бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) способствует образованию при температурах $45\text{—}25^\circ\text{C}$ тригональных кристаллов KNO_3, C_{3v} , представляющей интерес для нелинейной оптики.

Таким образом, знание точечной симметрии, набора физических свойств кристаллов, растворимости (ПР) солей, и устойчивости переохлажденных растворов (ΔT_m) помогает в предварительной оценке необходимых условий роста крупных и совершенных кристаллов для технических применений (дизайн технологии роста кристаллов из растворов) [1]. Кроме того, эти знания полезны в дальнейшем развитии теории и моделей роста кристаллов из многокомпонентных растворов, и понимания условий их образования в природе.

Литература

1. Кидяров Б. И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. ф.-м. н. Новосибирск: ИФП СО РАН. 2011. 40 с.
2. Тарасова А. Ю. Исследование влияния изоморфного замещения $\text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ на структуру и фазовый переход в твердых растворах $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. г.-м. н. Новосибирск: ИГМ СО РАН. 2011. 16 с.
3. Петров Т. Г. Трейвус Е. Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. Второе издание. Л.: Недра, 1983. 200 с.
4. Кидяров Б. И. Структурно физические закономерности в механизме и кинетике образования кристаллов пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков их жидкой фазы // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, № 7. С. 1357—360.
5. Кидяров Б. И. Концепция идеальных и неидеальных электролитов по электростатической теории растворов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2011. Т. 8, № 1. С. 7—11.
6. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 122.
7. Кидяров Б. И. Закономерности кристаллообразования в растворах 1—1 электролитов // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 440—442.
8. Кидяров Б. И., Агучин В. В. Универсальная система взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов // Изв. Вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 2. С. 72—76.
9. Кидяров Б. И. Априорный выбор метода выращивания кристаллов из водных растворов // Физика кристаллизации. Сб. науч. трудов, № 18. Отв. ред. проф. Ю.М. Смирнов. Тверь: ТГУ, 2002. С. 65—84.

Состав и свойства минералообразующей среды минералов гидротермальных систем

Ю. И. Клюкин

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; klukin@igg.uran.ru

В процессе роста кристаллы нередко формируют зоны маркированные как вариациями состава самого кристалла, так и захватом кристаллом каких-либо иных включений. Состав как зон роста кристалла, так и включений, захваченных кристаллом, напрямую зависит от минералообразующей среды, которая во время роста кристалла и его поздней эволюции может значительно меняться. Одним из возможных типов включений, которые минерал захватывает во время роста, являются включения с захваченной минералообразующей средой — расплавные и газовой-жидкие (флюидные) включения. Изучение расплавных и газовой-жидких включений позволяет, при условии их хорошей сохранности, восстановить физико-химические параметры минералообразующей среды (флюида) и проследить ее развитие во времени.

Включения после захвата нередко подлежат изменениям. Поэтому в случае, если в препарате видны изменения кристалла (волнистое угасание, перекристаллизация и др.) или изменены ГЖВ сами по себе (кристаллизация на стенках, расщуривание и др.), то данные об условии их захвата могут быть некорректными. Устанавливать поздние изменения позволяет методика, при которой включения рассматриваются группой, так называемым скоплением. Под скоплением подразумевается группа включений, захваченная в одно время. Включения в пределах одного скопления локализируются или в одной зоне роста кристалла, или в одной залеченной трещине. Отличительной чертой включений в скоплении является постоянное соотношение фаз, единство состава и одинаковая морфология. Таким образом, при анализе нескольких включений из скопления можно оценить степень изменения их содержимого.

Естественным ограничением к минералам, минералообразующую среду которых необходимо изучать, является их прозрачность в видимом или ИК диапазоне. При этом для изучения минералов, прозрачных только в ИК, методы значительно ограничены сложностью наблюдения за включениями и ухудшением изображения по мере нагрева на термокриостолке. Поэтому ряд исследователей ограничивается анализом состава включений посредством лазерной абляции (LA-ICP-MS). В то время как для минералов, прозрачных в видимом свете, применимы следующие методы: термокриометрия, которая позволяет определять состав включения по температурам фазовых переходов, соленость [1] и минимальную температуру минералообразования; КР (Раман) спектроскопия, позволяющая определять качественно и количественно ряд газовых компонентов, до-

черные минералы [2], и количественно оценивать массовую долю соли [3], и лазерная абляция, дающая информацию о количественном составе включения.

Гидротермальные системы могут быть подразделены на две главные группы — открытые и закрытые [4]. Гидротермальные процессы в открытой системе происходят при давлении, близком к гидростатическому. При этом минералообразование происходит при большой вариативности температуры и плотности флюида. Закрытые системы изолированы от поверхности, и контролируются магматическим или метаморфическим флюидом, или тектоническим и осадочными процессами, которые изолировали резервуар с флюидом (рис. 1). При превышении граничного давления или при разрушении трещинами резервуара флюид внедряется в окружающие открытые системы.

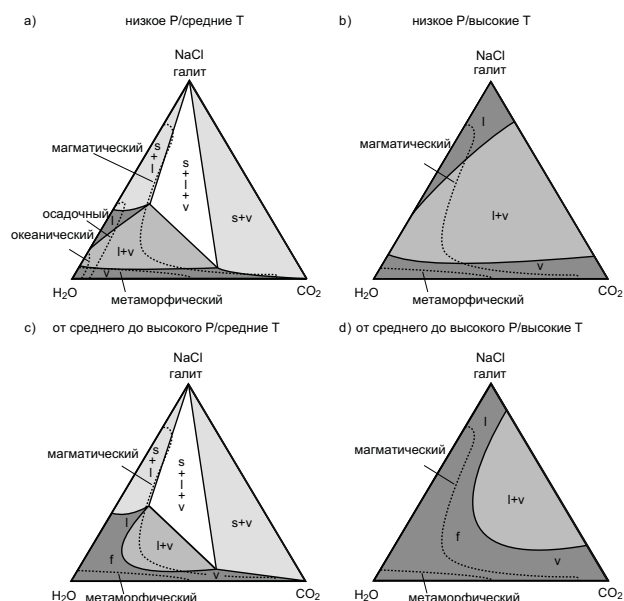


Рис. 1. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая различную природу и состава гидротермального флюида в земной коре [5]. Мантийный флюид не отображен, флюид осадочных систем может быть замещен рассолами

В настоящее время по условиям и составу минералообразующей среды гидротермальных систем проведено множество работ. Температура гидротермального флюида варьируется от ~50 до более чем 500 °C, главными катионами являются Na, K, Ca, главные анионы Cl и SO₄, соленость от 0 до более чем 50 мас. % соли, содержание металлов в общем случае на уровне нескольких грамм на тонну [5]. Генезис флюида широко варьируется (рис. 1).

Наиболее распространенные компоненты флюида, наблюдаемые при комнатной температуре в

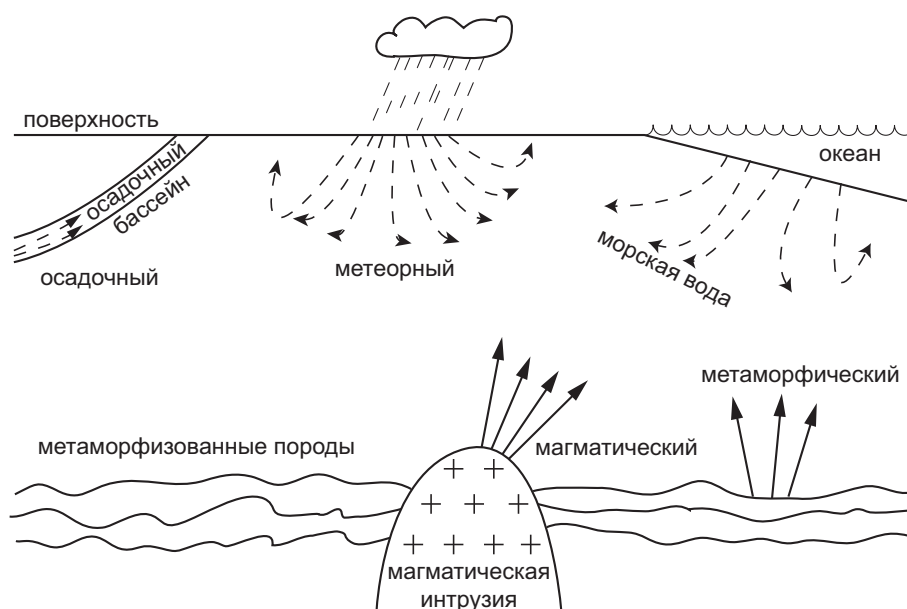


Рис. 2. Принципиальное соотношение фаз в тройной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ в различных P-T условиях земной коры. а) и б) давление ниже и с) и d) давление выше критического в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$; а) и с) температура ниже, и б) и d) температура выше кривой плавления галита [6]. s — твердая фаза, l — жидкая, V — газовая, f — флюид в критическом состоянии, точечной линией оконтурены области, типичные для флюида указанного генезиса

жидкой фазе — H_2O , CO_2 , битумы или нефть. Газовые компоненты — H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 , Ar, H_2S , твердые компоненты представлены галитом, сильвитом, гипсом или ангидритом, гематитом, различными минеральными фазами Fe-Cl-(K) и нахколитом [5]. Конечный состав флюида определяется двумя источниками: в первую очередь составом флюида, который формируется в источнике тепла, во вторую очередь составом вмещающих пород. Но и в открытых и в закрытых системах главным компонентом флюида является H_2O , или метеорно-осадочного происхождения, или магматогенного. Во флюиде, связанном с метаморфизмом высоких степеней или с интрузиями основного состава H_2O нередко оказывается второстепенным по отношению к CO_2 . Причем последний практически всегда загрязнен примесями азота или метана.

При моделировании условий генезиса месторождений по данным ГЖВ состав включений сводят к системе из двух-трех главных компонентов, которой описывается объект исследования. Наиболее распространенной системой для гидротермальных месторождений является $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. В первом приближении наиболее важными параметрами являются соленость и температура гомогенизации (минимальная температура минералообразования). На рис. 2 представлены типичные составы флюида в земной коре, и вследствие ограниченной смесимости CO_2 с остальными компонентами, фазовый состав флюида демонстрирует широкую вариативность в

P-T условиях земной коры. Как следует из рис. 2, сосуществование двух фаз флюида во время минералообразования широко распространено в пределах земной коры. И это без учета того, что в присутствии водного силикатного расплава или жидких углеводородов, которые могут быть добавлены в магматических или осадочных условиях соответственно, в систему добавляется третья обособленная фаза [6]. Это подразумевает, что несмешиваемый и ограниченно смешиваемый флюид при минералообразовании является общим фактором для многих геологических процессов.

Литература

1. Борисенко А. С. Изучение солевого состава газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
2. Berkesi M. et al. Detection of small amounts of H_2O in CO_2 -rich fluid inclusions using Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40, № 11. P. 1461–1463.
3. Sun Q. et al. Raman spectroscopic study for the determination of Cl-concentration (molarity scale) in aqueous solutions: Application to fluid inclusions // Chemical Geology. 2010. Vol. 272, № 1–4. P. 55–61.
4. Kesler S. E. Ore-Forming Fluids // Elements. 2005. Vol. 1, № 1. P. 13–18.
5. Shepherd T. J., Rankin A. H. Fluid inclusions techniques of analysis // Reviews in Economic Geology / ed. Richards J.P., Larson P.B. Society of economic geologists, 1998. Vol. 10. P. 125–150.
6. Liebsch A., Heinrich C. A. Fluid-fluid interactions in the Earth's Lithosphere // Review in mineralogy and geochemistry. 2007. Vol. 65. P. 1–13.

Морфология, анатомия и химический состав самородка меди из вендских вулканитов Волыно-Подольской минералогической провинции

М. С. Ковальчук¹, Е. И. Деревская², В. А. Тиньков³, К. В. Руденко¹

¹Институт геологических наук НАН Украины, Киев;

kms1964@ukr.net; rena-li@ukr.net

²Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, Киев; *zimkakaty@gmail.com*;

³Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев; *tinkov@tokyo-boeki.com.ua*

Самородная медь принадлежит к сравнительно распространенным минералам Украины. Она выявлена в минералогических провинциях Украинского щита, Волыно-Подольской, Донецкой, Карпатской [6]. Наиболее изученной на сегодняшний день является медь Волыно-Подольской минералогической провинции. В последние годы проводятся работы по исследованию морфологии, кристалломорфологии, химического состава и анатомии самородной меди (Деревская Е. И., Квасница И. В., Квасница В. М., Ковальчук М. С., Косовский Я. О., Павлишин В. И. и др.). Несмотря на наличие ряда фундаментальных работ по вопросам морфологии, кристалломорфологии, химического состава и анатомии самородной меди из этой минералогической провинции [1–5], следует отметить, что детальные исследования анатомии самородков до сих пор не проводилось.

Нами исследован самородок меди из Волыно-Подольской минералогической провинции. Самородок представляет собой стволотипный кристалл меди длиной 12,5 см со скипетроподобным ответвлением в нижней части. Кристалл меди был распилен в шести местах (рис. 1).

Авторами установлена гладкогранная, мелкошагреновая, мелкохолмистая, прямолинейно- и криволинейнослоистая, террасо-, куполовидная микроморфология поверхности (рис. 2). Детальное исследование слоистости показало, что она представляет собой полисинтетические сростки нитевидных кристаллов меди (рис. 2.5).

Микронзондовые исследования образцов показали, что мы имеем дело с довольно чистой самородной медью ($\text{Cu} = 100\%$). Только с межзерновым пространством и с дефектами кристаллической решетки связано развитие самородного серебра (рис. 3), а также наличие элементов-примесей. Самородное серебро представлено паутиноподобными выделениями (рис. 3.4–3.6, 3.10), ксеноморфными зернами и их сростками, пленками.

Исследованиями установлено также наличие хлораргирита и единичного зерна самородного висмута (рис. 3.14).

Элементы-примеси характерны для срезов 2, 4, 6. В новообразованиях установлены повышенные содержания Pb, Sn, O, Cl и наличие в незначительных количествах Al, Si, Mg, Cr, S, Na, Ca, Br, P, As, F.

Микроскоп был оснащен системой HKL Channel 5 для исследования кристаллических ма-

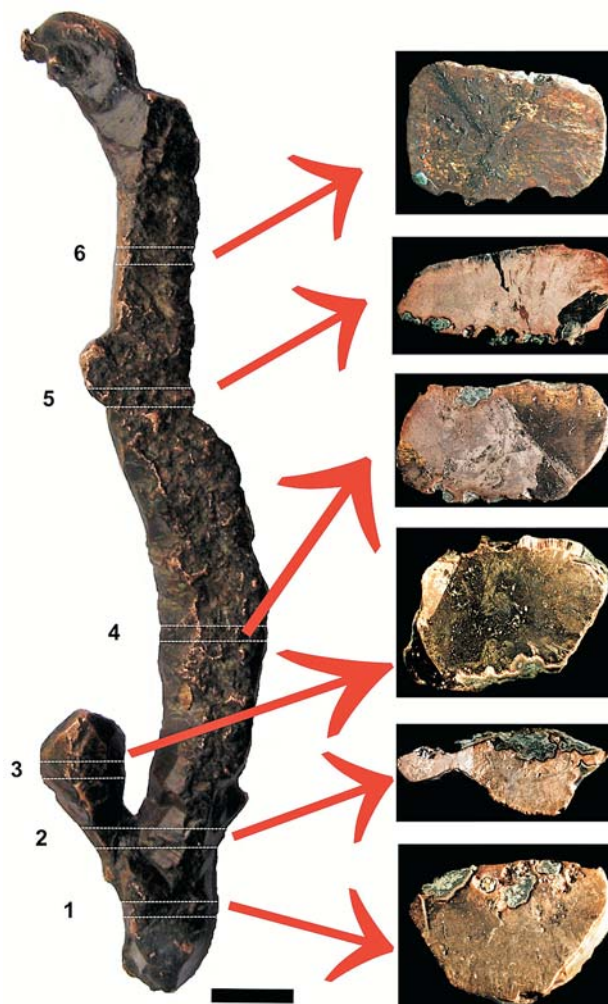
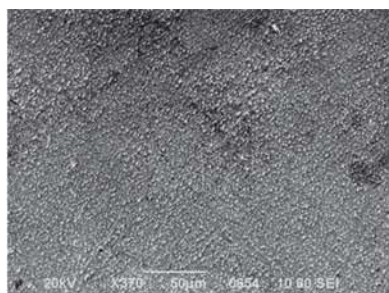


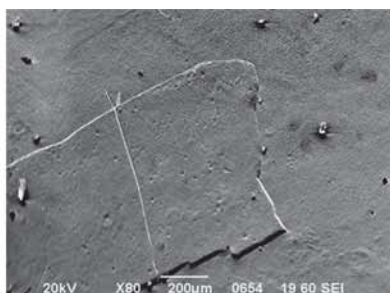
Рис. 1. Внешний вид самородка меди, зоны распила и их срезы

териалов методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-технология). В результате исследований установлено, что единственной габитусной формой является куб (рис. 4). Таким образом, мы имеем дело с монокристаллом меди, рост которого происходил в сильно пресыщенном относительно чистом растворе при низких скоростях роста.

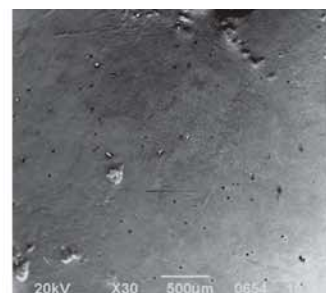
Авторы выражают благодарность Э. С. Дехтулинскому за предоставленный для исследований образец меди и киевскому представительству компании Tokyo Boeki CIS Ltd. за представленную возможность в проведении экспериментальных исследований на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV.



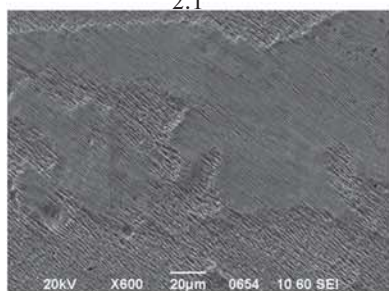
2.1



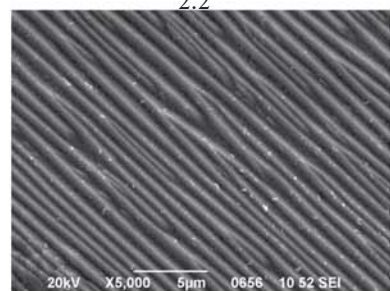
2.2



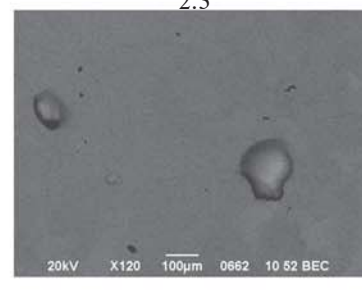
2.3



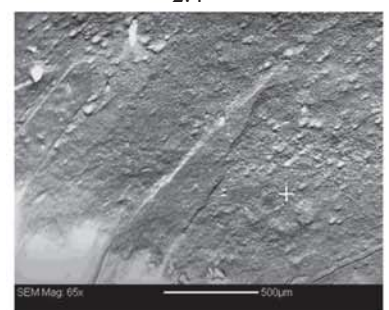
2.4



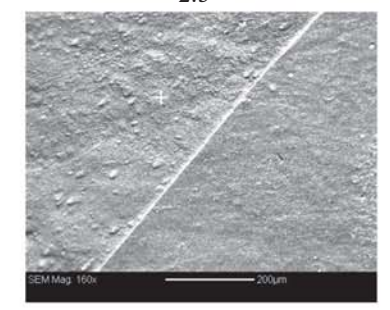
2.5



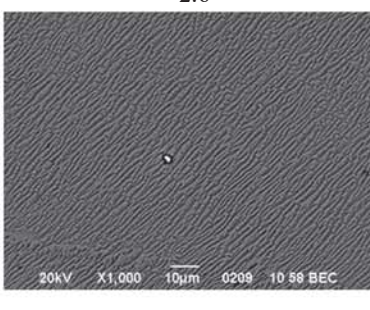
2.6



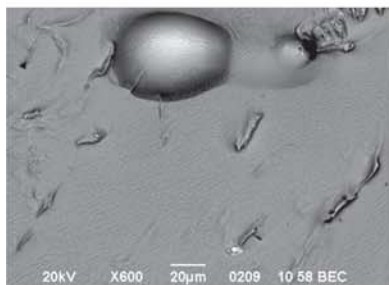
2.7



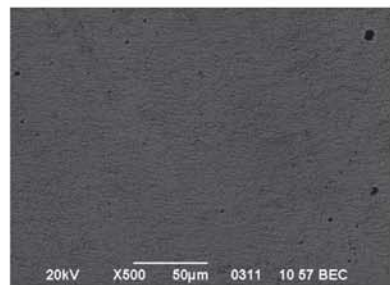
2.8



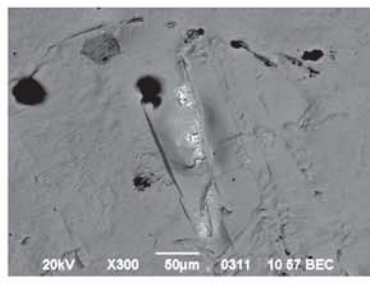
2.9



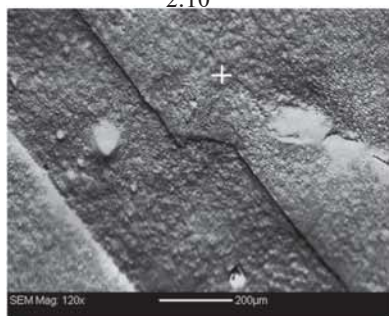
2.10



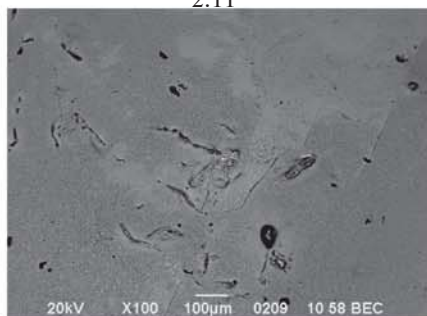
2.11



2.12



2.13

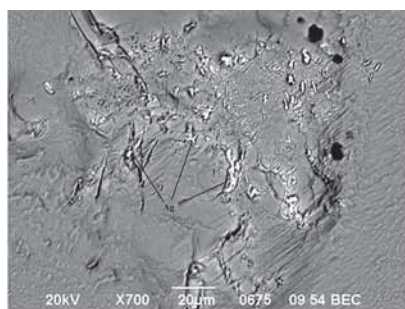


2.14



2.15

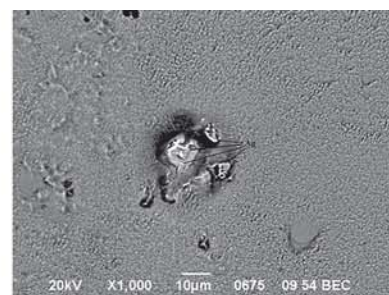
Рис. 2. Особенности строения поверхности самородной меди по срезам: 2.1—2.3 — срез 1; 2.4—2.6 — срез 2; 2.7—2.8 — срез 3; 2.9—2.10 — срез 4; 2.11—2.12 — срез 5; 2.13—2.15 — срез 6



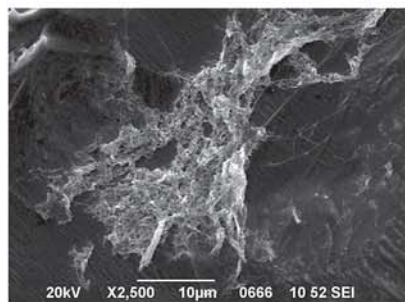
3.1



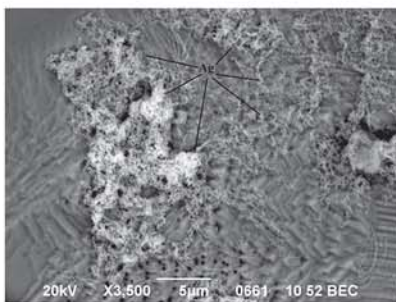
3.2



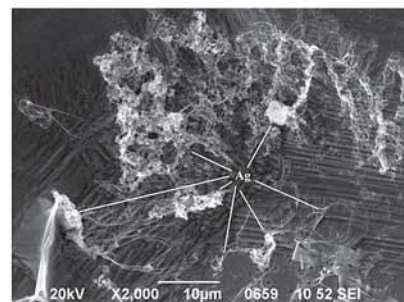
3.3



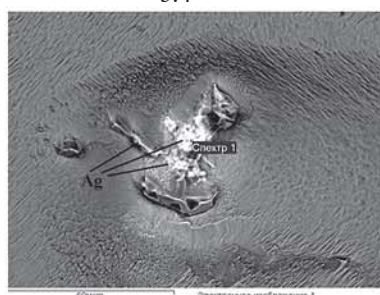
3.4



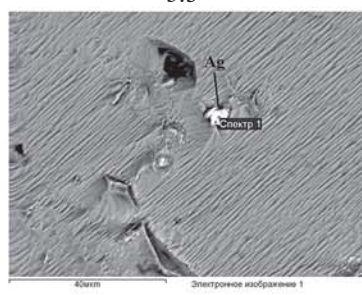
3.5



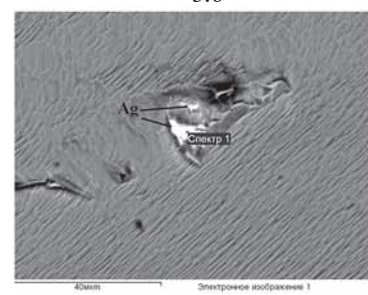
3.6



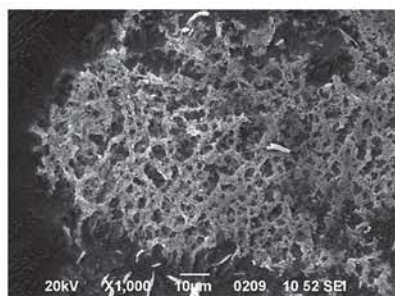
3.7



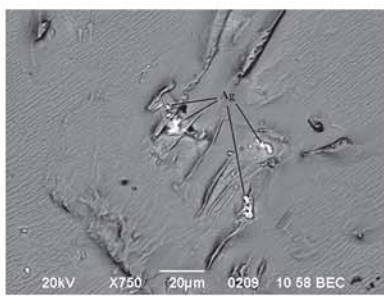
3.8



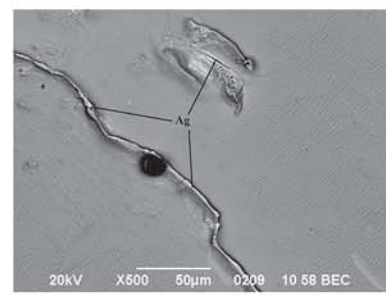
3.9



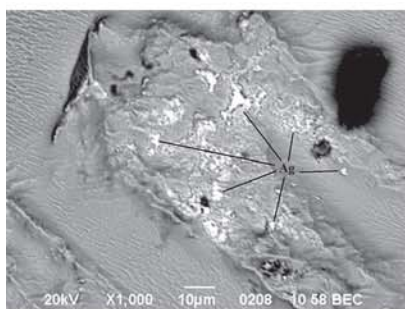
3.10



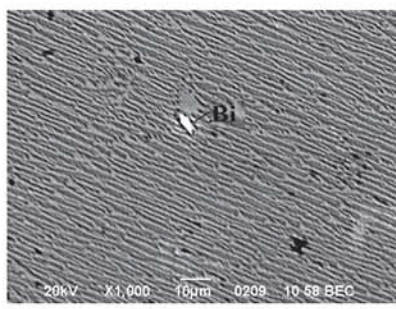
3.11



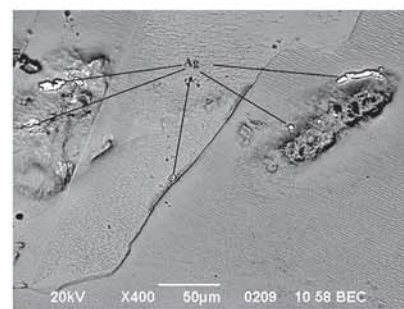
3.12



3.13



3.14



3.15

Рис. 3. Формы выделения самородного серебра на поверхности меди: 3.1—3.3 — срез 1; 3.4—3.6 — срез 2; 3.7—3.9 — срез 3; 3.10—3.12 — срез 4; 3.13 — срез 5; 3.14—3.15 — срез 6

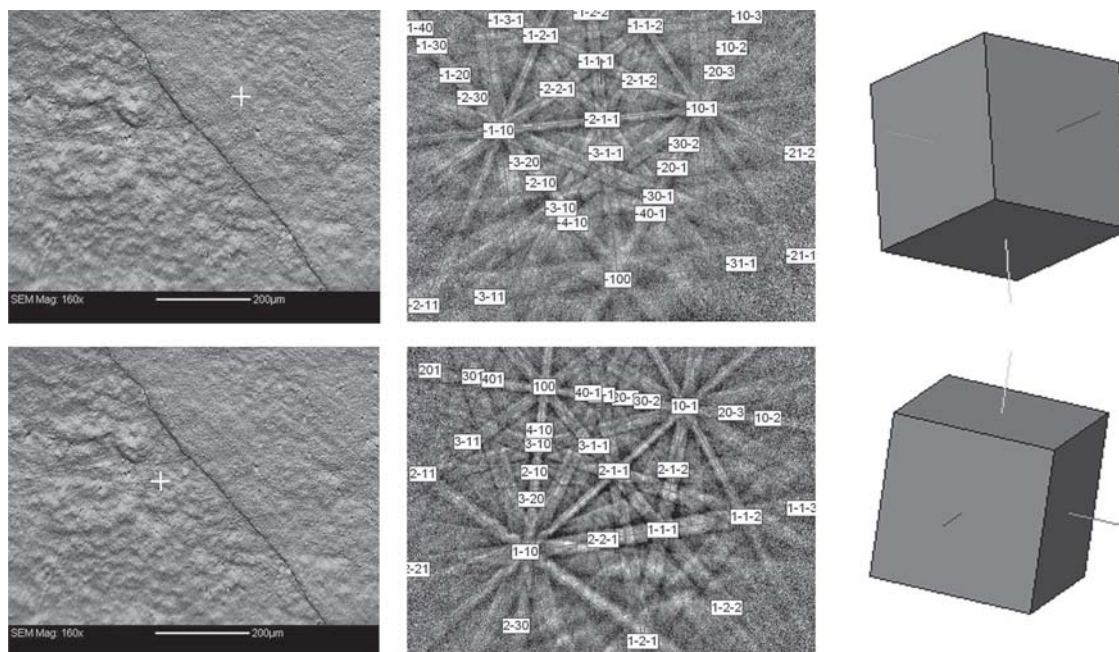


Рис. 4. EBSD-картина с символами граней и ориентация кристалла меди в пространстве

Литература

1. Квасниця В., Квасниця І., Косовський Я. Макрокристали самородної міді із вендських базальтів Волині // Геолог України, 2005. № 4. С. 87—88
2. Квасниця І. В., Косовський Я. О. Про хімічний склад самородної міді Волині // Вісник Київ. Нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Геологія. 2004. Вип. 28. С. 15—18.
3. Квасниця І. В., Косовський Я. О., Шунько В. В. Внутрішня будова виділень самородної міді із вендських

вулканітів Волині // Вісник Київ. Нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Геологія. 2005. Вип. 36. С. 32—34.

4. Квасниця І. В., Павлишин В. І., Косовський Я. О. Самородна мідь України: геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. К.: Логос, 2009. 171 с.

5. Руденко К. В., Деревська К. І., Ковальчук М. С. Тиньков В. О. Особливості хімізму самородної міді з вулканітів України та Командорських островів // Географія, геоecологія, геологія: опыт научных исследований. К.: ГНПП «Картография», 2011. Вип. 8. С. 51—53.

Геохимические особенности карбонатитов Косьюского массива (Средний Тиман)

Н. С. Ковальчук, Т. Г. Шумилова

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

Проблема генезиса карбонатитовых комплексов в течение нескольких десятилетий привлекает пристальное внимание отечественных и зарубежных исследователей. И хотя к настоящему времени накоплен большой объем информации, касающейся петрологии, минералогии и геохимии этих пород из различных регионов мира, однако еще далеко не все проблемы формирования карбонатитов в полной мере изучены. В том числе это касается и объекта наших исследований — карбонатитов Косьюского массива (Средний Тиман), которые несут редкоземельную минерализацию. Несмотря на многочисленные работы [1–4], генезис косьюских карбонатитов остается не до конца ясным.

С целью выявления геохимической специализации косьюских карбонатитов и структуры связей редких элементов нами была рассчитана матрица парных коэффициентов корреляции составов всех проб. Анализ проводился на основе данных силикатного анализа и состава микроэлементов по данным ИСП-АЭС и ИСП-МС. При уровне значимости 0.10 для 8 проб ($t = 2$) достоверное значение коэффициента корреляции составляет 0.62.

Выделение парагенетических ассоциаций элементов в исследуемых карбонатитах выполнено методом главных компонент. Основным инструментом обособления искомым ассоциаций является матрица факторных нагрузок. В заключение производится расчет значений первых двух наиболее весомых факторов. По этим данным построена факторная диаграмма (см. рисунок).

Диаграмма факторных нагрузок основных компонентов и элементов-примесей в карбонатитах Косьюского массива в координатах двух наиболее весомых факторов отчасти отражает результаты стадийного формирования исследуемых карбонатитов и последовательность выделения элементов в самостоятельные фазы, и их концентрирование.

Сопоставление значений факторов позволяет интерпретировать первый фактор (около 40 %) как фиксирующий кислотно-основную дифференциацию вещества при метасоматозе. Положительные значения имеют Na_2O , K_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Ba, Rb, Cs, Be, W, Cu, PЗЭ и др., а отрицательные — CaO, CO_2 , FeO, MnO, MgO, P_2O_5 , TiO_2 , H_2O , Sr, Nb, Ta, Ni, U и др.

Второй фактор (около 25 %) фиксирует литофильную дифференциацию химических элементов или процесс рудоконцентрирования. По его значениям легко разделяются рудоносные дифференциаты, обогащенные Sr, Ba, Nb, Ta, Ni, U, PЗЭ и др. (положительные значения). Отрицательные значения фактора контролируют формирование основной массы вещества на магматической стадии — CaO, CO_2 , FeO, MnO, Zr, Ag, Cd, Te.

Фактор 2 выявляет три парагенетические ассоциации. Первые две вероятно связаны с дифференциацией магмы и могут указывать на последовательные стадии формирования карбонатитов — 1) магматическую (CaO, CO_2 , FeO, MnO, Zr, Ag, Cd, Te), связанную с образованием основных породообразующих минералов — доломита, флогопита,

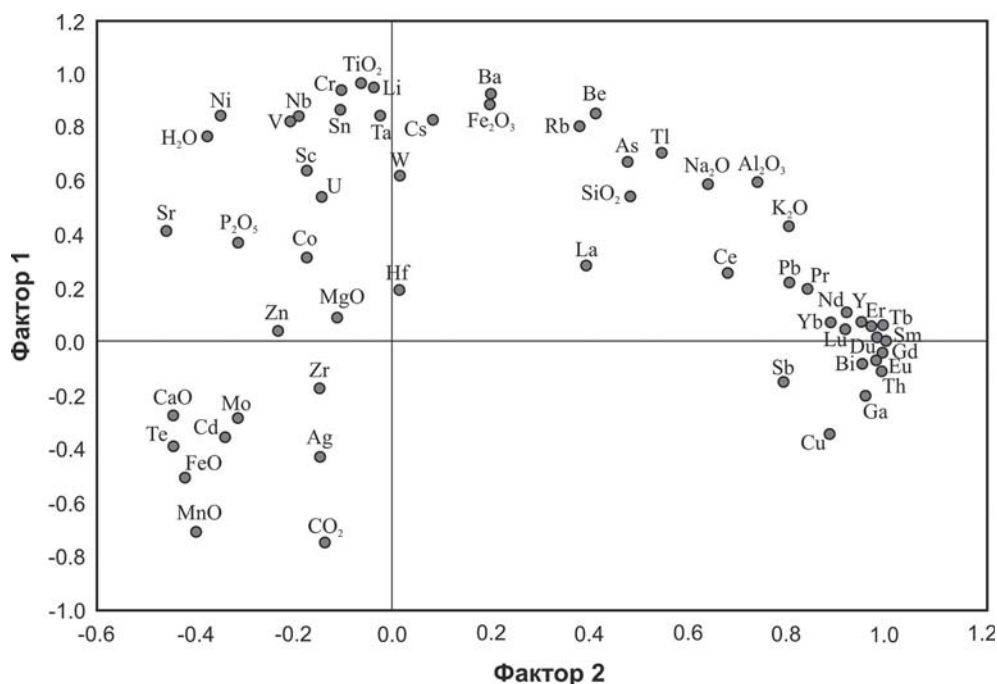


Диаграмма факторных нагрузок основных компонентов и элементов-примесей в карбонатитах Косьюского массива в координатах 1 и 2 факторов

возможно циркона и молибденита и 2) автометасоматическую, связанную с фракционированием компонентов, их перераспределением между твердым веществом породы и флюидной компонентой, приводящим к перекристаллизации карбонатов [5]. На этой стадии, судя из диаграммы, происходило насыщение породообразующих минералов карбонатов элементами — Sr, Zn, MgO, P_2O_5 , Co, Hf и образование апатита. Третья ассоциация указывает на гидротермально-метасоматическую стадию преобразования карбонатов, для которой источником флюида являлись продукты дистилляции остывающего магматического очага. Гидротермально-метасоматический процесс в косьюских карбонатитах проявлялся многостадийно и был растянут по времени. В первую очередь происходило насыщение карбонатов H_2O , Nb, Ta, Ni, V, U и TiO_2 , что привело к образованию пирохлора (позже замещается уранопирохлором), ильменорутила. На поздних гидротермально-метасоматических стадиях с понижением температуры происходило насыщение карбонатов K_2O , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Ba, Be, Rb, Fe_2O_3 , Th, PЗЭ и др. На диаграмме редкоземельные элементы формируют одну область, что может свидетельствовать о едином процессе их образования в карбонатитах. В косьюских карбонатитах редкоземельные элементы концентрируются в трех группах минералов: оксидах (пирохлор, уранопирохлор), фосфатах (апатит, монацит), карбонатах редких земель (бастнезит, анкилит, карбоцернаит), а также входят в состав породообразующих карбонатов. Протекающие относительно низкотемпературные процессы на данной стадии характеризуются разнообразием образующихся минеральных фаз: анкерит, сидерит, КПШ, щелочной амфибол, пирит, торит, кварц, магнетит, монацит, бастнезит, анкилит, карбоцернаит, хлорит (замещает флогопит), англезит и др.

Таким образом, в карбонатитах Косьюского массива согласно геохимическим данным установлен последовательный характер минералообразования: в первую стадию формируются крупнозернистые доломитовые с минералами циркония; во вторую — среднезернистые доломит-анкеритовые агрегаты с минералами стронция, цинка, фосфора; в последующие — мелкозернистые массы доломит-анкерит-сидеритового состава с тантало-ниобиевой минерализацией. Заключительный этап карбонатитообразования характеризуется образованием самостоятельных редкоземельных минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-5-1026. Авторы выражают благодарность Ю. А. Ткачеву за научные консультации, В. И. Степаненко за предоставленный материал и научные консультации.

Литература

1. Костюхин М. Н., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л.: Наука, 1987. С. 151—205.
2. Макеев А. Б., Лебедев В. А., Брянчанинова Н. И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 348 с.
3. Недосекова И. Л., Удоратина О. В., Владыкин Н. В., Прибавкин С. В., Гуляева Т. Я. Петрохимия и геохимия дайковых ультрабазитов и карбонатитов Четласского комплекса (Средний Тиман) // ЕЖЕГОДНИК—2011. Тр. ИГГ УрО РАН, 2011. Вып. 158. С. 122—130.
4. Шумилова Т. Г., Филиппов В. Н., Каблис Г. Н. Графит и его псевдоморфозы по алмазу в карбонатитах Косьюского массива (Тиман) // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 137—138.
5. Шумилова Т. Г., Ковальчук Н. С., Мингалев А. Н., Диваев Ф. К. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов карбонатитов косьюского массива (Средний Тиман) // Сыктывкар: Геопринт, Вестник Института геологии, 2012 (в печати).

Поверхностные кристаллохимические и кристаллофизические процессы в тонкодисперсных минеральных системах

О. Б. Котова

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

В основу всех технологий оценки полезных ископаемых положено понимание природы и свойств минералов, которое базируется на современных расчетах химической связи и электронной структуры в рамках теорий кристаллического поля, молекулярных орбиталей, зонной теории. Свойства минералов обусловлены их кристаллической структурой и химическим составом. Они являются основой диагностики минерала, учитываются при освоении полезных ископаемых, при обогащении, комплексной переработке руд и применении. Сегодня основной акцент исследований в минералогической кристаллографии — это реальная, дефектная структура минерала на микро- и наноуровнях. В этой связи необходимо отметить важную роль поверхностей минералов в решении данной проблемы. Как научное направление оно сложилось в конце прошлого века благодаря прорывным технологиям исследовательских средств, интеграции идей физиков и химиков. Судя по публикациям и международным конференциям поверхностные кристаллохимические и кристаллофизические процессы в тонкодисперсных минеральных системах — приоритетное и бурно развивающееся направление исследований. Это обусловлено важностью научных и практических проблем в современной минералогии и горной индустрии, решение которых предполагает понимание взаимосвязи природы процессов, протекающих в объеме и на поверхностях минералов. Результаты подобных исследований несут новую информацию о поверхностных активных центрах, позволяют их идентифицировать, отличать от объемных центров, расширять возможности синтеза кристаллов, технологий переработки и обогащения.

В отличие от физики минералов (раздел минералогии, посвященный изучению физических (магнитных, люминесцентных, электрических и др.) свойств **минералов**.) *физика поверхности минералов* изучает структуру и состав поверхностей минералов, то есть пограничного слоя между минералом и соседней фазой (твердой, жидкой, газовой, включая вакуум), а также физические явления на поверхностях, используя широкий набор экспериментальных и теоретических методов, список которых постоянно пополняется.

Физические свойства минерала в поверхностном слое, как правило, заметно отличаются от его свойств в объеме, особенно в тонкодисперсных системах. На поверхностях минералов (со свойствами диэлектриков) могут возникнуть электрические заряды в результате нагревания (пироэлектричество, например, в турмалине), давления, сжатия, растяже-

ния (пьезоэлектричество в кварце) и трения (трибоэлектричество). Адсорбтоэлектрические свойства проявляются у минералов при нарушении адсорбционно-десорбционного равновесия. По адсорбтоэлектрическим свойствам можно разделить:

1) минералы, на поверхностных гранях которых присутствуют адсорбированные молекулы, гидроксильный покров;

2) минералы, степень гидроксилирования и покрытия адсорбированными молекулами поверхностных граней которых практически нулевая (золото, алмаз, платина).

Поверхностные магнитные свойства минералов (магнетита, ильменита и гематита) отличаются от их объемных свойств и имеют сложный характер взаимосвязи, причем при увеличении числа адсорбированных молекул газовой фазы (независимо от природы адсорбата) наблюдается тенденция уменьшения величины $M = M_v + M_s$. Состояние поверхностей оказывает влияние практически лишь на поверхностную составляющую намагниченности частиц.

Состояние поверхностей также влияет на оптические (включая люминесцентные) свойства минералов, и они отличаются от объемных свойств (речь идет об изменении окраски и адсорболоминесценции). Отдельно следует отметить важную роль **энергии** в формировании, как физических свойств минералов, так и самих тонкодисперсных минеральных систем.

Поверхности минералов — прекрасный полигон для выявления и изучения механизмов природных процессов. Формируются основные направления исследований.

Минеральные поверхности. Исследование минеральных поверхностей на молекулярном, атомарном и электронном уровнях имеет фундаментальное значение для понимания их реактивности (в том числе в результате процессов изменения и разрушения при взаимодействиях с атмосферой и водой, при поглощении примесей, в конденсированных средах, сорбции и катализе). Для проведения исследований используются спектроскопические методы и диагностическое оборудование (XPS, XAS, ESEM, STM, AFM и т.д.), а также современные приборы для исследования сыпучих минеральных характеристик (РФА, электронные микрозонды и микроскопы), для анализа систем минерал — жидкость (ICP-MS, ICP-AES, HPLC). Одна из первых обзорных публикаций под эгидой Международной минералогической ассоциации «Mineral Surfaces» появилась в 1994 году. Далее последовали многочисленные работы в области кристаллохимии и кристаллофизики поверхно-

сти минералов (от сульфидов металлов и оксидов до карбонатов и силикатов).

Достаточно четко прослеживаются основные направления исследований:

- электрохимические и спектроскопические исследования поверхностных процессов, например, окисления минералов, в том числе при флотации;
- изображение поверхностей на атомарном уровне в результате воздействия кислорода, воды и органических молекул;
- кинетика поверхностных процессов;
- сочетание компьютерного моделирования и AFM — XAS исследований для понимания масштабов роста и разрушения кристаллов;
- физико-химические свойства поверхностей минералов;
- методы направленного изменения структуры и свойств поверхностей минералов;
- использование «памяти» поверхностей минералов как алгоритма технологических процессов.

Наночастицы. Большая часть природного материала геосистем поверхности Земли представляет собой частицы нанометрового масштаба. Наночастицы вызывают интерес в качестве важных промышленных материалов (например, для использования в катализе и очистки), изучается поведение наночастиц в природных условиях, как потенциальная опасность для здоровья человека и биосферы в целом. Интересы ученых варьируют от характеристик природных наночастиц с точки зрения морфологии, размера и состава до исследования наночастиц для моделирования природных систем. Кроме перечисленных современных методов, широко используется синхротронное излучение. Исследования наночастиц включают в себя:

- формирование и трансформации наночастиц;
- синтез и характеристики наночастиц для потенциального применения;
- влияния наночастиц на экологические системы и здоровье человека.

Взаимодействия в системе минерал-жидкость.

Эта тема тесно связана с изучением минеральных поверхностей, но основной упор делается на анализ и характеристику жидкой фазы (выявление термодинамических характеристик гидравлических систем при различных температурах и давлениях, образования элементов в растворе, геомикробиологии). Можно привести примеры экспериментов в этой области:

- изучение молекулярных процессов на поверхности оксидов, сульфидов и других полезных ископаемых;
- экспериментальные исследования системы минерал-жидкость под давлением с использованием синхротронного излучения;
- спектроскопические исследования поглощения металлов (U, Ni, Cu, Mn, Ni, Co, Cd, Pb) на поверхности ряда полезных ископаемых (кальцита, слюды, полевого шпата, гетита);
- квантово-механическое моделирование сорбции металлов на минеральных подложках.

Взаимодействия с микроорганизмами. Это быстро развивающаяся тема исследований осуществляется в сотрудничестве с геохимиками в области окружающей среды и геомикробиологии. Взаимодействия между минералами и микроорганизмами играют важную роль в природных системах и процессах выщелачивания, очистки загрязненных почв и донных отложений. Конкретные микробы могут быть активны в продвижении и изменении химического состояния отдельных элементов, в том числе железа, серы и различных радиоактивных элементов. Микробы также «несут ответственность» за биопленки, которые могут формировать поверхностный слой минералов и забивают поры в почвах и породах. Таким образом, биопленки могут значительно повлиять на скорость и степень перемещения жидкости в таких «пористых средах».

Работа выполнена при поддержке Программы РАНОНЗ-5.

Поведение элементов-примесей и газовой-жидких включений в процессах кристаллизации, перекристаллизации и при развитии хрупких и пластических деформаций

С. К. Кузнецов¹, В. П. Лютоев¹, С. Н. Шанина¹, Н. В. Сокерина¹, Е. Н. Светова²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО, Сыктывкар

²Институт геологии Карельского НЦ, Петрозаводск

В реальной структуре минеральных образований всегда присутствуют изоморфные элементы-примеси, твердые и газовой-жидкие включения. К числу минеральных видов, наиболее изученных в этом отношении, относится кварц. Имеется большое количество работ, касающихся изменения его конституции и свойств, как в ходе формирования индивидов и агрегатов, так и при воздействии различных наложенных процессов [1—10 и др.]. На примере гидротермального жильного кварца приполярноуральских месторождений можно рассмотреть некоторые наиболее общие закономерности, связанные с процессами кристаллизации, перекристаллизации, развитием хрупких и пластических деформаций. Изучение жильного кварца проводилось с использованием различных методов, в частности, методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии, вакуумной декрепитации, газовой хроматографии.

Кристаллизация жильного кварца происходит свободно в полостях. Индивиды нарастают на стенки трещин и постепенно выполняют их полностью. Во многих случаях, особенно в жилах, залегающих в трещинах секущих сланцеватость вмещающих пород, индивиды ориентированы перпендикулярно к стенкам трещин и образуют параллельно-шестоватые агрегаты.

На одном из месторождений нами проведено опробование жил, сложенных гигантозернистым молочно-белым кварцем, вкrest их простирания в направлении роста кварцевых индивидов. Содержание флюидной фазы, связанной с газовой-жидкими включениями, колеблется хаотично. Иногда проявляется слабая тенденция понижения ее содержания в направлении роста кварцевых индивидов. Содержание структурных элементов-примесей, в частности, Al-центров, по данным ЭПР в этом же направлении повышается (рис. 1).

В кристаллах горного хрусталя распределение структурных элементов-примесей хорошо согласуется с распределением визуально наблюдаемой природной или искусственной радиационной окраской и бывает разнообразным, что отмечалось многими авторами [2, 4, 7, 9 и др.]. Тем не менее, можно выделить две основные тенденции. Для кристаллов кварца многих месторождений характерно возрастание плотности окраски в направлении их роста от оснований к головкам. Соответственно происходит возрастание содержания структурного алюминия и дру-

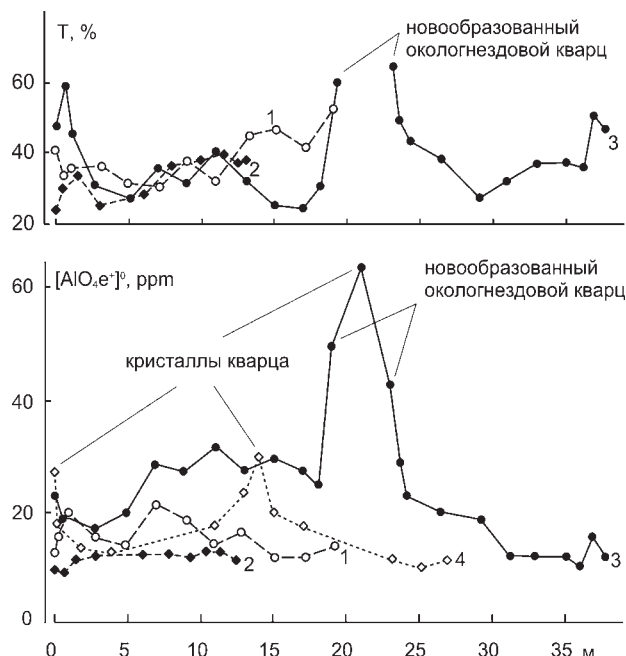


Рис. 1. Изменение светопропускания (Т) и содержания Al-центров в крупно-гигантозернистом молочно-белом кварце секущих жил:

1, 2 — жилы не содержат хрусталеносных гнезд; 3, 4 — жилы с хрусталеносными гнездами в центральной части разреза

гих примесей. Эта тенденция часто осложняется проявлением контрастной зональности. Вместе с этим нередко отмечаются случаи понижения содержания структурных примесей, что выражается в понижении плотности радиационной окраски.

Возрастание содержания структурных примесей по мере роста индивидов жильного кварца и горного хрусталя, вероятно, связано с понижением степени пересыщения растворов кремнеземом, замедлением скорости кристаллизации и понижением температуры растворов. При этом происходит возрастание степени совершенства кристаллов (в частности, выклиниваются дофинеиеские двойники и мозаичность).

Перекристаллизация. Перекристаллизованным часто называют кварц, развивающийся около наложенных на кварцевые жилы хрусталеносных гнезд. Такой кварц отличается повышенной прозрачностью и большей величиной индивидов. Предполагается, что вначале произошло образование кварцевых жил. Затем после перерыва и дробления жилы подверглись воздействию новых порций гидротермальных растворов. Произошло частичное растворение пер-

вичного жильного кварца, а затем вновь началась кристаллизация во вновь образованных в результате дробления и подвижек полостях. По сути, такой кварц можно считать переотложенным в свободных условиях.

Переотложенный околосредовый кварц отличается от основной массы жильного кварца относительно низким содержанием газовой-жидких включений. При этом содержание структурных примесей в нем, а также в сменяющих его кристаллах горного хрусталя, часто более высокое (рис. 1). Вероятно, гидротермальные растворы под воздействием которых происходило переотложение кварца отличались большей концентрацией алюминия.

Наряду с перекристаллизацией-переотложением жильного кварца хорошо известна перекристаллизация с уменьшением величины зерен — грануляция. Грануляция происходит в условиях сжатия и, возможно, возрастания температуры. Первичный гигантозернистый кварц преобразуется в мелко- или среднезернистый гранулированный. Отдельные зерна-гранулы характеризуются высокой прозрачностью и относительно изометричными очертаниями. На примере южноуральских месторождений показано, что при грануляции происходит удаление газовой-жидких и минеральных включений, понижается содержание структурных элементов-примесей [10 и др.]. Результаты наших исследований с использованием метода ЭПР подтверждают эти закономерности (рис. 2). Однако, при изучении большого количества проб жильного кварца с различных месторождений устанавливается, что в гранулированном кварце содержание структурных примесей не во всех случаях ниже, чем в гигантозернистом.

Хрупкие и пластические деформации весьма характерны для жильного кварца. В залеченных трещинах локализуются многочисленные газовой-жидкие включения, вследствие чего кварц становится молочно-белым. Пластические деформации выражаются в появлении различных микроструктур, в частности, изгибов, блоков, дофинеиных двойников.

Нами проведено изучение сильно трещиноватого молочно-белого кварца и находящихся в нем высокопрозрачных реликтов. Наряду с почти полным отсутствием газовой-жидких включений высокопрозрачный кварц всегда отличается более высоким содержанием структурных элементов примесей.

На рис. 3 показано распределение Al-парамагнитных центров в пределах линзовидной кварцевой жилы, в центральной зоне которой развиты трещины и деформационные дофинеиные двойники. Видно, что содержание примесных центров в этой зоне заметно ниже, чем в участках лишенных трещин и дофинеиных двойников.

Выводы

1. Содержание флюидной фазы и структурных примесей в индивидах жильного кварца в направ-

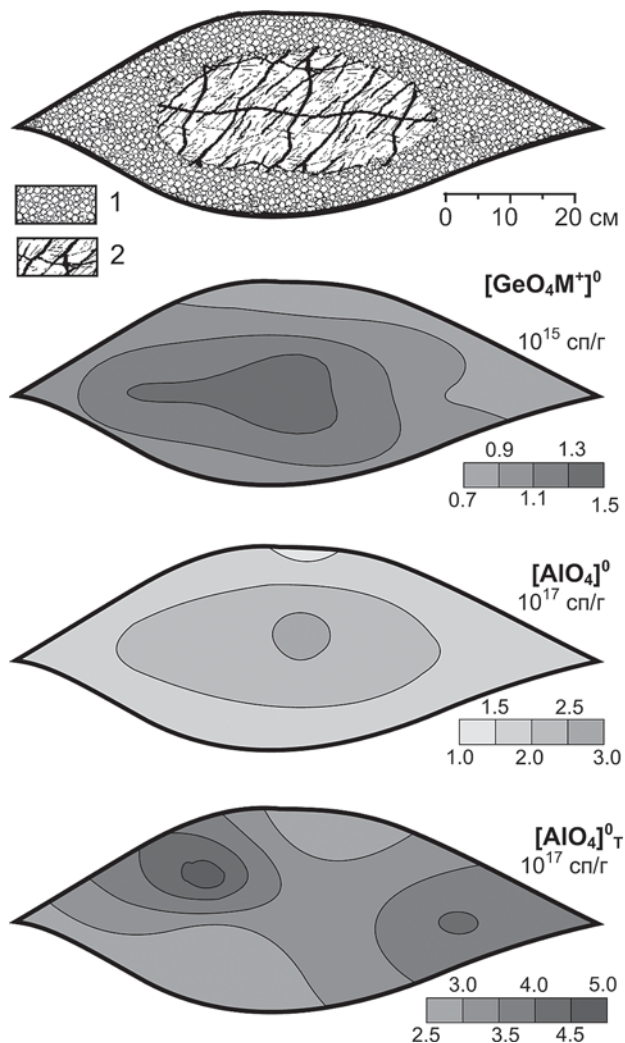


Рис. 2. Пространственное распределение Ge- и Al-центров в кварце согласной жилы с развитием грануляции вдоль зальбандов. 1 — гранулированный кварц; 2 — реликтовый гигантозернистый кварц. $[AlO_4]^0$ и $[AlO_4]^0_T$ — концентрации алюминиевых парамагнитных центров, измеренные в облученном кварце с предварительным отжигом в течение часа при 500 и 1000 °С, соответственно

лении их роста изменяется разнонаправлено. К числу основных относится тенденция возрастания содержания структурных примесей, что, вероятно, связано с понижением степени пересыщения растворов кремнеземом, замедлением скорости кристаллизации, понижением температуры растворов, повышением концентрации в них алюминия и других примесей.

2. Перекристаллизации — переотложение жильного кварца сопровождается понижением содержания в нем газовой-жидких включений. Содержание структурных примесей при этом нередко возрастает. При грануляции жильного кварца происходит понижение содержания и газовой-жидких включений, и структурных элементов-примесей. Понижается содержание примесей. Развитие хрупких и пластических деформаций также приводит к понижению содержания структурных примесей.

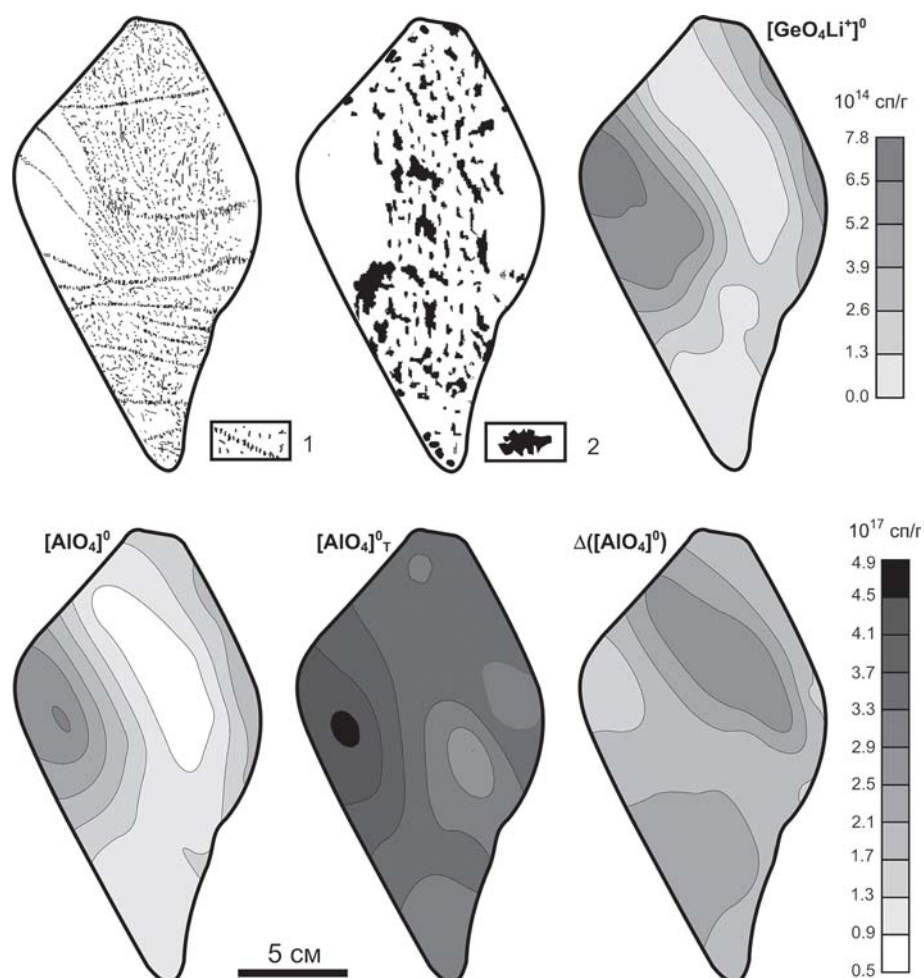


Рис. 3. Пространственное распределение Ge- и Al-центров в кварце согласной жилы с осевой зоной пластических и хрупких деформаций. 1 — залеченные трещины; 2 — дофинейские двойники. $[AlO_4]_0$, $[AlO_4]_T$ — содержания Al-центров, измеренные в облученном кварце с предварительным отжигом в течение часа при 500 и 1000 °C, соответственно, $\Delta[AlO_4]_T$ — термический эффект, прирост концентрации центров в результате высокотемпературного отжига

3. Характерные для жильного кварца тенденции можно рассматривать в качестве фундаментальных минералогенетических закономерностей.

Литература

1. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Наука, 1978. 144 с.
2. Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974. 212 с.
3. Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А., Якшин В. И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск, 1988. 270 с.
4. Комов И. Л., Самойлович М. И., Хетчиков Л. Н., Цинобер Л. И. Применение ИК-спектроскопии для изучения геохимических особенностей формирования кварца основных хрусталеносных провинций Советского Союза // Физические исследования кварца. М.: Недра, 1975. С. 52—57.
5. Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1988. 203 с.
6. Лютоев В. П. Генетическое и материаловедческое значение структурных дефектов в кристаллозернистом кварце // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 124—189.
7. Павлишин В. И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наукова Думка, 1983. 233 с.
8. Румянцев В. Н. Структурный алюминий в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации // ЗВМО. 1979. Ч. 108, вып. 6. С. 647—657.
9. Эшкин В. Ю., Карякина Т. А., Богданова Т. Н. Эволюция и метаморфизм кристаллов кварца на одном из хрусталеносных полей Южного Урала // Зап. Всес. Минер. Об-ва. 1975. Ч. 104. Вып. 4. С. 413—421.
10. Якшин В. И., Корнилов Ю. Б., Синкевич Г. А. Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК-спектроскопии // ЗВМО. 1976. Ч. 105. Вып. 1. С. 100—102.

Кристалломорфологические особенности некоторых биоминералов

Л. В. Леонова¹, С. П. Главатских¹, Э. А. Королёв², А. А. Галеев²

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; lvleonova@yandex.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань; akhmet.galeev@ksu.ru

Исследования ископаемых и современных литифицированных бактериальных построек методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390LV, JEOL; углеродное напыление) показали, что минералы, отлагающиеся при активном участии циано-бактериальных сообществ имеют ряд кристалломорфологических отличий от их хемотропных аналогов. Также, при изучении методом порошковой рентгенографии в частности, проб из ископаемых марганцеворудных обособлений, сформированных в процессе жизнедеятельности бактериальных сообществ и представленных преимущественно вернадитом, установлено, что соотношение интенсивностей пиков отличается от характеристик классического вернадита и смещены межплоскостные расстояния (искажены параметры кристаллической решетки).

Наша рабочая коллекция представлена литологическими обособлениями — бактериальными постройками сформированными в разное геологическое время и литифицированными различными минералами: 1) сложенные вернадит-литофорит-кварцевой ассоциацией (южный Урал, карьеры п.п. Аскарово, Кусимовский Рудник, Хасаново, Южно- и Северо-Файзулинский. Средний-верхний девон); 2) имеющие доломитовый, доломит-опаловый и доломит-кремнистый состав (правый берег р. Волги, Республика Татарстан. Верхняя пермь); 3) представленные кальцитом, возможно присутствует гипс (Кировская обл., п. Нижнее-Ивкино. Современные).

Хотя минеральный состав и геологическое время формирования объектов изучения различны, их объединяет раннедиагенетический биохемотропный (бактериальный) способ образования, они могут иметь аналогичный или отличающийся от вмещающей породы минеральный состав, при этом всегда имеют четкие границы. Наиболее распространенной формой являются постройки сплюснуто-сферического облика, хотя встречаются и полусферические, лепёшковидные с валиком в краевой части или сложно-чешуйчатые. Содержат микрофоссилии цианобактериальных чехлов (рис. 1а, б) и элементоспецифических бактерий (рис. 1в), однако основная (центральная часть) построек сложена микрокристаллическим субстратом. Ранее проведенные исследования наших объектов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что в минеральных матрицах обособлений содержатся остатки ископаемых органических веществ белкового ряда низкой степени метаморфизма, характерные для фоссилий животного (включая бактерий) происхождения [2].

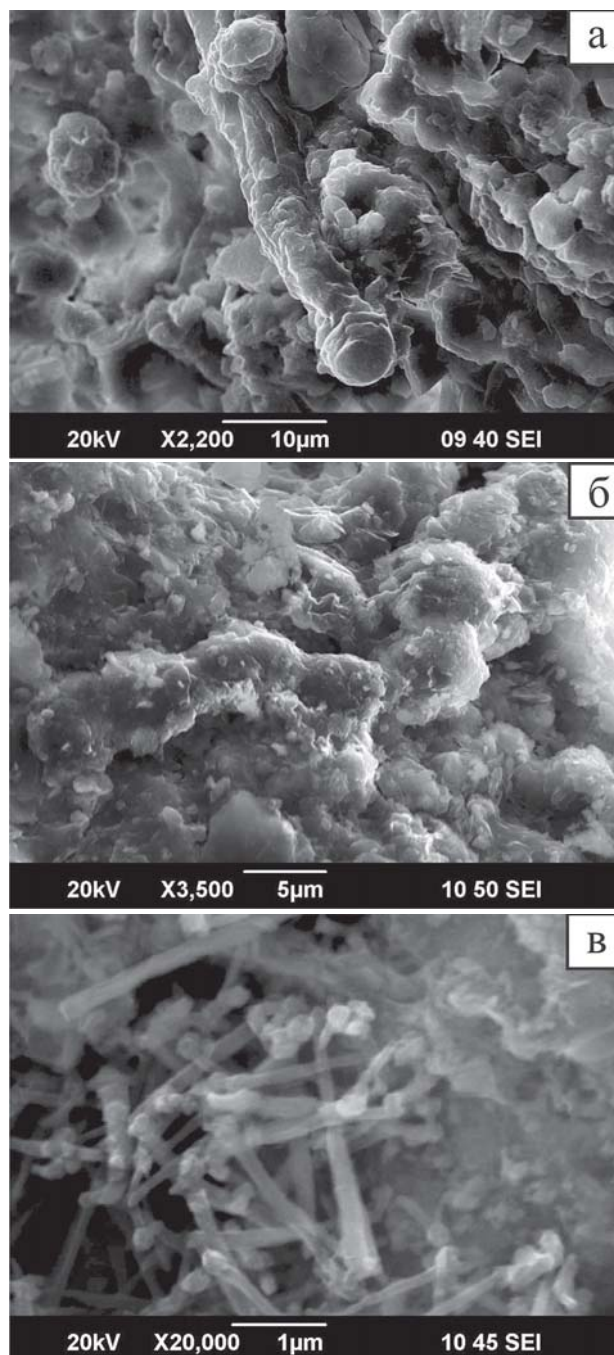


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки микрофоссилий:

а — чехлы цианобактерий из доломит-кремнистых обособлений в верхнепермских доломитовых отложениях (правый берег р. Волги, Республика Татарстан, п. Яшельча); б — цианобактериальные чехлы из вернадит-литофорит-кварцевых образований в рудных прослоях девонских силицит-яшмовых толщ (южный Урал, Баймакский р-н, СевероФайзулинский карьер); в — чехлы элементоспецифических бактерий, замещенные минералами железа, присутствующие в девонских марганцеворудных обособлениях совместно с цианобактериальными остатками (южный Урал)

Электронно-микроскопические исследования показали, что чехлы цианобактерий и бактерий псевдоморфно замещаются с сохранением морфологических особенностей, поверхность при этом может быть инкрустирована микрокристаллами этого же вещества. Как и агрегаты, слагающие центральные части бактериальных построек, они отличаются специфичным обликом от хомогенных аналогов. Так, кристаллы биодоломитов (правый берег р. Волги), слагающие постройки существенно отличаются от классических ромбоэдров которые характерны для вмещающих биохомогенно-осадочных доломитов. Для таких агрегатов характерна преобладающая калиброванность по размеру. Облик может варьировать: розетковидный (рис. 2а), близкий к кубу (рис. 2б) или шару (рис. 2в). Поверхность монокристаллов часто покрыта пластинами пазловидной конфигурации. Однако эта скульптурированность не является второй генерацией: массив подложки постепенно переходит в пластины, указывая на единый процесс минералообразования.

Минералы двуокиси кремния, слагающие целиком или присутствующие как компонента в составе построек, представлены хлопьевидным халцедоном и опалом в виде глобулярных структур в тонкой ассоциации с доломитом (рис. 2г). От хомогенных глобуль, возникающих при раскристалли-

зации кремнеземистого геля их отличает отсутствие концентрической микрizonaльности, наличие микропустот, расходящихся радиально от центра и плотная кремнеземистая оболочка. Такую оболочку формируют некоторые колониальные бактерии, защищаясь от окружающей среды. Встречаются также сингенетичные доломитовые агрегаты кристаллов кварца с хорошо выраженными габитусными элементами, имеющие бипиромидальный облик или со слабо развитыми гранями гексагональной призмы (рис. 3).

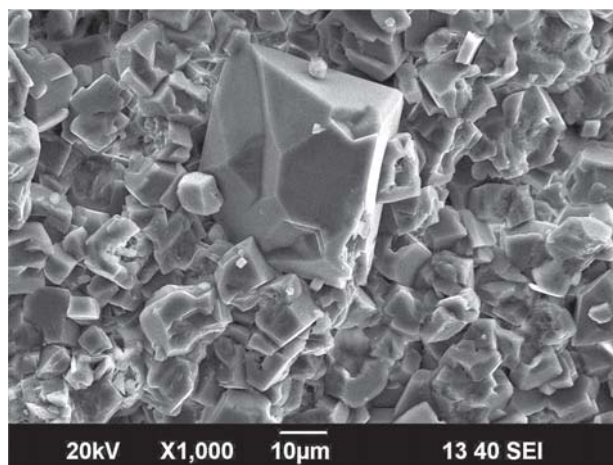


Рис. 3. Кристаллы кварца из центральных частей ископаемых доломит-кремнистых бактериальных построек (правый берег р. Волги)

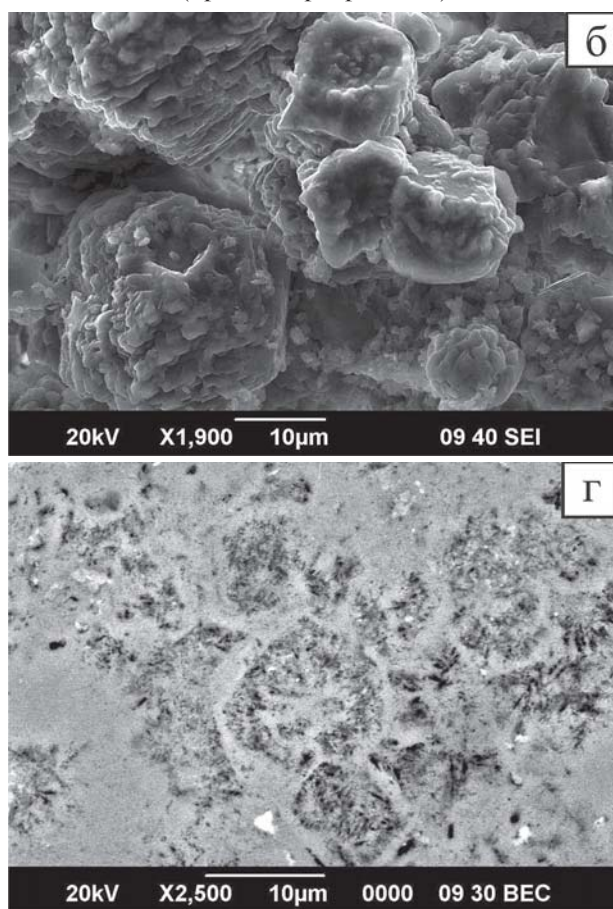
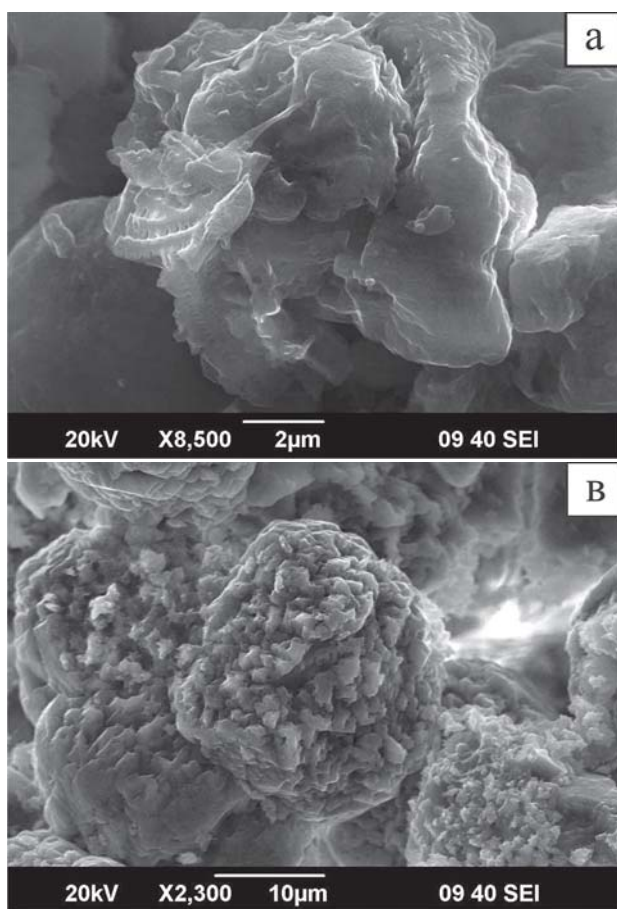


Рис. 2. Кристаллы биодолomite (правый берег р. Волги) из центральных частей ископаемых бактериальных построек: а — розетковидные; б — кубические; в — близкие к шару. Поверхность скульптурирована пластинами пазловидной конфигурации; г — опал в виде глобулярных структур в тонкой ассоциации с доломитом (рис. 2г)

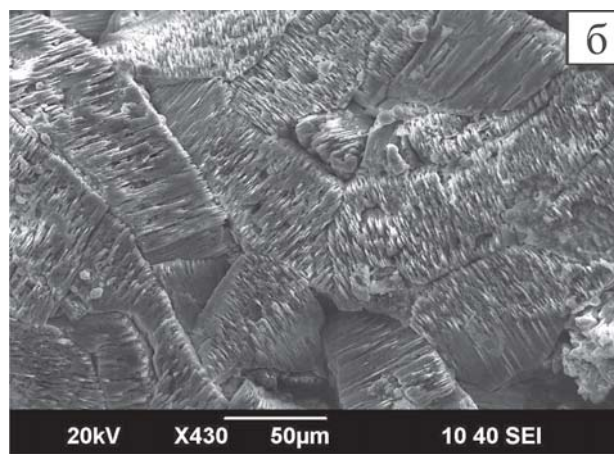
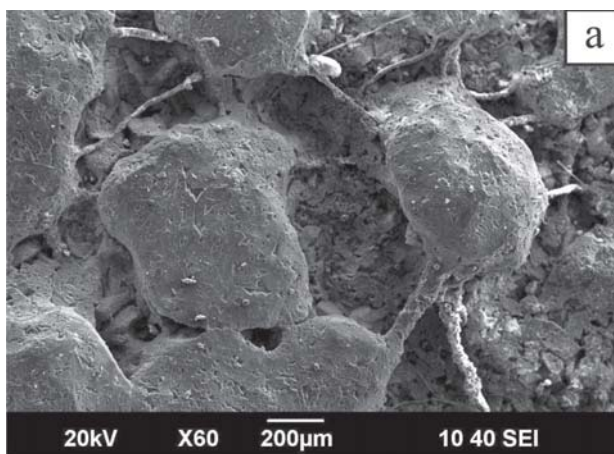


Рис. 4. Микрофотографии литифицированных бактериальных построек, сложенных биокальцитом (современное образование, Нижне-Ивкинский санаторий, Кировская обл.):

а — куполообразные бактериальные постройки; б — скаленоэдрический кальцит со скульптурированной поверхностью кристаллов, слагающий эти постройки

Биокальцит, образовавшийся в одном из источников минеральных лечебных вод Нижнее-Ивкинского санатория (Кировская обл.), имеет хлопьевидный облик в основании минеральной корочки. На поверхности наблюдаются куполообразные бактериальные постройки (рис. 4а), сложенные плотно упакованным скаленоэдрическим кальцитом (рис. 4б), причем поверхность кристаллов скульптурирована пластинками, аналогично ископаемым биодолomitам. Поверхность литифицированных тяжей и нитей украшена микрокристаллами близкими к шаровидному и розетковидному облику.

Биоминералы ископаемых марганцеворудных обособлений из девонских отложений яшмо-силицитового комплекса (Южный Урал) представлены преимущественно вернадитом, литиофоритом, кварцем и гематитом. Вернадит имеет пластинчато-хлопьевидный облик. При большом увеличении ($\times 20000$ — 30000) видно, что пластинчатая структура обусловлена упакованными в слои минерализованными оболочками элементоспецифичных бактерий ультрадисперсной и наноразмерности (рис. 5а). Гематитом сложены ультра- и наноразмерные ните-

видные скопления, располагающиеся в полостях или прослоях (рис. 5б). Трубочатое строение их рассмотреть удастся не всегда, но встречаются также дихотомизирующие формы, плавно утончающиеся на концах или имеющие почковидные образования (рис. 1в). Аналогичную морфологию имеют нитчатые части некоторых железобактерий [3]. Литиофорит, приуроченный к обособлениям и не встречающийся во вмещающих силицит-яшмовых породах, имеет пластинчатый габитус и слагает микродрузы. Относительно большое количество литиофоритовой компоненты отмечается в обособлениях, представляющих собой срастание агрегатов столбчатопальцевидного облика, их также можно сравнить со столбчатыми микростроматолитами (Южный Урал, Южно-Файзулинское месторождение). Следует отметить, что современные аналоги железо-марганцевых образований гидротермального поля САХ с идентичной морфологией, также содержат литиофорит [1].

Обобщая изложенное выше, можно отметить, что большинство минералов, слагающих литифицированные бактериальные постройки, по морфологии

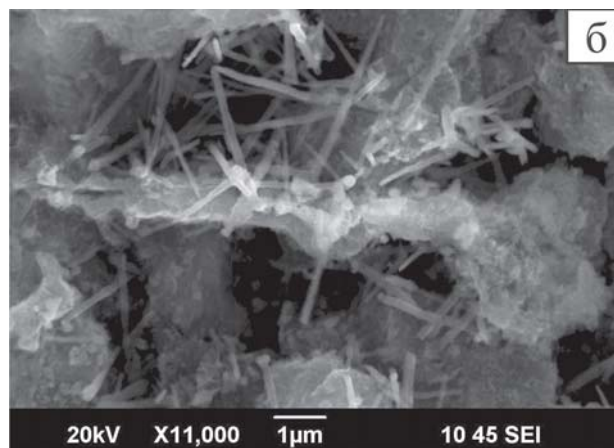
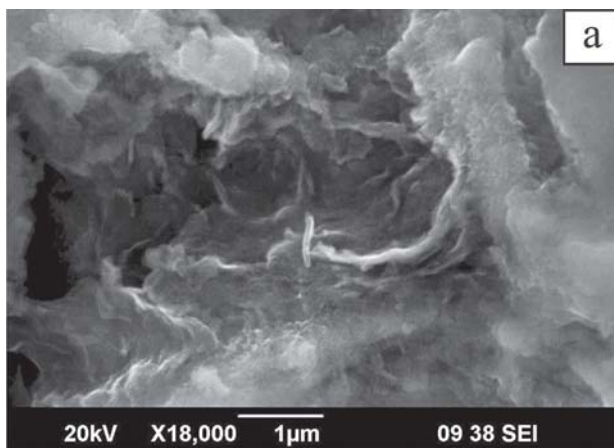


Рис. 5. Микрофотографии остатков элементоспецифических бактерий, слагающих массив марганцеворудных обособлений из девонских отложений Южного Урала:

а — пластинчатый и хлопьевидный вернадит слагается из плотно упакованных минерализованных бактериальных чехлов; б — полости или прослои выполнены микрофоссилиями нитей железобактерий

кристаллов отличается от своих хемогенных аналогов, что можно использовать для генетической диагностики литологических объектов исследования.

Литература

1. Давыдов М. П., Александров Е. Н., Перова Е. Н. и др. Железо-марганцевые отложения гидротермального

поля «Ашадзе-1» (Срединно-Атлантический хребет, 12°58' с. ш. // ДАН, 2007. Т. 7. № 6. С. 793—799.

2. Леонова Л. В., Королев Э. А., Галеев А. А. Конкреции: хемогенные стяжения или биолиты? // Структура и разнообразие минерального мира. Матер. Межд. Конференции. Сыктывкар, 2008. С. 311—313.

3. Холодный Н. Г. Железобактерии / М.: Изд-во АН СССР, 1953. 221 с.

Изучение рентгеноаморфного серпентина основной массы кимберлитов Якутии

Л. В. Лисковая, Л. Д. Бардухинов

НИГПАК «АЛРОСА», Мирный, Республика Саха (Якутия)

Кимберлитовые породы, как объект поиска и промышленного освоения, требуют постоянного изучения, включая минералогический анализ, а также проведение качественного, полуколичественного и количественного анализа основной массы кимберлитов. Необходимость изучения основной массы кимберлитов обусловлено тем, что в ней сосредоточен весь набор вторичных минералов, которые составляют около 90 процентов объема пород и определяют реальный облик кимберлитовых тел. С момента обнаружения кимберлитов на территории Якутии до настоящего времени накоплен обширный материал по соотношению вторичных минералов, полученный полуколичественным рентгенографическим методом. Хотя эти данные находят свое применение и до настоящего времени, однако их уровень нельзя считать достаточным для решения проблем поиска и эксплуатации алмазных месторождений, возникающих в настоящее время.

Для получения сведений о конституционном состоянии серпентина — самого распространенного минерала алмазоносных пород, выполнены детальные исследования минерального состава основной массы порфировых кимберлитов и автолитовых кимберлитовых брекчий глубоких горизонтов трубки Удачная-Восточная и Айхал с помощью количественного рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического методов, для части проб изучен химический состав методом мокрой химии. Массовые полуколичественные измерения с использованием комплексного рентгено-термографического анализа выполнены для основной массы кимберлитов трубок Интернациональная, Ботубинская, Нюрбинская, Заря, Радиоволновая. Использовалась следующая аппаратура: дифрактометр ARL X'TRA (Thermo scientific); термоанализатор DTG-60AH (Shimadzu); Фурье спектрометр «Vertex 70», (Bruker) с использованием метода порошковой спектроскопии с приготовлением таблеток на основе калия (KBr). Диапазон

частот — 4500—370 см⁻¹. Количественный рентгенографический анализ выполнен по методу внутреннего стандарта в качестве которого использован корунд.

Основная масса — это мелкозернистая, иногда стекловатая масса магматических порфировых пород, связующая расположенные в ней порфировые выделения. В среднем основная масса кимберлитов различных алмазоносных тел представлена наиболее распространенными минералами — серпентином, кальцитом, доломитом, в меньших количествах содержатся слюда, хлорит, периодически отмечаются тальк, пироаурит, кварц, гипс, галит, ангидрит, брусит. Важной характеристикой основной массы кимберлитов является соотношение карбонатов и силикатов, показывающее степень и особенности вторичных изменений породы.

Как оказалось для изучения вторичных минералов кимберлитов недостаточно использование одного только полуколичественного рентгенографического анализа. Поскольку полученные с его помощью результаты, в том числе и ранее выполненные нами, не отражали реальной картины по соотношению силикатов и карбонатов в основной массе кимберлитов. При этом довольно часто карбонаты существенно преобладали над силикатами, что нередко противоречило результатам химического анализа.

Как оказалось, такая картина складывалась за счет неучтенных ранее рентгеноаморфных фаз — серпентина, иногда хлорита и реже смектита, постоянно присутствующих в основной массе кимберлитов. Под рентгеноаморфной понимается фаза с размером частиц менее 10 нм, имеющая кристаллическую структуру, но не проявляющуюся дифрактометрически из-за малого размера. Наличие значимых количеств рентгеноаморфного серпентина в кимберлитах установлено при детальном комплексном изучении основной массы порфировых кимберлитов и автолитовых кимберлитовых брекчий трубок Удачная-Восточная и Айхал (таблица), а также при мас-

Результаты комплексного минералогического анализа основной массы кимберлитов

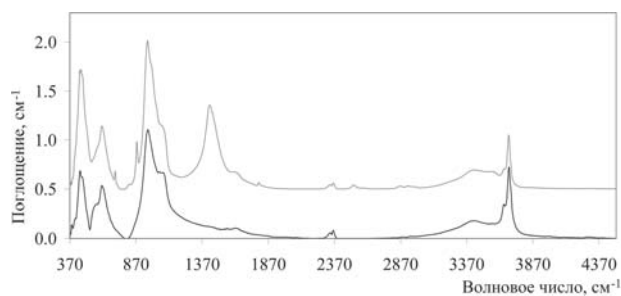
Место отбора пробы		Тип породы	Результаты количественного рентгенографического, термографического и ИК-спектроскопического анализа				Результаты химического анализа	
			Содержание, %					
			Кальцит	Доломит	Серпентин	Рент/аморф. серпентин	Серпентин	
Трубка Удачная	Скв. 507 гл. 602 м	АКБ	29.2	-	9.8	~59	~50	
	Скв. 514 гл. 1050 м	ПК	26.8	-	12.3	~49	~50	
	Скв. 514 гл. 1060 м	ПК	20.8	-	6.2	~65	~50	
Трубка Айхал	Скв.7 гл. 330 м	ПК	-	31	13.9	~31	~30	
	Скв. 24 гл. 310 м	АКБ	-	49.4	9.3	~50	Не опр.	
	Скв. 7а гл. 470 м	АКБ	-	44.4	15.4	~40	~ 50	

Примечание. АКБ — автолитовые кимберлитовые брекчии, ПК — порфировые кимберлиты, Рент/аморф — рентгеноаморфный.

совых полуколичественных рентгено-термографических измерениях, выполненных для трубок Ботубинская, Заря, Радиоволновая, Интернациональная, Нюрбинская. Установлено, что количество рентгеноаморфного серпентина в разных трубках Якутии изменяется от 25 до 75 %. При этом он ассоциирует с более крупнокристаллическими индивидами, которые содержатся в меньших количествах и, вероятнее всего, относятся к прожилковым генерациям, в то время, как для рентгеноаморфного серпентина можно предположить автометаморфическое происхождение. Такой вывод напрашивается в связи с тем фактом, что рентгеноаморфный серпентин зафиксирован в неизменных (или слабо измененных) кимберлитовых породах, каковыми являются порфиновые кимберлиты глубоких горизонтов трубки Удачная — Восточная [2]. В этих практически не измененных вторичными процессами кимберлитах, вполне правомерно предполагать наличие автометаморфического неперекристаллизованного серпентина, развивающегося по основной массе породы. Ее преобразование от первоначального состояния до серпентинизированного по мнению [2] могло протекать по следующей схеме. Вначале основная масса кимберлитов представляла собой коллоидное образование, которое затем преобразовывалась в гель с последующей кристаллизацией и серпентинизацией. Образование серпентина предполагается за счет магнезии оливина. Освободившийся при этом магний взаимодействует с отрицательно заряженными кремнекислородными тетраэдрами, которые в слабокислых условиях полимеризуются в слой с образованием двухмерного коллоида, возникновение которого возможно при сильном падении давления. Полученные нами данные не противоречат этой схеме образования серпентина основной массы кимберлитов.

По данным ИК-спектроскопического и термографического исследования установлено, что для серпентина Якутии характерно повышенное содержание конституционной воды и связанной молекулярной воды. Это следует из нехарактерно высоких потерь конституционной воды (более 14 %), при температуре 600—650 °С, происходящих при температурном преобразовании минерала, а также повышенных интенсивностей полос в области валентных OH^- колебаний (частота 3681 cm^{-1}) и валентных колебаний молекул H_2O (частота 3421 cm^{-1}) по отношению к полосе 968 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Si-O и эталону серпентина. Пример сравнения ИК-спектров эталонного гидротермального серпентина и такового основной массы кимбер-

литов трубки Удачная приведен на рисунке. В пробе кроме серпентина присутствует также кальцит. Избыточному содержанию конституционной и молекулярной воды минерала способствуют его чрезвычайно малые размеры частиц. По данным [2] вода в тонкодисперсном серпентине может располагаться там, где нарушается связь между частицами, а в случае хризотила — между рулонами. То есть вода в серпентине тесно связана с морфологией и размером частиц серпентина.



— сверху серпентин основной массы кимберлитов трубки Удачная—Восточная, скважина 507 глубина 620 м
— внизу эталонный гидротермальный серпентин

Сравнение ИК-спектров эталонного серпентина и такового основной массы кимберлитов на примере пробы из трубки Удачная—Восточная

Таким образом, в основной массе кимберлитов Якутии комплексом методов, включая количественные, установлен рентгеноаморфный серпентин. Эта фаза постоянно присутствует в кимберлитах. Его количество в разных месторождениях изменяется от 25 до 75 %. Предполагается, что рентгеноаморфный серпентин имеет автометаморфическое происхождение и развивается по основной массе кимберлитов. Последняя, по мнению некоторых исследователей, первоначально может представлять собой среду с кремнекислородными тетраэдрами, которые, взаимодействуя с магнием, освобожденным из оливина, далее образуют коллоидную систему с серпентином. Рентгеноаморфный серпентин из кимберлитов обогащен конституционной и связанной молекулярной водой, чему способствуют чрезвычайно малые размеры частиц. Установленные свойства необходимо учитывать при ведении поисков и эксплуатации алмазных месторождений.

Литература

1. Маршинцев В. К., Мигалкин К. Н., Николаев Н. С., Барашков Б. П. Неизменный кимберлит трубки Удачная Восточная // ДАН СССР. 1976. Т. 231. № 4.
2. Зинчук Н. Н. Постмагматические минералы кимберлитов. М.: ООО Недра Бизнес-центр, 2000. 538 с.

Гидратация фосфатосиликатов семейства ломоносовита: кинетика и механизм

И. С. Лыкова¹, Н. В. Чуканов², И. В. Пеков¹, Н. А. Червонная², В. О. Япаскурт¹

¹Московский государственный университет, Геологический ф-т, Москва

²ФГБУ науки Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Слоистые фосфатосиликаты ломоносовит $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$, вуоннемит $\text{Na}_5\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3(\text{F}, \text{OH}) \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$, а также незаслуженно дискредитированный как минеральный вид беталомоносовит $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$ — характерные акцессорные минералы ультраапаитовых щелочных пород и пегматитов.

Как было впервые показано в 1946 г И. Д. Борнеман-Старынкевич на примере ломоносовита, а затем подтверждено работами других исследователей [1–4], ломоносовит, беталомоносовит и вуоннемит легко гидратируются под действием гидротермальных растворов. Фосфат натрия выщелачивается из межслоевого пространства этих минералов, замещаясь молекулами воды с образованием мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (продукт изменения титановых членов) или эпистолита $\text{Na}_4\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{F}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (продукт изменения вуоннемита). Эти две гидратированные фазы всегда имеют вторичную, трансформационную природу, развиваясь по фосфорсодержащим при понижении щелочности. Однако, в недавней публикации Е. А. Селивановой с соавторами [5] поставлена под сомнение эта «классическая» модель процесса гидролиза. Целью настоящей работы является попытка разобраться в механизмах гипергенного и гидротермального изменения вуоннемита, ломоносовита и беталомоносовита.

Образцы ломоносовита были отобраны в высокощелочном пегматите на горе Коашва, беталомоносовита в Апатитовом цирке, г. Расвумчорр (оба — Хибинский массив, Кольский полуостров, Россия), вуоннемита — в пегматитовом теле «Палитра», г. Кедык-верпахк, Ловозерский массив, Кольский полуостров.

В наших экспериментах навески по 75 мг с размером частиц от 0.5 до 1.5 мм помещали в тefлоновые контейнеры, куда добавляли 20 мл дистиллированной воды. Опыты проводились при 90 °С и при комнатной температуре в течение ~550 часов для вуоннемита и беталомоносовита и ~1000 часов для ломоносовита.

Исходные минералы и продукты их выщелачивания изучены методами микрорентгеноспектрально-

го анализа, ИК-спектроскопии и порошковой рентгенографии. Исследование кинетики выщелачивания выполнялось путём измерения зависимости удельной электропроводности (УЭП) водного раствора от времени с помощью анализатора ионной проводимости. Эмпирические формулы рассчитаны по данным электронно-зондовых анализов на 4(Si+Al).

При комнатной температуре (а для беталомоносовита и при 90 °) выщелачивание происходит очень медленно: существенных изменений в химическом составе, порошковых рентгенограммах и ИК-спектрах образцов до и после опытов не наблюдается.

В процессе гидролиза вуоннемита при 90 °С образуются две последовательно сменяющие друг друга натрий- и фосфордефицитные фазы. Их характеристики приведены в таблице 1.

В опытах при 90 °С за счет ломоносовита образуется одна новая фаза с базальным рефлексом (001) с $d = 12.7 \text{ \AA}$ и широкими вариациями состава (табл. 2).

Для вуоннемита при 90 °С можно выделить две стадии: начальную — быстрого гидролиза и основную (по времени), когда процесс протекает медленно (рис. 1). Для ломоносовита при 90 °С наблюдается более гладкая кинетическая кривая, отвечающая одностадийному процессу.

Нами предлагается следующая модель гидролиза вуоннемита: первая стадия — замещение части Na^+ на пару $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, что приводит к увеличению базального расстояния. Это подтверждается присутствием в ИК-спектре продукта гидролиза вуоннемита полос, отвечающих H_2O и H^+ . Новообразованные водородные связи дополнительно фиксируют фосфатные группировки (Na_2HPO_4 или NaH_2PO_4) в межслоевом пространстве минерала.

Вторая стадия — выщелачивание оставшихся нейтральных ортофосфатных анионов. В результате образуются фазы с реликтовыми кислыми фосфатными группировками (рис. 2).

При гидролизе ломоносовита также имеет место опережающий выход Na^+ по сравнению с выхо-

Таблица 1

Содержания Na и P (а.ф. — атомов на формулу) и базальные рефлексы порошковых рентгенограмм исходного вуоннемита и продуктов его гидролиза

	Неизмененный вуоннемит	→	Фаза I	→	Фаза II
Na, а.ф.	10.6		6.1–6.5		4.4–5.3
P, а.ф.	2.0		1.2–1.4		0.7–0.8
d_{001} , Å	14.6		16.8		12.9

Таблица 2

Содержания Na и P (а.ф. — атомов на формулу) и базальные рефлексы порошковых рентгенограмм исходного ломоносовита и продукта его гидролиза

	Неизмененный ломоносовит	Фаза I*
Na, а.ф.	9.5	3.0–5.4
P, а.ф.	2.0	0.6–0.7
d_{001} , Å	14.2	12.7

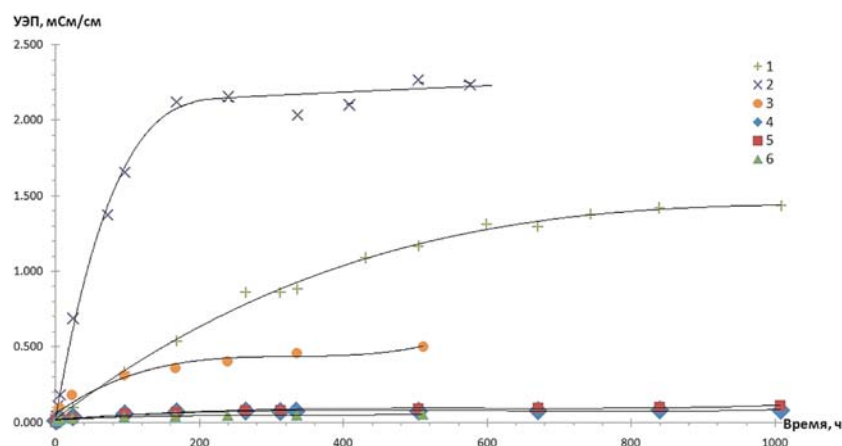


Рис. 1. Кривые зависимости УЭП (мСм/см) от времени (ч) в растворах при гидролизе фосфорсодержащих членов группы ломоносита в дистиллированной воде:

1—3 — при 90 °С: 1 — ломоносита, 2 — вуоннемита, 3 — беталомоносита; 4—6 — при комнатной температуре: 4 — ломоносита; 5 — вуоннемита, 6 — беталомоносита. УЭП нормирована на 55 °С

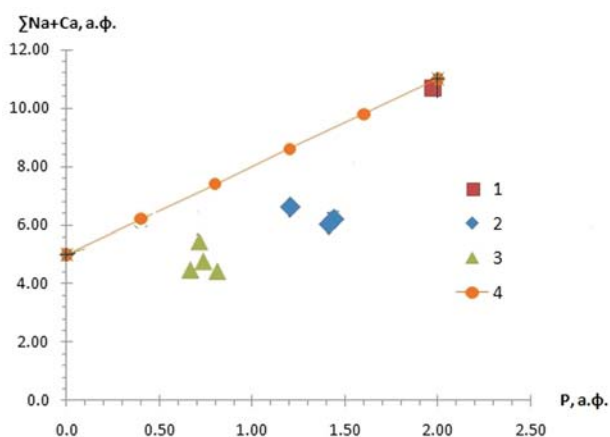


Рис. 2. Содержания Р и крупных катионов (Na + Ca) в вуоннемите и продуктах его гидролиза:

1 — неизменный вуоннемит; 2—3 — после опыта при 90 °С: 2 — фаза I; 3 — фаза II; 4 — линия, соответствующая теоретической модели гидролиза с постепенной потерей Na_3PO_4

дом PO_4^{3-} (рис. 3), который, однако, выражен слабее, чем в случае вуоннемита, и не сопровождается структурным превращением с увеличением базального расстояния.

В продуктах наших экспериментов полные аналоги мурманита и эпистолита (фазы с базальными расстояниями около 11.6 и 11.8 Å соответственно) не зафиксированы. Видимо, стадия процесса, в ходе которой выщелачиваются оставшиеся в межпакетном пространстве фосфатные анионы, протекает очень медленно и реализуется лишь в масштабах геологического времени.

Признаков выщелачивания Na не из фосфатной, а из силикатной части этих минералов, как предполагали Е. А. Селиванова с соавторами [5], нами не зафиксировано.

Различия в кинетике и продуктах гидролиза ломоносита и вуоннемита связаны, вероятно, с разными константами скорости замещения натрия водой и H^+ и выхода фосфатного аниона в раствор. У вуоннемита на начальной стадии более активно протекает замещение Na^+ , а вторая стадия протекает со

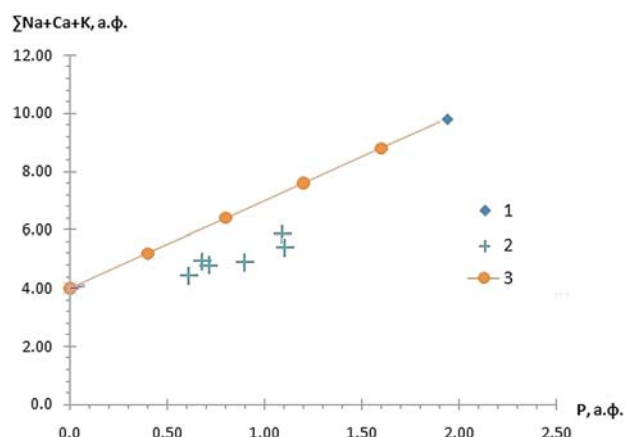


Рис. 3. Содержания Р и крупных катионов (Na+Ca) в ломоносите и продукте его гидролиза:

1 — неизменный ломоносвит; 2 — после опыта при 90 °С (фаза I*); 3 — линия, соответствующая теоретической модели гидролиза с постепенной потерей Na_3PO_4

значительно более низкой скоростью, что хорошо видно на кривой выщелачивания. В случае гидролиза ломоносита выделенные стадии накладываются друг на друга, и вместо двух фаз, отвечающих разным стадиям в случае вуоннемита, образуется одна фаза как результат параллельного протекания обоих процессов.

Литература

1. Борнеман-Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 66—74.
2. Герасимовский В. И., Казакова М. Е. Беталомоносвит // ДАН СССР. 1962. Т. 142. № 3. С. 670—673.
3. Забавникова Н. И. Обработка водой минералов группы ломоносита. Методы химического анализа и химический состав минералов. М.: Наука, 1967. С. 69—78.
4. Хомяков А. П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
5. Selivanova E. A., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A., Ivanyuk G. Yu. Features of low-temperature alteration of Ti- and Nb-phylosilicates under laboratory condition // Minerals as Advanced Materials I, 2008. P. 143—151.

Некристаллические и кристаллические вещества электроатмогенных образований

А. Ю. Лысюк

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, andra227@yandex.ru

Атмосферные электрические разряды являются одним из факторов высокопараметрического метаморфизма вещества приповерхностной части литосферы, они способствуют формированию специфических геологических тел — фульгуритов с необычайными минеральными парагенезисами.

Фульгуриты — (от лат. *fulgur* — удар молнии + греч. — *eidēs* — подобный) геологические тела, образующиеся в результате ударов молний в сухие горные породы, классифицируются по характеру мишени на три типа: кластофульгуриты (алевро- или псаммито-), петрофульгуриты и фитофульгуриты.

Характеристика атмосферных электрических разрядов

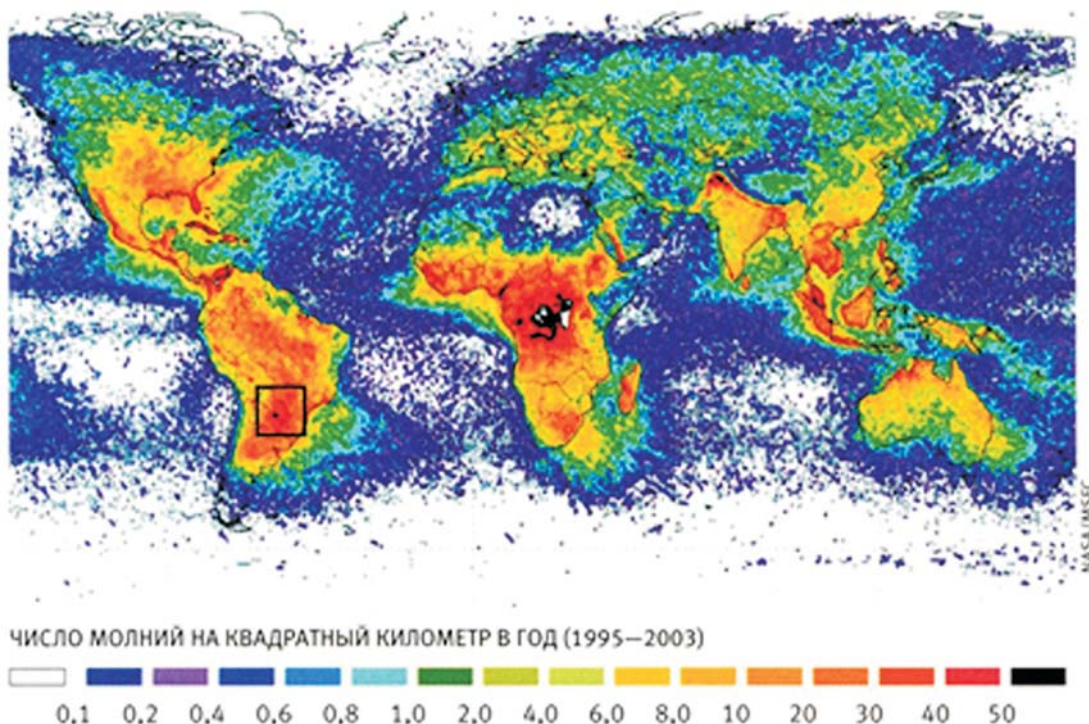
При разряде молнии выделяется 10^9 — 10^{10} джоулей энергии. Большая ее часть тратится на создание ударной волны (гром), нагрев воздуха, световую вспышку и другие электромагнитные волны, и только небольшая часть выделяется в том месте, где молния входит в землю. Однако и этой части вполне достаточно, чтобы вызвать пожар, убить человека и разрушить здание. Молния может разогреть канал, по которому она движется, до 30 000 °С, в пять раз выше температуры на поверхности Солнца, высокая температура ионизированного газа создает в канале высокое давление (до 0.5×10 Па) под действием которого канал расширяется до 1.5—11.5 см. Температура внутри молнии гораздо боль-

ше температуры плавления песка (1600—2000 °С), но расплавится песок или нет, зависит еще и от длительности молнии, которая может составлять от десятков микросекунд до десятых долей секунды. Амплитуда импульса тока молнии обычно равна нескольким десяткам килоампер, но иногда может превышать и 100 кА. Самые мощные молнии и вызывают рождение фульгуритов — полых цилиндров из оплавленного песка [1].

Как видно из рисунка, мировым лидером по числу гроз является Центральная Африка, а вот над океанами гроз практически не бывает. Ежедневно на земном шаре возникает около 4 млн. молний и хотя малая их доля приводит к образованию фульгуритов (75 % этих молний ударяет между облаками или внутри облаков, а 25 % — в землю), масштаб этого атмосферного явления позволяет относить его к разряду существенных минералогинетических факторов.

По результатам исследований фульгуритов из разных регионов мира мы можем сделать ряд выводов. Поскольку изученные нами фульгуриты образовывались по совершенно различным геологическим породам то и процесс минералообразования в них протекал по-разному.

Основным процессом при образовании фульгуритов является образование импактных стекол, которые характеризуются общими химическими, структурными и текстурными особенностями, главным из которых является унаследование состава по-



Глобальная частота ударов молний (шкала показывает число ударов в год на квадратный километр)

род мишени, а также гетерогенность и флюидалность, определяемая режимом затвердевания расплава и захватом воды и воздуха. Данный процесс образования импактных стекол сопровождается возникновением ряда минеральных фаз, которые подразделяются на реликтовые, сингенетические и образующиеся в результате раскристаллизации стекла.

Так, для кластофульгуритов, в числе сингенетических минералов присутствуют самородные металлы и высоковосстановленные соединения металлов, а также минералы редкоземельных элементов: циркона, урана и др. Ряд экзотических минералов из аллювиальных отложений и россыпей (самородные металлы, вюстит и др.), считающиеся техногенными, могут быть генетически связаны с природными импактитами. Среди реликтовых минералов, на дифрактограммах четко выделяется комплекс рефлексов, соответствующий наличию кварца. Помимо кварца имеются слабые рефлексы полевого шпата (ортотлаз) и гематита (окисел железа).

Если же говорить о петрофульгуритах, реликтовые включения в изученных нами образцах, представлены наиболее тугоплавкими минералами: титаномагнетитом с сагеновой структурой распада, ильменитом. Некоторые включения оплавлены и частично перекристаллизованы. К новообразованному можно отнести некоторые включения магнетита, сферические включения железо-никелевого сплава, иногда с медью, а также сферические капли высококремнеземистого стекла, вплоть до почти чистого кремнезема.

Особый интерес для нас представлял геохимический баланс компонентов в процессе электроатмогенного разрушения исходной породы и формирования петрофульгурита. Основу для него представляют результаты рентгенофлуоресцентного (ИГ Коми НЦ УрО РАН) и нейтронно-активационного (ГЕОХИ РАН) анализов габбро-долерита мишени, корок и капель фульгурита.

Сравнительный анализ химических составов показывает, что содержание элементов в исходном габбро-долерите и продуктах его электроатмогенного преобразования в целом различается незначительно, что отмечалось и предшествующими исследователями [2], но определенные тенденции в дифференциации вещества проявляются. Так в фульгурите по сравнению с габбро-долеритом уменьшается содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , P_2O_5 , но увеличивается SiO_2 , TiO_2 . Из примесных элементов в фульгурите незначительно накапливаются элементы-гидролизаты La, Ce, Nd, Zr, а также Вг. Выносятся Ba, As, Sb, Cr, Ni. Разная тенденция характерна для Sr, Eu, Se, Th и U. Так, стронций и европий накапливаются в массивном фульгурите, но вносятся из капель стекла. Селен, торий и уран также накапливаются в фульгурите, но содержания их в стекле остаются практически без изменения. Наконец, цезий резко накапливается в стекле (что известно и для вулканических сте-

кол). Данные тенденции изменения состава норильского габбро-диорита в результате атмосферных электроразрядов на их поверхность характеризуются мгновенным локальным воздействием сверхвысоких температур и давлений, связаны с прохождением мишенью газовой стадии и объясняются дегазацией, последовательно-избирательным плавлением породы и несколько различающимися условиями застывания расплава стекол на скальной поверхности и в разбрасываемых каплях. Процессы фульгуритообразования сопровождаются восстановлением всех фаз до предельно восстановленного состояния. Подобные явления характерны и для других импактных процессов.

Кроме этого нами проводились исследования совершенно уникального типа фульгуритов — фитофульгурита. В углеродистом веществе фитофульгурита встречаются многочисленные реликтовые и новообразованные минеральные включения, составляющие в общем 10—15 % объема. Резко преобладают новообразованные фазы. К реликтовым уверенно можно отнести лишь фоссилизированные диатомеи довольно хорошей сохранности. Они состоят преимущественно из кремнезема (SiO_2 — 60—72 %) и Al_2O_3 (8—23 %) с примесью K, Mg, Ca, S, P, Fe, Ti, Mn. Наиболее обычны существенно кремнеземные включения в виде агрегатов округлых индивидов, нередко с извилистыми границами, размером в первые десятки, в отдельных случаях в сотни микрометров. Состав включений кремнезема очень непостоянного состава: от почти чистого SiO_2 до кремнезема с примесями P, S, K, Ca, Cu, Zn. На стенках ряда каверн встречены параллельно шестовидные агрегаты призматических кристаллов кальций-магниевого карбоната, а также друзы волокнистых кристаллов калий-кальций-магневых сульфатов, в которых в качестве примесей присутствуют P, Pb, Zn. Довольно обычны изометричные металлические включения размером в 1—5 мкм состава Pb (54—77 %), Cu (10—19 %), Zn (7—9 %). Они мономинеральны и представляют медно-цинкистый свинец или свинцовую латунь. Встречены включения, содержащие Bi_2O_3 до 80 % и Nb_2O_5 до 13 %.

Вещество фитофульгурита представляет собой сложный углеводородный полимер с кислородными группами и другими гетероатомами (N, S) высокой степени карбонизации. По всем признакам он соответствует природному среднему антраксолиту, подобному нефтяному коксу или природному битумному коксу, образующемуся при контактово-метаморфическом изменении нафтоидов.

Коксование — это процесс пиролитической переработки твердых и жидких углеводородов при температурах 900—1050 °C без доступа воздуха, в результате которого происходит дистилляция летучих компонентов и образование твердого углеводородного остатка, являющегося следствием поликонденсации и глубокого уплотнения высокомолекулярных со-

единений, их карбонизация и деоксидизация. Именно этим процессам обязано формирование исследованного нами фитофульгурита.

Мгновенный режим процесса коксования и столь же быстрое отделение летучих компонентов не допустило их миграцию из агрегатов, а обеспечило консервацию в многочисленных порах и полых сферических образованиях.

Присутствие в порах и кавернах фитофульгурита кристаллов и друз карбонатов и сульфатов свидетельствует о развитии кратковременной постимпактной стадии минералообразования, связанной с кристаллизацией минерального вещества из гидро-

термальных или газово-жидких флюидов. Как известно, постимпактная гидротермальная деятельность, связанная с отделением из застекловавшегося расплава флюидов характерна и для космоимпактитов.

Исследования проводились при поддержке гранта РФФИ 11-05-00620а, а также в рамках программы Президиума РАН 12-П-5-1011.

Литература

1. Богданов К. Ю. Молния: больше вопросов чем ответов // Наука и жизнь, № 2, 2007.
2. Чирвинский П. Н. Природные и искусственные фульгуриты // Природа. 1926. № 3—4. С. 26—48.

Спектроскопия примесных ионов железа в решетке пренита

В. П. Лютоев

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Пренит встречается в метаморфических породах пренит-пумпеллитовой фации, а также в виде продукта гидротермального и гипергенного разложения основных плагиоклазов эффузивных пород. Идеальная кристаллохимическая формула пренита соответствует гидроксилалюмосиликату кальция $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ ($Z = 2$). Ведущим мотивом структуры алюмосиликатов является сочленение двух тетраэдрических сеток — T1 (SiO_4) и T2 ($[\text{Si}, \text{Al}] \text{O}_4$). В зависимости от характера упорядочения ионов Si^{4+} и Al^{3+} в сетке T2 минерал описывается центросимметричной Pnma или нецентросимметричными пространственными группами Pma2 или P2/n. При упорядоченном распределении атомов кремния и алюминия по T₂-сетке возникают нецентросимметричные структуры с пространственными группами Pma2 или P2/n, разупорядочение формирует центросимметричную структуру Pnma, которая может быть и усредненной структурой сросшихся блоков с решетками Pma2 или P2/n [5, 8, 10, 11].

Формирование мотива структуры пренита в основном определяется кинетическими параметрами роста и зарядовым балансом на растущей поверхности [5]. Порошковые рентгенограммы не позволяют надежно различить названные варианты [4]. Дополнительные сведения о структуре разупорядоченных минералов могут дать методы спектроскопии, чувствительные в основном к локальному окружению ионов и их группировок.

С целью уточнения структурной характеристики минерала нами проведено сравнительное изучение кристаллохимических особенностей пренита из метаморфических пород Японии и гидротермально-гипергенно измененных базальтов Северного Тимана методами мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ИК-фурье-спектроскопии с привлечением данных электронной микроскопии и микрозонда, рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) и порошковой рентгеновской дифракции [1, 2].

Изученные образцы были представлены сферокристаллами пренита с окрасками от зеленой до желтоватой. Основная масса агрегата метаморфического пренита (Япония) сложена кристалликами с содержанием ионов железа 4–5 вес. % при соответствующем дефиците Al, — $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В отдельных зернах отмечен дефицит по Ca, а содержание железа не превышало 2 % — $(\text{Ca}, \text{Fe})_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$. Содержание изоморфных ионов железа в кристалликах северотиманского пренита находится на уровне 1–2 %. В низкожелезистых разностях эта примесь, видимо, замещает только алюминиевые пози-

ции — $\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_1[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$. В железистых разновидностях замечен дефицит как Al, так и Ca, ионы железа, вероятно, распределены по их позициям — $(\text{Ca}_{1.96}\text{Fe}_{0.04})_2(\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_1[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$. Рассчитанные параметры элементарных ячеек как в центросимметричной, так и в нецентросимметричной пространственных группах оказались близкими с приведенными в литературе. У маложелезистого пренита они заметно ниже, чем у железистых разностей, что подтверждает изоморфную природу примеси железа [2].

По литературным данным мессбауэровской спектроскопии примесь железа входит в решетку пренита в виде ионов Fe^{3+} в слабо искаженные октаэдрические позиции алюминия [4, 6]. Результаты исследований минерала методом ЭПР, показывают, что наряду с основной октаэдрической позицией ионов Fe^{3+} в решетке имеются две дополнительные с большей степенью искажения [9]. Тиманский пренит, по данным мессбауэровской спектроскопии, отличается наличием как пары неэквивалентных ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации, так и пары неэквивалентных Fe^{2+} -замещений [3].

Главной особенностью мессбауэровских спектров всех изученных образцов пренита является интенсивный дублет Fe^{3+} с квадрупольным расщеплением около 0.28 мм/с (рис. 1, 2). В соответствии с данными [3] в спектрах северотиманского пренита присутствовал также низкоинтенсивный дублет Fe^{2+} с большим квадрупольным расщеплением (2.65 мм/с), однако приведенные в названной работе параметры дублетов Fe^{2+} и Fe^{3+} отличаются от полученных нами. Основной дублет Fe^{3+} в спектрах всех образцов удовлетворительно описывается параметрами, предложенными в работах [4, 6], тем не менее, однокомпонентная модель явно недостаточна для детальной аппроксимации полученных мессбауэровских спектров даже в случае японского пренита без следов Fe^{2+} (рис. 1). Для описания спектрального контура в общем случае необходимо, по крайней мере, пять компонентов. Определенные фитингом параметры отдельных дублетов в экспериментальном спектре приведены в таблице.

Дублет с большим изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением типичен для ионов $\text{Fe}^{2+}_{\text{VII}}$, которые в случае пренита, вероятно, занимают позиции кальция. Он зарегистрирован только в тиманском прените. Заселение ионами железа Ca-позиций для такого пренита следует и из кристаллохимической интерпретации микрозондовых анализов. Параметры основного мессбауэровского дублета $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}(1)$ пренита соответствуют малоискаженной октаэдрической позиции в решетке Pnma в интерпретации [4].

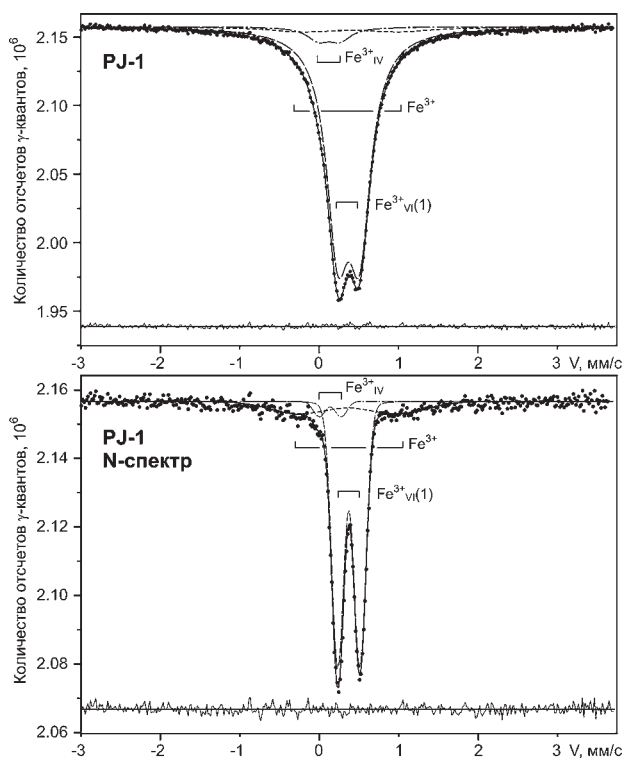


Рис. 1. Экспериментальный мёссбауэровский спектр ^{57}Fe , суженный N-спектр метаморфического прениита и результат их фитинга по трехкомпонентной модели

Второй уширенный дублет $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}(2)$ с большим квадрупольным расщеплением около 0.4 мм/с соотносится с ионами в искаженных октаэдрах, составляющих нецентросимметричные структуры Pma2 или P2/n. Он был обнаружен только в спектрах тиманских прениитов. Различный характер распределения ионов Fe^{3+} в прениите разного происхождения нами был установлен и с помощью методом ЭПР [2]. Третий мёссбауэровский дублет $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ выявляется во всех образцах и характеризуется малыми изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением, на этом основании он может быть отнесен к тетраэдрической позиции T2. В спектрах всех образцов выделен также малоинтенсивный компонент со средним значением квадрупольного расщепления и высокой шириной линии. Возможной моделью изоморфизма железа, ответственного за этот компонент, может быть сближенная обменная пара $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Таким образом, в структуре тиманского прениита установлен полицентровой тип изоморфизма железа. Наряду с основной октапозицией трехвалентных ионов железа, единственной в случае метаморфического прениита, в тиманском прениите примерно четверть ионов Fe^{3+} локализована в октаэдрических позициях другого типа, характеризующихся, большим искажением. В спектрах ЭПР сигналы Fe^{3+} типичны для октаэдрических комплексов с высокой степенью ромбического искажения, что не согласуется с отнесением основного мёссбауэровского дублета к высокосимметричной октапозиции, ожидаемой в предположении центросимметричной структуры Pnma. Спектры ИКС в области валентных колеба-

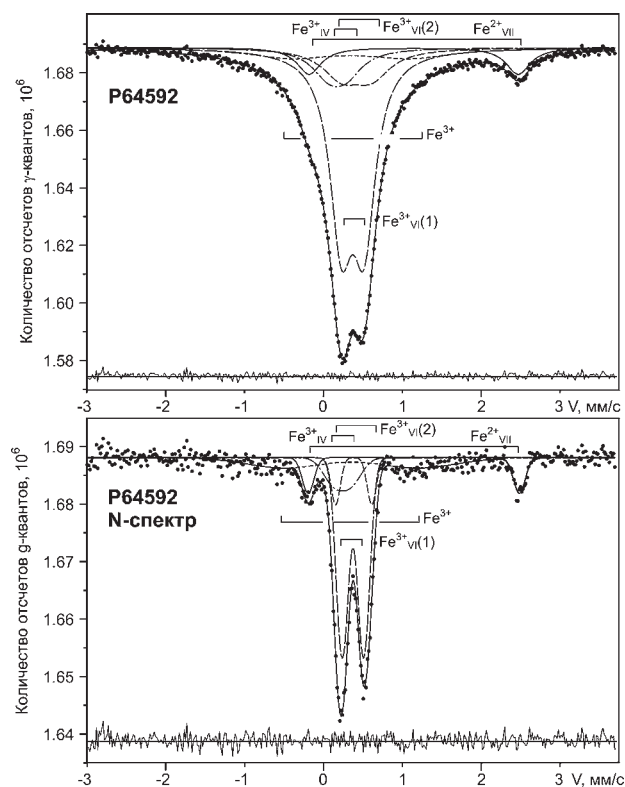


Рис. 2. Экспериментальный мёссбауэровский спектр ^{57}Fe , суженный N-спектр северотиманского прениита и результат их фитинга по пятикомпонентной модели

ний гидроксила для тиманского и метаморфического прениита подобны и указывают на наличие в обеих разновидностях минерала разных структурных мотивов с варьируемым от образца к образцу вкладом.

В тиманском прениите по данным ЯГР от 10 до 20 % железа локализовано в тетраэдрической позиции, в метаморфическом прениите эта позиция обнаружена на уровне 5 % вклада. Размеры тетраэдров T2 структуры Pnma малы для заполнения их ионами Fe^{3+} [4]. В нецентросимметричных решетках они больше, поэтому наличие высокой доли изоморфизма железа в данной координации свидетельствует о большом вкладе этих решеток в кристаллическое строение минерала. Центросимметричность решетки прениита по данным порошковой рентгеновской дифракции, вероятно, все же следует рассматривать как эффективную в результате смещения двух разных нецентросимметричных фрагментов с размерами масштаба элементарных ячеек. В минерале, по-видимому, возможно присутствие монофазных протяженных областей, которые в виде дополнительных сигналов проявляется в мёссбауэровских спектрах, в спектрах ЭПР и ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп.

Известно [12], что разупорядоченное распределение алюмосиликатных катионов, например в структуре полевых шпатов, присуще высокотемпературным образованиям, к которым можно отнести и метаморфический прениит. Появление участков упорядочения можно рассматривать как результат постростового распада структуры на отдельные упо-

Параметры мёссбауэровских спектров ионов железа в прените

Образцы пренита	Параметры дублетов	О $\text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$		T2 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{AlO}_4]$	HP7, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{CaO}_5(\text{OH})_2]$	Фазовая примесь? Fe^{2+} - Fe^{3+} ?	χ^2
		$\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}(1)$	$\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}(2)$	$\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$	$\text{Fe}^{2+}_{\text{VII}}$		
Обр. PJ-1 , Япония	IS (мм/с)	0.373(2)	—	0.13(3)	—	0.40(5)	0.65
	QS (мм/с)	0.277(4)		0.27(5)		1.23(20)	
	Γ (мм/с)	0.342(7)		0.34(7)		1.0(2)	
	A, %	88.50		5.65		5.85	
Обр. P64592 , Северный Тиман	IS(мм/с)	0.372(2)	0.42(4)	0.17(3)	1.145(8)	0.34(4)	0.62
	QS(мм/с)	0.290(3)	0.38(2)	0.23(4)	2.65(2)	1.5(1)	
	Γ (мм/с)	0.349(7)	0.59(5)	0.50(11)	0.37(3)	1.3(2)	
	A, %	55.63	14.04	10.67	8.95	10.70	
Обр. P64593 , Северный Тиман	IS(мм/с)	0.377(3)	0.39(2)	0.2(1)	1.15(2)	0.36(8)	0.54
	QS(мм/с)	0.286(4)	0.45(4)	0.21(3)	2.65(4)	1.9(2)	
	Γ (мм/с)	0.335(8)	0.7(3)	0.6(2)	0.33(6)	2.0(2)	
	A, %	45.60	16.98	17.66	3.66	16.09	

Примечание. Изомерный сдвиг (IS) относительно α -Fe. QS — квадрупольное расщепление, Γ — полуширина компонентов (лоренцева форма) дублетов, в скобках приведена погрешность определения.

рядоченные прораствания. Исключительно трехвалентная форма ионов железа в минералах пренит-пумпеллитового ряда хорошо согласуется с сильно окислительной обстановкой минерализации, характерной для условий низкоградного метаморфизма [7]. Обогащенность северотиманского пренита двухвалентными ионами железа в позициях кальция указывает на другой генезис данной разновидности минерала. По данным [3], северотиманский пренит формировался в гидротермальных условиях. Очевидно также его гипергенная проработка, на что указывает наличие в спектрах ЭПР сигналов от иона ванадила, характерного для низкотемпературных гипергенных алюмосиликатов и фосфатных минералов. Возможно, северотиманский пренит, первично метаморфический, был гидротермально переотложен и в дальнейшем подвергался гипергенным преобразованиям. В результате произошел распад первично однородной псевдосимметричной структуры на ряд тонкосросшихся полиморфов и привнос в структуру из растворов двухвалентного железа.

Литература

1. Лютов В. П., Лысюк А. Ю., Суевин В. П., Остащенко Б. А. Изоморфизм железа в структуре пренита по данным мёссбауэровской спектроскопии // Вестник, 2007, № 11. С. 8—11.
2. Лютов В. П., Лысюк А. Ю. Особенности кристаллической структура пренита по данным ЯГР, ЭПР спектроскопии примесных ионов железа и ИК-поглощения ОН-групп // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль

минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 209—234.

3. Назарова Г. С., Остащенко Б. А., Митрофанов В. Я., Шилова О. Ю., Зарипова Л. Д. Природа окраски пренита // Журнал прикладной спектроскопии, 1990. Т. 53. С. 305—310.
4. Akasaka M., Hashimoto H., Mokino K., Hono R. ^{57}Fe Mossbauer and X-ray Rietveld studies of ferrian prehnite from Kouragahana, Shinane Peninsula, Japan // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2003. V. 98. P. 31—40.
5. Akizuki M. Al, Si order and the internal texture of prehnite // The Canadian Mineralogist. 1987. V. 25. P. 707—716.
6. Artioli G., Dapiaggi M. The crystal chemistry of julgoldite-Fe from Bombay, India, studied using synchrotron X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy // American Mineralogist, 2003. V. 88. P. 1084—1090.
7. Artioli G., Quartieri S., Deriu A. Spectroscopic data on coexisting prehnite-pumpellyite and epidote-pumpellyite // The Canadian Mineralogist. 1995. V.33. P. 67—75.
8. Bauer W. H., Joswig W., Kassner D. Prehnite: Structural similarity of the monoclinic and orthorhombic polymorphs and their Si/Al ordering // Journal of Solid State Chemistry. 1990. V. 86. P. 330—333.
9. Pan Yu., Mao M., Lin J. Single-crystal EPR study of Fe^{3+} and VO^{2+} in prehnite from the Jeffrey Mine, Asbestos, Quebec // The Canadian Mineralogist, 2009, V. 47. P. 933—945.
10. Papike J. J., Zoltai T. Ordering of tetrahedral aluminum in prehnite, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ // American Mineralogist. 1967. V. 52. P. 974—984.
11. Preisinger A. Prehnitein neuer Schichtsilikattyp // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1965. Bd. 10. S. 491—504.
12. Smith J. V. Feldspar minerals. Berlin etc.: Springer, 1974. V. 1. 627 p. V. 2. 690 p.

Фотогенерация парамагнитных центров в ультрадисперсном оксиде магния

В. П. Лютоев¹, О. С. Головатая²

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Сыктывкарский ГУ, Сыктывкар

Ультрадисперсный оксид магния был использован нами для сорбции и диагностики методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наноразмерных аэрозолей в приземном слое атмосферы [5]. После длительной выдержки порошков на солнечном свете с регулируемой вентиляцией воздушного потока наряду с появлением в спектрах ЭПР сигналов осажденных примесных фаз были отмечены изменения интенсивностей линий изоморфных примесных ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} в решетке вещества. Оксид магния и его природный аналог — периклаз относятся к диэлектрикам с краем собственного поглощения в области вакуумного ультрафиолета с $\lambda < 180$ нм, поэтому они не должны реагировать на солнечное излучение (излучение с длинами волн короче 300 нм поглощается в верхних слоях атмосферы). Поглощение света в области мягкого ультрафиолета может происходить на поверхностных и примесных центрах ультрадисперсного оксида магния [1]. Целью данной работы явилось изучение влияния солнечного и искусственного оптического излучения на парамагнитные центры ультрадисперсных порошков оксида магния, процессов фото- и термоактивированной перезарядки примесных ионов переходных ионов.

В качестве объекта исследований выбран порошок MgO марки ЧДА. Фазовая диагностика вещества производилась на оборудовании ИГ Коми НЦ УрО РАН методами рентгеновской дифракции, ИК- и рамановской спектроскопии, термического анализа. Спектры ЭПР были получены на радиоспектрометре X-диапазона RadioPAN SE/X—2547 при комнатной температуре препаратов. В исходном состоянии порошок кроме кристаллической фазы MgO содержал ее аморфный компонент, кристаллический гидромагnezит и незначительную примесь карбоната кальция (вес. %): MgO — 25, $(Ca_{0.45}Mg_{4.55})(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ — 75 [2, 3]. После прокали порошка при 1000 °С оставалась только оксидная фаза с размером зерен не более 100 нм.

В спектре ЭПР исходного порошка, не подвергнувшегося засветке, присутствовали малоинтенсивные линии от ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в ненарушенных кубических Mg-позициях решетки оксида (рис. 1). Секстет линий ЭПР от ионов Mn^{2+} , обычный для этого соединения, не наблюдался. Линии ЭПР от парамагнитных ионов в гидромагnezитовой фазе не обнаружены. В спектрах ЭПР прокаленных препаратов линии Mn^{2+} также отсутствовали, а линии Cr^{3+} и Fe^{3+} имели высокую интенсивность (рис. 2, а). Концентрация ионов Cr^{3+} в исходном порошке составила

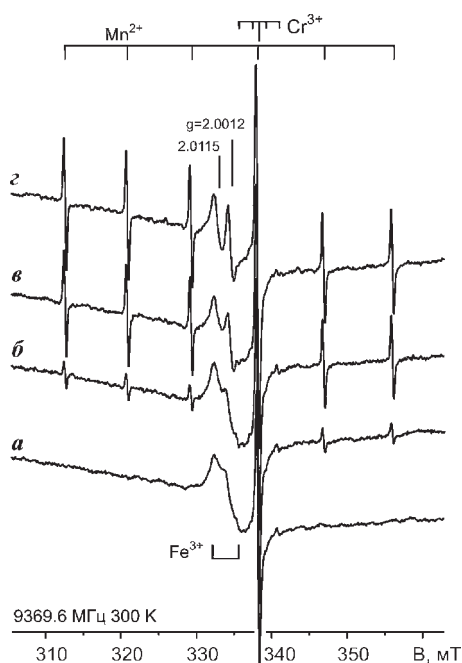


Рис. 1. Спектры ЭПР порошка MgO в закрытой кварцевой ампуле: а — неэкспонированный препарат; б и в — 1- и 12-дневная солнечная экспозиция; г — последующая 4-х часовая экспозиция под сфокусированным излучением ксеноновой лампы ДКсШ-150 с водяным фильтром (7 см)

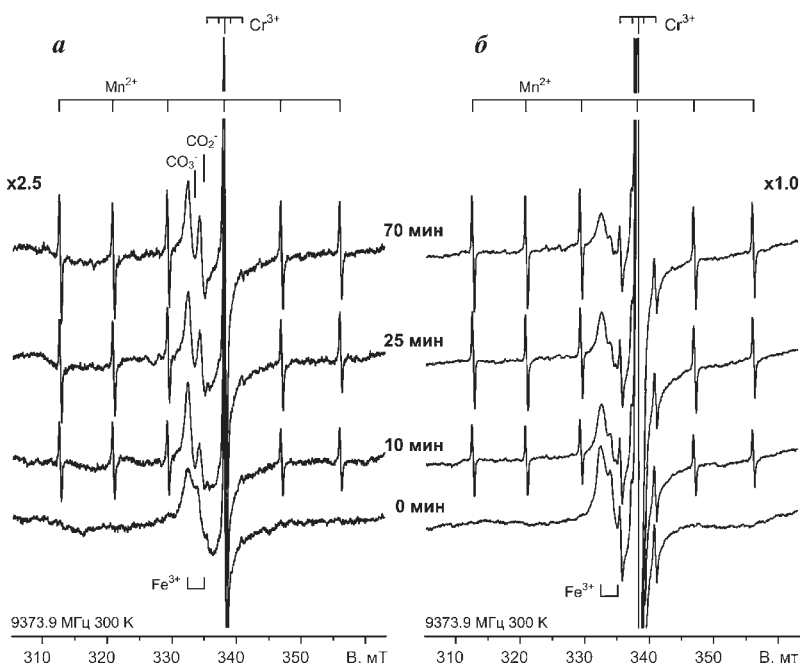


Рис. 2. Влияние на спектры ЭПР экспозиции под ксеноновой лампой исходного гидрокарбонатизированного (а) и прокаленного при 1000 °С в течение 4 ч (б) порошка оксида магния. Спектры нормированы на одинаковый вес пробы до ее прокали

2.7 ppm, а после отжига при 450 °С — 7 ppm. Количественно этот прирост соответствует термическому формированию новой фазы оксида при разложении гидромагнезита. После отжига порошка при 1000 °С концентрация Cr^{3+} повышается до 60 ppm, вероятно, за счет перехода $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ или внедрения хрома в решетку. Аналогичным образом ведут себя ионы железа.

После экспозиции порошка на солнечном свете или под излучением ксеноновой лампы (рис. 1, б—г; рис. 2, а) в спектрах ЭПР появлялся секстет, связанный с ионами Mn^{2+} в неискаженных кубических анионных позициях оксида магния. Насыщение интенсивности спектра ЭПР ионов Mn^{2+} наступало уже после 20—30 мин облучения сфокусированным пучком света ДКсШ-150 или в течение нескольких суток солнечной радиацией (рис. 1, в, г). При этом интенсивность сигнала Fe^{3+} заметно снижалась, а на его фоне появлялись две линии с $g = 2.0115$ и 2.0012 , обусловленные фотоиндуцированными электронно-дырочными центрами CO_3^- и CO_2^- на карбонатных группировках гидромагнезита. При засветке прокаленного порошка оксида магния вместо них

вакууме, также как и отжиг на воздухе, восстанавливает фотодеградированный сигнал Fe^{3+} . Возможно, аналогичные процессы восстановления-окисления происходят и с примесными ионами хрома, но зарегистрировать небольшие фотоиндуцированные изменения в интенсивности линии ЭПР Cr^{3+} вследствие их высокой концентрации этой примеси.

Формально, наблюдаемые в экспериментах на порошках оксида магния в воздушной среде валентные переходы примесных ионов могут быть обобщены схемой, представленной в таблице. В исходном порошке марганец находится в трехвалентной форме, а значительная часть ионов хрома и железа в двухвалентном состоянии. Под действием ближнего УФ-излучения примесные трехвалентные ионы конвертируются в двухвалентную форму, при отжиге они обратно окисляются. Методом ЭПР регистрируются трехвалентные формы ионов железа и хрома, но только двухвалентная форма марганца. Соответственно, в спектрах ЭПР наблюдается противоположно направленные изменения интенсивностей линий трех- и двухвалентных парамагнитных ионов при отжиге и засветке.

Влияние отжига и УФ-облучения на валентное состояние примесных ионов в оксиде магния

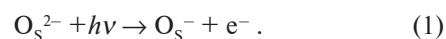
Отжиг, облучение и фазовый состав	Валентное состояние примесных ионов					
	В атмосфере			В вакууме		
Исходный, $\text{MgO} + (\text{Ca}_{0.45}\text{Mg}_{4.55})[\text{CO}_3]_4[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	Mn^{3+}	—	—	—
450–1000 °С, MgO	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}
УФ, MgO	Cr^{3+}	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	Mn^{2+}
450 °С, MgO	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}
УФ, MgO	Cr^{3+}	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}

Примечание. **Жирным шрифтом** выделены детектируемые методом ЭПР состояния ионов

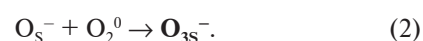
формируются короткоживущие поверхностные озонидный O_3^- и супероксидный O_2^- -ион-радикалы, обуславливающие в спектрах ЭПР сложную линию с $g_1 = 2.0127$, $g_2 = 2.0096$, $g_3 = 2.0028$ [2]. Концентрация фотогенерированных ионов Mn^{2+} , достигаемая в процессе засветки прокаленных порошков, в 2.5—3 раза выше. Облучение светом и в этом случае снижает интенсивность линии ЭПР Fe^{3+} . Установлено, что изменение интенсивности линий ЭПР данных примесных ионов вызывает ультрафиолетовый (УФ) компонент излучения. Эффект начинает проявляться с области ближнего УФ на длинах волн меньших 350 нм и быстро возрастает к 300 нм.

Фотоиндуцированные изменения в спектрах ЭПР в порошке оксида магния носят частично обратимый характер. Кратковременный (20 мин) отжиг в открытых пробирках при температуре выше 450 °С восстанавливает первоначальную интенсивность линии ионов Fe^{3+} и сильно понижает амплитуду линий секстета Mn^{2+} . Однако, фотонаведенное двухвалентное состояние марганца в вакуумированном препарате оксида воздуха остается стабильным без доступа при более высоких температурах. Отжиг в

Фотовосстановление трехвалентных примесей $\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$), вероятно, активируется перераспределением носителей заряда на поверхности оксида под действием ближнего УФ-излучения. Известно, что эффективным источником носителей заряда и адсорбирования молекулярных газов на поверхность зерен оксида магния является низкокоординированный вершинный ион O_s^{2-} (индекс S маркирует поверхностные атомы) [6]. Под действием ионизирующего излучения формируется поверхностный O_s^- -центр:



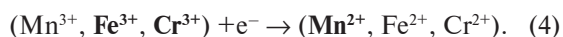
Сигналы ЭПР реакционно-активного поверхностного центра O_s^- в спектре ЭПР при этом не возникают, что связано с дальнейшей релаксацией приповерхностных связей. При наличии атмосферы O_s^- вступает во взаимодействие с молекулярными и ионизированными УФ-излучением газами, одним из результатов которого является появление метастабильных озонидных ион-радикалов, регистрируемых ЭПР:



Высвобожденный в процессе (1) электрон, согласно [6], мигрируя к поверхностному иону магния формирует центр сорбции молекулярного кислорода в виде метастабильного супероксидного ион-радикала O_{2s}^- , который также проявляется в спектре ЭПР облученного на воздухе оксида:



При диффузии высвобожденного электрона вглубь зерна он может захватываться трехвалентными примесными ионами Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Это приведет к их переходу в двухвалентное состояние, увеличению и снижению интенсивности линий ЭПР Mn^{2+} и Fe^{3+} соответственно:



Низкая термическая стабильность фотоиндуцированных в присутствии атмосферы ионов Mn^{2+} связана с релаксацией поверхностных фотоиндуцированных центров за счет сорбции нейтральных и ионизированных УФ-излучением молекул газов. При температурах выше 450 °С вероятно происходит их десорбция и восстановление первоначального распределения зарядов:



Модель (1–5) достаточно полно описывает наблюдаемые методом ЭПР фото- и термореакции в системе регистрируемых парамагнитных центров (выделены жирным шрифтом).

Фотостимулированный переход $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ может быть положен в основу интегрирующего датчика естественных и техногенных потоков УФ-излучения с ЭПР-регистрацией эффекта. Такой датчик нами был использован для оценки степени загрязненности снега вблизи техногенных объектов [4]. В

некоторых задачах по изучению минерального вещества остро стоит вопрос анализа «спектроскопически» малых концентраций примесных ионов марганца в трехвалентном состоянии. В ряде случаев эта малая примесь обуславливает розовую окраску минерала. Возможность быстрой перезарядки примесных ионов марганца под действием ультрафиолета на диспергированную матрицу может быть положена в основу методики перевода трехвалентного марганца в регистрируемое методом ЭПР двухвалентное состояние.

Работы выполнялись при финансовой поддержке междисциплинарным проектом УрО РАН №12-М-235-206.

Литература

1. Авдеев В. И., Жидомиров Г. М. Электронная структура и оптические свойства поверхностных F-центров оксида MgO. Теоретический анализ методом DFT // Журнал структурной химии, 2003. Т. 44, № 6. С. 995–1004.2. Аэрозоли Сибири / Андреева И. С. и др.; отв. ред. К. П. Куценогий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 548 с.
2. Лютоев В. П. Фотоиндуцированная перезарядка примесных ионов в ультрадисперсном оксиде магния // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2012. Вып. 1(9). С. 65–72.
3. Лютоев В. П., Головатая О. С. Фоточувствительность ионов Mn^{3+}/Mn^{2+} в ультрадисперсном оксиде магния // Минералогия техногенеза—2011. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 117–132.
4. Лютоев В. П., Тентюков М. П. Оценка прозрачности снега с помощью фоточувствительного датчика на основе Mn^{3+}/Mn^{2+} в MgO // Минералогия техногенеза—2011. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 133–137.
5. Тентюков М. П., Лютоев В. П. ЭПР-спектроскопия сухих аэрозолей // Оптика атмосферы и океана, 2008. Т. 21, № 9. С. 789–792.
6. Chiesa M., Paganini M. C., Giamello E. EPR of Charge Carriers Stabilized at the Surface of Metal Oxides // Applied Magnetic Resonance, 2010, V. 37. P. 605–618.

Техногенное минералообразование в теле плотины под влиянием микробиологических процессов

Н. Г. Максимович¹, С. А. Губин¹, В. Т. Хмурчик¹, А. Д. Деменев¹, П. В. Иванов²

¹Естественнонаучный институт ПГНИУ, Пермь; *nmax54@gmail.com*

²МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; *PVIvanov@yandex.ru*

В 2010—2011 гг. на одной из плотин Волжско-Камского каскада проводились исследования суффозионных процессов. Изучение изливов и донных песчано-глинистых отложений дренажных колодцев, разгружающих аллювиальный водоносный горизонт, химический анализ фильтрующихся через плотину вод, анализ состава газа почвенного воздуха и воздуха дренажной системы показали, что в теле и основании плотины достаточно активно протекают микробиологические процессы, основанные на использовании водорастворенного органического вещества фильтрующихся вод. Так как бактериальная жизнедеятельность может приводить к изменению условий окружающей среды — водородного показателя, окислительно-восстановительного потенциала — и влиять на химический состав вод и горных пород [1], было уделено внимание минеральному составу отложений дренажных колодцев и взвешенных частиц, процессам вторичного минералообразования.

Объектом исследования служили отложения дренажного колодца, в котором наблюдалось периодическое выделение газа, содержащего сероводород, и материал из шурфа глубиной 1 м, пройденного в теле плотины. Для изучения образца производили рассев на ситах на гранулометрические классы: +1.0; 1.0—0.5; 0.5—0.25; 0.25—0.1 и менее 0.1 мм с последующим взвешиванием. Затем выполнялся полный минералогический анализ класса 1.0—0.5 мм с выделением монофракций минералов. Зерна кальцита подвергались рентгеноструктурному анализу для определения фазового состава, для чего они истирались в агатовой ступке. Дифрактометрические исследования производили на приборе D2 PHASER (Bruker, США). Остальные размерные классы подвергались оценочному просмотру под бинокулярным микроскопом.

Отложения дренажного колодца представляли собой песок мелко-среднезернистый светло-серого цвета с крупными, более 1 мм выделениями гидроокислов железа. Гранулометрическим анализом было установлено преобладание песка среднезернистого размерного класса.

Рассев на ситах привел к выделению монофракции гидроокислов железа в классе частиц более 1.0 мм. При уменьшении размера частиц наблюдалось сокращение количества таких зерен в классе 0.5—0.25 мм оно составляло 1—3 %. Среднезернистая часть отложений была представлена в основном кварцевыми минералами: горным хрусталем, халцедоном, жильным кварцем, яшмой, обломками кварцитов, кремнем. Все частицы были сильно окатаны.

Крупнопесчаная часть отложений (класс 1.0—0.5 мм) была представлена кальцитом (21.51 %), гидрогетитом (20.41 %), кварцевыми минералами (19.62 %), гетитом (18.21 %), аморфными гидроокислами железа (18.05 %), железисто-кварцевыми агрегатами (1.57 %), пиритом (0.63 %).

Кальцит представлял собой агрегаты (друзы) разноориентированных кристаллов размером до 0,4 мм с идиоморфными гранями и часто отчетливо проявленной спайностью на их поверхности (рис. 1). Цвет агрегатов темно-серый в центральной части до светло-серого на краях (рис. 2). Часто встречались бесцветные прозрачные кристаллы (рис. 3). Нередко пространство между индивидами в агрегате было заполнено гидроокислами железа, которые также наблюдались в виде примазок на поверхности кальцита и служили подложкой для кристаллов (рис. 4). Иногда наблюдались срастания зерен кальцита и пирита (рис. 5). Следы переноса на поверхности зерен отсутствовали. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал наличие кварца в составе друз.



Рис. 1. Зерна кальцита с идиоморфными гранями и ступенчатой поверхностью спайности

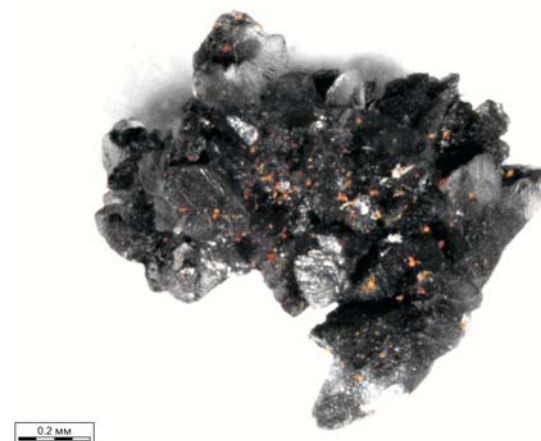


Рис. 2. Затемненный в центре и прозрачный в краях агрегат кристаллов кальцита



Рис. 3. Агрегат прозрачных зерен кальцита



Рис. 4. Агрегат кристаллов кальцита с налетом гидроокислов на поверхности



Рис. 5. Срастание зерен кальцита и пирита

Кварц, возможно, был захвачен кальцитом в процессе роста или являлся центром роста карбонатных кристаллов. Содержание кварца в друзах — 6.16 %, кальцита — 93.84 %. Аморфные гидроокислы железа представляли собой комковатые зерна рыжего, бурого и желто-бурого цвета, сильно пористые, рыхлые, обладающие низкой прочностью. Железо-кварцевые агрегаты представляли собой зерна горного хрусталя, халцедона, жильного кварца размером до 0.25 мм сцементированные гетит-гидрогетитовым

веществом. Гетит был представлен таблитчатыми или почковидными зернами, часто с металлическим блеском. На поверхности зерен были развиты пленки и налеты гидрогетита. Пирит-кварцевые агрегаты были представлены обломками кварцевых минералов, скрепленными новообразованным пиритом в одном общем центре. Кварцевые минералы были сильно окатаны, среди них встречались горный хрусталь, дымчатый кварц, жильный кварц, халцедон.

Таким образом, в песчаных отложениях дренажного колодца наблюдается преобладание минералов аутигенного комплекса (кальцит, аморфные гидроокислы железа, гетит, гидрогетит и пирит) над аллотигенным комплексом (кварцевые минералы).

Отложения, отобранные из шурфа, представляли собой песок мелко- и среднезернистый светлосерого цвета с буроватым оттенком. В результате гранулометрических анализов установлено повышенное, в сравнении с пробой отложений из дренажного колодца, содержание гравийной и алевритовой частей. Гравийная часть была представлена в основном обломками устойчивых минералов.

Крупнопесчаная часть отложений (класс 1.0—0.5 мм) была представлена кварцевыми минералами (62.85 %), обломками песчаника (32.86 %), аморфными гидроокислами железа (2.86 %), обломками пород (1.43 %). Гидроокислы железа были представлены агрегатами округлой формы бурого цвета. Песчаник был сложен кварцевыми минералами размером до 0.4 мм, заполнитель алевритовый с карбонатным цементом. Обломки пород были представлены сланцами и кварцитами.

Таким образом, при сравнительном анализе двух проб было установлено их резкое отличие по минеральному составу. Главным образом это касалось размерного класса 1.0—0.5 мм. Разница заключалась в количественном содержании минералов аутигенного комплекса: в отложениях дренажного колодца отношение аутигенных минералов к аллотигенным составляет 4.10, в отложениях шурфа — 0.57. Таким образом, минеральный состав отложений дренажного колодца определяется процессами происходящими, во-первых, непосредственно в песчано-илистых образованиях колодца и, во-вторых, в воде, *заполняющей дренажную систему*. Также обращает на себя внимание нахождение в отложениях дренажного колодца пирита, образующего сростки с кальцитом. Совместная кристаллизация этих минералов свидетельствует о протекании анаэробных бактериальных процессов, идущих с разложением органического вещества. Эти процессы могут отрицательно повлиять на физико-механические свойства грунтов, слагающих плотину.

Литература

1. Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М.: Наука, 1962. 239 с.

Этапы и пути мантийного алмазообразования в истории земли

Б. А. Мальков

Коми государственный пединститут, Сыктывкар; *malkov36@mail.ru*

Алмаз — самый удивительный по своей информативности минерал среди множества других глубинных минералов, которые выносятся на земную поверхность кимберлитовыми и лампроитовыми магмами. Сегодня мы знаем, по Sm—Nd изотопным датировкам сингенетических включений пиропов в кристаллах алмаза из кимберлитов ЮАР, что древнейшие из них, принадлежащие к перидотитовому парагенезису, имеют архейский возраст порядка 3.2—3.4 млрд лет [25, 27, 7]. Модельный возраст алмазов из лампроитовых трубок Арканзаса, по данным Ag—Ag метода, составляет 3.1 млрд лет [24, 7]. Есть серьёзные основания полагать, что сама алмазоносная мантия является продуктом ранней дифференциации Земли [5]. Об этом говорит возраст древнейших эклогитов из трубки «Робертс Виктор» в ЮАР, составляющий, по данным Rb—Sr и Sm—Nd методов, — 4.2 млрд лет [23, 7].

Вокруг сингенетических включений минералов в алмазах наблюдаются ореолы остаточных напряжений и системы радиальных трещин, возникающие при декомпрессии, сопровождающей вынос алмазов кимберлитовыми магмами на поверхность из мантийных глубин [3]. Величина этих остаточных напряжений при комнатной температуре у разных минералов—узников различна и может быть использована для определения РТ—параметров мантийного алмазообразования. Расчёты показывают, что для достижения эпитаксиального соответствия решёток минералов—узников и алмаза-хозяина при комнатной температуре необходимы внешние давления порядка 40—60 кбар [7; 9].

Эпитаксические сростания алмаза с его минералами—узниками (пиропом, оливином, хромитом, энстатитом, рутилом) позволили нам в 70-е гг. определить величину остаточных напряжений и, исходя из этого, рассчитать кристаллофизическими методами РТ—параметры их глубинного образования [4]. Расчётные давления, при которых возникают эпитаксические сростания алмаза с форстеритом и пиропом при 1500 °С имеют диапазон 70—90 кбар и адекватны глубинам 220—280 км [7]. Спустя 16 лет, к таким же выводам пришли другие исследователи, изучая напряжения вокруг включений твёрдой углекислоты в безазотных алмазах ювелирного качества [29]. Эти включения находились в алмазе—хозяине при комнатной температуре под давлением в 5 ГПа. Именно такому давлению соответствовало барическое смещение полос поглощения в ИК—спектрах твёрдой углекислоты [29]. Начальное давление в момент образования самого алмаза на глубине было оценено по уравнению состояния твёрдого CO₂ в диапазоне 7—8.5 ГПа, что адекватно глубине обра-

зования алмаза или уровню его последней рекристаллизации порядка 220—270 км [29, 10]. Вхождение в пиропы, сингенетичные алмазу, до 50 % кноррингитового компонента отвечает давлениям, адекватным глубинам порядка 250 км [7]. И, наконец, пластические деформации, распространённые в алмазах, возможны лишь при 60—70 кбар и температуре выше 1200 °С [2].

Кристаллы алмаза в литосферной мантии растут подобно идиобластам других минералов в метаморфических породах. Субстратом для растущих алмазов могут быть различные породы, чаще всего это пироповые перидотиты, эклогиты и гроспидиты. Об этом говорят уникальные ксенолиты алмазоносных пород (перидотитов, эклогитов и гроспидитов) в кимберлитах. Об этом же свидетельствуют и включения в алмазах минералов—узников, относящихся к этим же трём основным алмазоносным парагенезисам. Соотношение алмазов различных парагенезисов в кимберлитах разных провинций и даже в соседних трубках одного кимберлитового поля широко варьирует. В некоторых кимберлитовых провинциях или в алмазоносных россыпях доминируют или преобладают алмазы какого-то одного парагенезиса. Это зависит от соотношения различных по возрасту и составу алмазоносных пород, составляющих литосферную мантию центральных или периферийных областей кратонов. Возраст алмазов перидотитового парагенезиса всегда значительно превосходит возраст алмазов эклогитового парагенезиса даже в пределах одной кимберлитовой трубки. Как правило, отличен возраст алмазов эклогитового парагенезиса в кимберлитовых трубках разных провинций [25—27].

Локальным Sm—Nd методом успешно был определён изотопный возраст гранатов—узников ультраосновного парагенезиса в южноафриканских алмазах из трубок «Финш» и «Кимберли». Он оказался равным 3.2—3.4 млрд лет [25, 7]. Возраст алмазов эклогитового парагенезиса из трубки «Премьер», в ЮАР, по Pb—Pb изохроне, близок 1200 млн лет, а по Sm—Nd изохроне — 1150 млн лет. Возраст алмазов того же парагенезиса из лампроитовой трубки «Аргайл» в Австралии, определённый по Sm—Nd изохроне, — 1580 млн лет [25, 7]. Возраст метаморфизма апобазитовых коровых эклогитов Кокчетавского массива, определённый U—Pb методом по циркону, равен 530±7 млн лет [20]. В ЯАП пока сделаны только первые Pb—Pb изохронные определения возраста алмазоносных эклогитов из трубки «Удачной». Их возраст оказался равным 2.57 млрд лет [28]. Возраст одного эклогита из трубки «Обнажённой», определённый Sm—Nd методом, равен 1699±35 млн лет [30]. Эти примеры показывают необходимость параллель-

ных определений изотопного возраста алмазов из кимберлитов и из россыпей с неясными первоисточниками: например, Эбеляхских россыпей северо-востока Сибирской платформы, или россыпей Урала и Тимана. Только такие датировки могут указать, в каком по возрасту кратоне или коллизионном поясе находились трубки—доноры, доставившие алмазы эклогитового или ультраосновного парагенезиса на поверхность. Не менее важен изотопный возраст «кимберлитовых» цирконов из алмазоносных россыпей, который может подсказать возраст ещё не найденных в провинции алмазоносных кимберлитовых трубок.

Зональное строение кристаллов алмаза демонстрирует отчётливую смену периодов их роста и растворения. Кривогранные алмазы в коренных месторождениях и в россыпях — представляют конечные или промежуточные формы эндогенного растворения кристаллов. На кривогранных поверхностях алмазов мы нередко наблюдаем отчётливые акцессории их регенерации. Хорошо известны примеры, когда внутри кривогранных уральских алмазов — додекаэдров — находятся включения расколотых надвое аналогичных по форме кривогранных микрорасколов, которые в процессе регенерации оказались узниками более крупных алмазов [6].

Особую разновидность кристаллов алмаза представляют так называемые кристаллы в оболочках — coated diamonds. Такие кристаллы широко распространены в кимберлитовых месторождениях и иногда количественно преобладают над всеми другими разновидностями. Характерной особенностью кристаллов с оболочками является их чётко выраженное зональное строение. Строение и свойства кристаллов во внутренних и внешних зонах резко различные. Внешняя оболочка, имеющая волокнистое строение, нарастает на обычные прозрачные октаэдрические кристаллы (иногда на кубические) кристаллы с плоскозональным внутренним строением. Из-за обилия микровключений оболочки становятся мутными, полупрозрачными и непрозрачными. Оболочки характеризуются повышенным содержанием (10^{17} ат/см³ и более) примесных азотных N-центров, вызывающих жёлтую или зелёную их окраску. В то же время пластинчатые сегрегации азота в оболочках отсутствуют. Повышенный захват примесей в оболочках является закономерным следствием фибриллярного роста кристаллов [1]. При концентрационном переохлаждении расплава—раствора плоские грани октаэдра теряют морфологическую устойчивость и обычный их рост трансформируется в аномальный, ячеистый (многоглавый). Углубления между ячейками являются местами преимущественного накопления и захвата примесей различной природы.

Анализ всех известных фактов свидетельствует, что образование оболочек происходило до попадания алмазов в кимберлитовую магму, которая, на-

против, их растворяла (окисляла), и предшествовало образованию «протомагматических» сколов и этапу пластической деформации кристаллов алмаза. Вместе с тем, обрастание оболочками кристаллов алмаза с характерной внешней (ложной) симметрией свидетельствует об их кристаллизации уже в консолидированных алмазоносных породах. Присутствие в оболочках дисперсного примесного азота говорит об их относительной молодости по отношению к внутренним частям алмаза и сравнительно кратковременном их пребывании (резиденции) в литосфере. Это подтверждается уникальными измерениями абсолютного возраста включений циркона, присутствующих в оболочках. Так, возраст цирконов—узников в оболочках заирских алмазов из кимберлитов мелового возраста равен 600 млн лет и отвечает глобальной эпохе катангинского тектогенеза [7]. Присутствие оболочек разной толщины на кристаллах алмаза в мантийных ксенолитах или их отсутствие говорит о варьирующем притоке восстановленных углеводородных флюидов с относительно утяжелённым по отношению к внутренним частям кристаллов изотопным составом углерода. В итоге мы приходим к выводу, что широко распространённые на кристаллах алмаза оболочки с ячеистым строением имеют, по сути, метаморфогенное происхождение. Они обрастают плоскогранные кристаллы, являющиеся продуктами более ранней кристаллизации в эклогитовых и перидотитовых субстратах [7].

В последние годы особый научный интерес вызывают алмазы V разновидности, по классификации Орлова, присутствующие в изобилии в уникальных по масштабам Эбеляхских россыпях неоген-антропогенного возраста на северо-востоке Сибирской платформы. Они представлены тёмными округлыми комбинационными кристаллами переходной между октаэдром и ромбододекаэдром формы, цвет которых определяется большим количеством включений графита. Такие алмазы образовались, вероятно, в условиях близких к условиям равновесия графит — алмаз. Для них характерна эклогитовая ассоциация твёрдых включений коэситовой фации глубинности и «лёгкий» ($\delta^{13}\text{C} = -22.3\text{‰}$) изотопный состав углерода, близкий к изотопному составу рассеянного углерода земной коры. Округлые алмазы весьма несовершенны и имеют мозаично-блоковое строение. Рентгеновская топография выявляет в мнокристаллах слабо разориентированные субиндивиды, «растущие» из центра кристаллов [15, 10]. Следы пластических деформаций в кристаллах отсутствуют. Комплекс типоморфных особенностей алмазов V разновидности свидетельствует о том, что средой их кристаллизации являлись субдупцированные породы земной коры. Высокая степень агрегации азота является свидетельством того, что после кристаллизации алмазы V разновидности длительное время (миллионы лет) находились в условиях верхней мантии, а не были быстро подняты на поверхность,

подобно метаморфогенным алмазам месторождения Кумдыколь. То есть, в нашем случае можно предполагать палеопротерозойскую субдукцию пород океанической коры. Темносерый и чёрный цвет кристаллов обусловлен большим количеством высокоплотных флюидных (углекислотно—азотно—углеводородных) включений, на стенках которых отложился графитоподобный углерод [15; 16]. Графитизация алмазов имела место только на стенках многочисленных флюидных включений, переполняющих внешние зоны кристаллов. В составе включений присутствуют CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2 , N_2 . Включения углекислоты расположены ближе к центральной части кристаллов, а углеводородов — к периферии. На этом основании сделано заключение об изменении состава флюидной фазы в процессе кристаллизации алмазов [15]. Хорошая сохранность в алмазах включений коэсита в окружении радиальных трещин, возникших в результате декомпрессии, говорят о быстрой транспортировке этих алмазов из мантии к земной поверхности. В некоторых включениях коэсита зафиксирована в «рамановских» спектрах поглощения линия кварца 474 см^{-1} , что связано с частичным полиморфным превращением коэсита в кварц [15]. Можно только сожалеть, что во внутренних центральных частях кристаллов сибирскими исследователями пока не обнаружены включения твёрдой углекислоты, которые наверняка позволили бы нам определить максимальные глубины кристаллизации Эбеляхских «эндемичных» алмазов V разновидности и оценить общий диапазон мантийной декомпрессии за всё время роста и формирования кристаллов алмаза.

«Эндемичные» алмазы V и VII разновидностей из россыпей северо-востока Сибирской платформы принадлежат к эклогитовому парагенезису, обладают «облегчённым» изотопным составом углерода, характеризуются специфическим набором азотных примесных дефектов типа A, B1 и B2 и не содержат ощутимой примеси парамагнитного азота (C-дефекта). В них также отмечено присутствие N_3 -центра. Алмазы имеют повышенное для природных алмазов содержание азота в форме A и B1-центров (вплоть до 2300 ppm и более). Концентрация азота увеличивается от центра кристаллов к периферии [15]. Высокая степень агрегации азота свидетельствует о длительном нахождении алмазов V разновидности в условиях верхней мантии. В алмазах установлено присутствие примесных дефектов водорода [15, 18, 19]. Высокоазотная популяция алмазов V и VII разновидностей установлена также в кимберлитах из трубок «Архангельская» и «Поморская» в ААП [18, 19]. К сожалению, изотопный состав углерода этих алмазов остался неопределённым. Не изучен пока и состав кристаллических и флюидных включений в алмазах из этих трубок. Высокоазотные алмазы из россыпей северо-востока Сибирской платформы несут отчётливые признаки их кристаллизации в эклоги-

товом парагенезисе в условиях относительно пониженных РТ-параметров. А высокая степень агрегации примесного азота свидетельствует о длительной (миллиарды лет) посткристаллизационной стадии их мантийного отжига. Высокоазотный характер алмазов из разных провинций чаще и лучше коррелирует с умеренными глубинами их кристаллизации в литосферной мантии. Малоазотные и безазотные алмазы ультраосновного парагенезиса, напротив, кристаллизуются на максимальных глубинах порядка 220—270 км [29, 7].

Изотопный состав углерода зональных кристаллов изменяется от зоны к зоне, но, в целом, в алмазах проявляется и преобладает отчётливая тенденция ритмичного утяжеления внешних зон кристаллов [7]. Поставщиком углерода для растущих идиобласт алмаза служили глубинные углеводороды, присутствие которых наряду с другими газами (CO , CO_2 , N_2 , H_2 , He_2 , Ar_2) во флюидных включениях внутри кристаллов зафиксировано в алмазах из разных кимберлитовых провинций [24; 15].

Поскольку алмазы растут в твёрдой анизотропной среде, то внешняя симметрия их кристаллов, как показывает статистика, почти всегда ниже их истинной кубической [13]. Среди искажённых кристаллов октаэдрического габитуса заметно преобладают индивиды, уплощённые в направлении тройной оси (51—70 %). Наблюдения над кристаллами в оболочках свидетельствуют об их (оболочек) метаморфогенном нарастании на уже искажённые индивиды. В оболочках присутствует примесный азот только в дисперсной форме, в то время как во внутренней части кристаллов наблюдаются азотные сегрегации (плейтелиты). Это говорит о большой древности искажённых кристаллов алмаза и их относительно раннем формировании в твёрдом мантийном субстрате. Сами же оболочки — поздние и относительно молодые образования, возникшие из углеродсодержащих флюидов при относительно пониженных РТ-параметрах.

Длительное пребывание алмазов в литосферной мантии древних платформ приводит к тому, что многие их минералы-узники разнообразной формы в результате перекристаллизации приобретают устойчивую октаэдрическую форму отрицательных кристаллов [11]. Многие алмазы несут отчётливые следы пластических деформаций нескольких систем [7]. Подобные деформации в алмазах удаётся получать в эксперименте только при давлениях больше 60—70 кбар и температурах выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. И это является одним из важных доводов оценки тех глубин, с которых осуществляется вынос алмазов на поверхность кимберлитовыми и лампроитовыми магмами.

Комплексные кристаллофизические оценки сегодня позволяют полагать, что алмазы разных парагенезисов кристаллизовались в литосферной мантии в широком временном диапазоне от 1 до 3 млрд лет и на глубинах порядка 150—300 км. Причём глу-

бина кристаллизации алмазов разных генераций и даже конкретного алмаза—долгожителя со временем постепенно, но иногда быстро и кардинально изменялась. Общий временной диапазон формирования кристаллов алмаза разных парагенезисов в одной провинции и, тем более, в разных провинциях широко варьирует, достигая нескольких миллиардов лет. Это подтверждается уникальными Sm—Nd изотопными датировками минералов-узников в алмазах из кимберлитов ЮАР, а также Ag—Ag изотопными датировками флюидных включений в алмазах из кимберлитов ЮАР и из лампроитов Арканзаса. Наконец, длительность мантийного отжига (резиденции) алмазов в литосферной мантии широко варьирует в зональных кристаллах от их ядра к периферии и в настоящее время может быть оценена по степени агрегации примесного азота в разных зонах кристаллов.

Литература

- Асхабов А. М., Мальков Б. А. Генезис природных кристаллов алмаза в оболочках // ДАН СССР. 1980. Т. 1980. № 4. С. 954—956.
- Геншафт Ю. С., Шульпяков Ю. Ф., Волкова Л. М. Физико-механические свойства природных алмазов при высоких давлениях и температурах // Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. Тбилиси, 1974. С. 28—30.
- Мальков Б. А. Остаточные напряжения в минералах-узниках алмаза // ДАН СССР. 1976. Т. 227, № 6. С. 1432—1434.
- Мальков Б. А. Эпитаксиальные сращения — индикаторы термодинамических условий образования алмаза // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977. № 5. С. 84—95.
- Мальков Б. А. Алмазоносная мантия — продукт ранней эволюции Земли // ДАН СССР. 1980. Т. 252, № 1. С. 175—177.
- Мальков Б. А. Генезис кривогранных алмазов Тимана и Урала // ДАН СССР. 1992. Т. 323. № 4. С. 752—755.
- Мальков Б. А. Геология и петрология кимберлитов. СПб.: Наука, 1997. 292 с.
- Мальков Б. А. О чём говорят нанофоссилии морских кокколитофорид из поверхностных плёнок на уральских алмазах // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2004. № 12. С. 8—10.
- Мальков Б. А. Остаточные напряжения в рутилах и коэситах — узниках алмазов // Кварц. Кремнезём: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 47—51.
- Мальков Б. А. Ксенолиты и ксенокриты в кимберлитах России. Сыктывкар: Коми пединститут, 2009. 96 с.
- Мальков Б. А., Асхабов А. М. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) — свидетели ксеногенности алмазов в кимберлитах // ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 695—697.
- Мальков Б. А., Асхабов А. М. Азотные сегрегации (плейтелиты) в кристаллах алмаза — продукт мантийного отжига // ДАН СССР. 1979. Т. 248, № 6. С. 1420—1423.
- Мальков Б. А., Асхабов А. М. Внешняя (ложная) симметрия кристаллов алмаза — морфологическое следствие мантийной перекристаллизации // ДАН СССР. 1979. Т. 249, № 1. С. 179—181.
- Мальков Б. А., Холопова М. Л. Кривогранные алмазы девонских россыпей Тимана и их вероятные ко-
ренные первоисточники // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. С. 173—176.
- Рагозин А. Л., Шацкий В. С., Рылов Г. М., Горяинов С. В. Включения коэсита в округлых алмазах из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 4. С. 509—513.
- Томиленко А. А., Чепуров А. И., Пальянов Ю. Н., Похиленко Л. Н., Шебанин А. П. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // Геология и геофизика, 1997. Т. 38. № 1. С. 276—285.
- Томиленко А. А., Рагозин А. Л., Шацкий В. С., Шебанин А. П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // ДАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 802—805.
- Хачатрян Г. К., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Структурные дефекты в алмазах северо-востока Сибирской платформы и их типоморфное значение // Геология алмазов — настоящее и будущее. Воронеж: ВГУ, 2005. С. 1607—1615.
- Хачатрян Г. К., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Ковальчук О. Е. Типизация коренных источников алмаза северо-востока Сибирской платформы по распределению структурных дефектов в кристаллах // Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях: Материалы конференции, посвящённой 40-летию ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. С. 287—291.
- Шацкий В. С., Ягоуц Э., Козьменко О. А., Блинчик Т. М., Соболев Н. В. Возраст и происхождение эклогитов Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 1993. № 12. С. 78—83.
- Giardini A.A., Hurst V.I., Melton C.E. et al. Biotite as a Primary inclusion in diamond: its nature and significance // Amer. Miner. 1974. V. 59, No. 7—9. P. 783—789.
- Giardini A.A., Melton C.E. The nature of cloud-like inclusions in two Arkansas diamonds // Amer. Miner. 1975. V. 60. No. 9—10. P. 931—934.
- Jagoutz E., Spettel B., Wanke H., Dawson B. Identification of early differentiation process of the Earth // Meteoritics. 1983. V. 18. No. 4. P. 319—320.
- Melton C. E., Giardini A. A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // Amer. Miner. 1974. V. 59, No. 7—8. P. 775—782.
- Richardson S. H. Later-day origin diamonds of eclogitic paragenesis // Nature. 1986. V. 322, No. 6080. P. 623—626.
- Richardson S. H., Gurney J. J., Erlank A. J., Harris J. W. Origin of diamonds in old enriched mantle // Nature. 1984. V. 310. No. 5974. P. 198—202.
- Richardson S. H., Erlank A. J., Harris J. W., Hart S. R. Eclogitic diamonds of Proterozoic age from Cretaceous kimberlites // Nature. 1990. V. 346. No. 6441. P. 42—44.
- Shatsky V. S., Buzlukova L. V., Jagoutz E., Koz'menko O.A., Mityukhin S.I. Structure and evolution of the lower crust of the Daldyn—Alakit district in the Yakutian diamond province // Russian Geology and Geophysics, 2005. Vol. 46. No. 12. P. 1273—1289.
- Schrauder M., Navon O. Solid carbon dioxide in natural diamond // Nature. 1993. Vol. 365. No. 6441. P. 42—44.
- Snyder G. A., Taylor L. A., Beard B. I., Soboлев V. N. Siberian eclogite xenoliths: keys to differentiation of the archaic mantle // Sixth International Kimberlite Conference: Extended Abstracts, Russia, 1995. P. 549—551.

Некоторые закономерности гомеостазирования процессов кристаллизации и структуризации в биологических системах

А. К. Мартусевич

Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии, Нижний Новгород;
cryst-mart@yandex.ru

Гомеостаз, рассматриваемый как одно из основных понятий современной физиологии, представляет собой наиболее общий термин, отождествляемый с поддержанием всей совокупности наиболее значимых для биологической системы параметров, обеспечивающих ее сохранность. В настоящее время установлено и изучено большое количество различных показателей, гомеостазлируемых в биосистемах различного уровня организации, причем только для некоторых из них принципиальным является обеспечение постоянства на всех уровнях. В этом плане теоретический и практический интерес представляет способность организма в целом и отдельных биосред к поддержанию агрегатного состояния [1].

На протяжении более 10 лет нами проводятся исследования по изучению кристаллогенных и иницирующих свойств биосубстратов организма человека и животных в норме и при различной патологии (гастроэнтерологической, дерматологической, комбустиологической, неврологической и др.). Общий объем проанализированных микропрепаратов составил более 12000. В процессе работы были предложены терминологический и методический аппарат для изучения собственного и инициированного кристаллообразования биосред. Результатом этих изысканий явилось формирование нового научного направления — биокристалломики как синтетической науки о структуре, свойствах, механизмах и условиях образования и деградации, а также функциональной значимости био-ассоциированных кристаллических и псевдокристаллических тел [1].

Современная биокристалломика, являясь прикладным направлением медико-биологического профиля, решает преимущественно задачи диагностики и дифференциальной диагностики различной патологии человека [1—6]. При этом максимальное внимание исследователей уделяется поиску показателей или характеристик кристаллограмм биологических жидкостей организма человека, специфичных для определенного состояния [2—6], тогда как механизмы, обеспечивающие подобный характер структурообразования биоматериала при дегидратации, изучаются лишь в единичных работах [4]. Следует отметить, что имеющиеся сведения о кристаллогенной активности отдельных соединений преимущественно касаются модельных био-подобных систем и не всегда позволяют адекватно описать кристаллогенез реальных биологических субстратов [7]. Расширяют представления о характере структуризации биожидкостей результаты физико-химического анализа камней, удаленных из организма. В частно-

сти, на основании этих экспериментов было показано, что уро- и холелиты имеют слоистую структуру, что косвенно свидетельствует о неодинаковости условий, в которых происходит их образование, во времени. С другой стороны, подобный подход также не дает интегрального представления о кристаллогенной стабильности биосубстратов. В связи с этим нами впервые для обозначения данного универсального гомеостазлируемого параметра последних предлагается и обосновывается термин «кристаллостаз», трактуемый как способность организма или биосистемы к поддержанию на постоянном уровне собственной кристаллогенной стабильности, являющаяся новым, ранее неизвестным физико-биохимическим параметром гомеостаза [8]. В свою очередь, кристаллостаз поддерживается на определенном уровне целым рядом внутренних и внешних (по отношению к биосистеме) механизмов («факторов макро- и микроокружения кристаллогенеза»).

Углубленное изучение проблемы формирования биогенных кристаллов *in vivo* позволило показать наличие многочисленных эндогенных физических и химических факторов, в норме способствующих сохранению агрегатного состояния жидких (кровь, моча, желчь, лимфа, слезная жидкость, слюна и др.) и твердых (эмаль зуба, кость и др.) биосистем [7]. Моделирование и изучение влияния широкого спектра модуляторов (физических, химических, биологических и смешанных) данного процесса позволит сформировать экспериментально-теоретические основы направленной качественно-количественной модификации био-ассоциированной кристаллизации [9]. Данная совокупность механизмов в норме детерминирует успешное поддержание кристаллостаза на различных уровнях, однако при определенных условиях могут возникнуть некорректируемые спонтанно (собственными адаптационными резервами организма) сдвиги гомеостаза кристаллизующихся веществ, приводящие к первично необратимому их метаболизму, что, в свою очередь, приводит к развитию заболеваний, в патогенезе которых кристаллогенез играет значимую или ключевую роль [8, 9]. Подобные состояния мы предлагаем называть кристаллопатологией организма, широко известными примерами которых служат желчно- и мочекаменная болезнь, но к ним можно причислить менее очевидные патологические состояния (малярия, узловый зоб и др.).

Обобщенные представления о физиологии и патологии кристаллостаза представлены нами в форме концепции кристаллостаза и кристаллопатологии организма [8]:

1. Кристаллостаз организма определяется совокупностью кристаллогенных и инициаторных свойств всех его биосистем и имеет своей сущностью гомеостаз кристаллизующихся метаболитов.

2. Кристаллостаз в норме поддерживается в четко определенных физиологических пределах.

3. Принципиально возможен однократный или многократный переход из одного стабильного состояния кристаллостаза в другое в условиях физиологической модуляции внешней и/или внутренней среды.

4. Нарушение кристаллостаза является первично или вторично генерализованным организменным процессом, приводящим к развитию кристаллопатологии, формирующейся первоначально имеющем донологические либо клинически выраженные врожденные или приобретенные дисфункции / аномалии (феномен «слабого места»).

5. Кристаллостаз организма в физиологических и патологических условиях потенциально управляем, что является предпосылкой для разработки направленной специфической и неспецифической кристаллотропной терапии (кристаллотерапии) [10].

Неполный список заболеваний, в механизмах формирования которых кристаллизация играет значимую роль, включает литогенез любой локализации; малярию; остеопороз; узловую зоб; патологию стенок сосудов; атеросклероз; подагру и другие ревматические болезни; болезни накопления; пороки сердца; новообразования; осложненные формы язвенной болезни; вирусные инфекции; прионные болезни; возрастную инволюцию органов.

Необходимо заметить, что изменения кристаллогенных свойств биосистем могут быть разнонаправленными, в связи с чем целесообразно подразделение кристаллопатологии по основному механизму:

— гипокристаллогенез, включающий его ингибирование кристаллизации;

— гиперкристаллогенез, связанный с активацией кристаллообразования;

— дизкристаллогенез, в случае формирования которого имеет место замещение одних биокристаллов на другие.

Интегрируя имеющиеся представления о факторах, влияющих на формирование биогенных кристаллов в условиях *in vitro* и *in vivo*, а также данные литературы и результаты собственных многолетних исследований, нами предлагается единая концепция, трактующая фундаментальные закономерности кристаллообразования, ассоциированного с живыми организмами, которая названа нами *холистической теорией биокристаллогенеза*. Она включает 3 основных положения:

1. Явление био-ассоциированной кристаллизации представляет собой общебиологический фено-

мен и присуще живой материи на всех уровнях ее организации.

2. Форма, состав и функциональное значение формируемых биогенных кристаллов зависят от механических свойств и метаболической активности живых существ и детерминированы выполняемой ими функцией.

3. Биокристаллогенез — каскад физико-химических процессов, регулируемый системой биогенных и ксеногенных модуляторов, что обеспечивает возможность управления им.

Таким образом, многогранность и полифункциональность явления био-ассоциированной кристаллизации заставляет рассматривать биокристалл как носитель метаболической информации, где в качестве «стержня» выступают белковые структуры (кристаллопротеом), а дополняющими агентами являются многочисленные гетерогенные факторы химической, физической и биологической природы, синергетично создающие окончательный вид хранимой и переносимой изучаемыми структурами биоинформации.

Литература

1. Воробьев А. В., Мартусевич А. К., Перетягин С. П. Кристаллогенез биологических жидкостей и субстратов в оценке состояния организма. Нижний Новгород: ФГУ «ННИИТО Росмедтехнологий», 2008. 384 с.
2. Волчецкий А. Л., Рувинова Л. Г., Спасенников Б. А. и др. Кристаллизация и кристаллография: медико-биологические аспекты. Архангельск, 1999. 374 с.
3. Денисов А. Б., Барер Г. М. Кристаллографический метод изучения слюны. М.: ВУНМЦ, 2008. 240 с.
4. Залесский М. Г., Эмануэль В. Л., Краснова М. В. Физико-химические закономерности структуризации капли биологической жидкости на примере диагностикума «Литос-система» // Клиническая лабораторная диагностика. 2004. № 8. С. 20—24.
5. Савина Л. В. Кристаллоскопические структуры сыворотки крови здорового и больного человека. Краснодар, 1999. 238 с.
6. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризопраз, 2001. 304 с.
7. Голованова О. А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: Изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
8. Мартусевич А. К., Воробьев А. В., Гришина А. А., Русских А. П. Физиология и патология кристаллостаза: общая парадигма и перспективы изучения // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2010. № 1. С. 135—139.
9. Hempelmann E. Hemozoin biocrystallization in *Plasmodium falciparum* and the antimalarial activity of crystallization inhibitors // Parasitol. Res. 2007. Vol. 100. №4. P. 671—676.
10. Мартусевич А. К. Направленный кристаллогенез как одна из потенциальных перспектив терапии патологии желудочно-кишечного тракта // Гастроэнтерология Санкт-Петербурга. 2008. № 2—3. С. М71—М72.

Кристалломорфология кальцита в геологических процессах Восточного Кавказа

В. У. Мацапулин, Е. В. Тулышева, С. И. Исаков, А. Р. Юсупов

Институт геологии ДНЦ РАН, Махачкала; isakov_156@mail.ru

Кальцит отмечается в образованиях различных геологических процессов Восточного Кавказа: хемогенных, органогенных, осадочно-диагенетических, катагенных; рудных (жильных кварц-сульфидных) и в стратиформах колчеданно-полиметаллических; магматических, в процессах травертинообразования, регенерационных карбонатных проявлениях, с вулканическими пеплами и карбонатными корочками.

Известняки хемогенного, органогенно-хемогенного происхождения (нижний, верхний мел) слагают значительные площади (Известняковый Дагестан и др.) рассматриваемого региона. Среди них выделяют известняки ракушечники, оноклитовые, хемогенные и др. — афанитовые, криптозернистые, пелитоморфные, тонко — и мелкозернистые. В доломитах кальцит присутствует в виде мелких зерен неправильной формы до 20—30 %. Широко развиты известняки-ракушечники в третичных отложениях, составляя значительную массу сырья для стройматериалов. На приморской низменности Каспия в пляжевой и прибрежной зонах широко развит рыхлый ракушечник. Структура кальцита раковин криптозернистая перекрестно-пластинчатая [2].

Травертин кальцитовый (мраморный оникс) — продукт осаждения из углекислых источников — широко развит в горной части (Главный, Боковой хребты) в пределах выделяющихся здесь металлогенических зон. Он отмечается на площадях Кизил-Деринского, Куруш-Мазинского рудных полей, в связи с Курдильской интрузией основного состава и дайками габбро-диабазов, а также вне связи с видимыми рудными или магматическими образованиями — месторождение травертина Кина, Аркаское минерализованное (кальцитом) поле, верховья Андийского, Аварского Койсу, Талгинское и Дузлакское нефтегазоносные площади.

Мощный слой травертина (до 4—5 м), в толще которого установлен пласт вулканических пеплов (акчагыл + апшерон отложения), отмечен в бассейне р. Рубасчай. На приморской низменности травертиновый бугор установлен на Дузлакской нефтеносной площади в связи с термальным углекислым источником.

Травертиновые образования почти везде это натечные кальцитовые породы коричневатого, коричневого и белого цвета. В более мощных образованиях травертин имеет массивную текстуру без отчетливой слоистости. На месторождении Кина по тектонической трещине изливались углекислые воды и отлагался травертин. Среди всевозможных натечных форм сталактито-сталагмитового характера отмечаются «почки» кальцита округлой, гладкой формы. Массивный травертин отмечается в карбонатных

образованиях закупоривающих выходы углекислых вод из тектонических полостей (Талги, Андийское Койсу). Во влиянии Курдильской интрузии основного состава отмечается современное травертинообразование. Углекислые холодные воды стекают по магматическим породам интрузии, отлагая мало-мощные (до 3—5 см) кальцитовые корочки белого цвета. Под микроскопом кальцит выглядит слоистым, мелкозернистым минералом. В ручьях вокруг интрузии отмечаются террасы, в которых рыхлый обломочный аллювиально-делювиальный материал цементируется травертином. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) травертина изменяется от -2 до -9 ‰, сопоставим с изотопией углерода жильного безрудного кальцита и тесно связанного с интрузивными дайками.

Для магматических пород Восточного Кавказа — диабазовых дайковых поясов, наиболее характерными вторичными изменениями является карбонатизация плагиоклазов, пироксенов. Иногда она интенсивно проявляется, образуя карбонатные метасоматиты — кальцитовые листвениты. Подобная зона лиственитов выявлена в Курдильской межпластовой интрузии, на ее пересечении с Главным Кавказским разломом (ГКР). Предположительно интрузию после ее образования пересек глубинный ГКР с подновлением преимущественно карбонатными флюидами с незначительной примесью сульфидов. Зона имеет мощность порядка 150—200 м и пересекает интрузию по простиранию (1.5—2.0 км). Она самая мощная в регионе среди подобных кальцитовых образований. Под микроскопом кальцит имеет мелкие и средние размеры неправильной формы.

Не меньший интерес представляет кальцитовые тела связанные с интрузивными дайками диабазов в бассейне рек Мазачай, Ахтычай, Кутлаб. В долине р. Мазачай карбонатная жила мощностью до 6—8 м сечет диабазовую дайку по простиранию. Вмещающие ее магматические (диабазы) породы не подверглись гидротермальному изменению. Это дает основание считать, что кальцит образовался за счет карбонатной магмы. По внешнему облику подобные кальциты выделяются среди всех карбонатных образований различного генезиса. Этот кальцит хорошо раскалывается, образуя ромбоэдри; тонкие пластинки, возникающие при раскалывании, по краям полупросвечивающие. Изотопный состав углерода не превышает -9 ‰.

В рудных образованиях территории — жильное кварц-сульфидное оруденение и стратиморфное колчеданно-полиметаллическое — кальцит занимает определенное положение в схеме минералообразования. В жильных кварц-сульфидных проявлениях

ях сульфиды составляют 10—15 %. Кальцит в них выделяется в заключительную стадию минералообразования, ассоциируя с незначительным количеством галенита, сфалерита или без них. В колчеданных образованиях кальцит также выделяется в заключительной стадии минералообразования.

Кроме рудных проявлений кальцит присутствует в безрудных кварц-кальцитовых жилах, зонках или в чисто кальцитовых жилах. Кальцит макроскопически выглядит как массивное образование, под микроскопом это средне и мелкозернистые минеральные формы.

Наиболее крупным среди жильных кальцитовых образовании территории является Аркаское минерализованное (кальцитовое) поле, локализующееся в верхах нижнемеловых известняков на Гимринском хребте. Оно представлено кальцитовыми жилами мощностью от 0.05 до 2.0 м. На протяжении 100—150 м насчитывается порядка 60—70 жил. По простиранию они прослеживаются до 1.0—1.5 км. В средней части минерального поля намечается схождение кальцитовых жил с образованием штокверкоподобной зоны. Здесь отмечается незначительная примесь гематита. В северной части минерализованного поля кальцитовые жилы погружаются под почвенно-растительный слой. Ориентировка простирания минерализованного поля север-юг. Она отличается от металлогенических зон Главного Кавказского хребта, ориентированных в юго-восточном направлении. Морфология кристаллов описываемого минерального поля также отличается от всех проявлений кальцита в регионе. Здесь, в наиболее мощных жилах, отмечены гигантские призматические кристаллы до 10—12 см по длинной оси, ромбоэдри, друзы, щетки с кристаллами до 1.5—2 см, а сами друзы шаровидной формы до 10—15 см. В районе магматических и других гидротермальных образований нет. Вмещающие породы — известняки не имеют гидротермального изменения. Контакты вмещающих пород с жильными кальцитовыми телами не смещены друг относительно друга. Изотонный состав кальцита ($\delta^{13}\text{C}$, C, O) отличается от изотопного состава этих элементов вмещающих известняков нижнего мела. Все это дает основание считать карбонатное вещество жил связанным не с вмещающими породами, а с глубинным источником [1].

Выше мы отмечали связь травертина с вулканическими пеплами. Кальцит, арагонит устанавливаются также и в самих пеплах, по данным минералогических анализов.

В районе сел. Губден в верхнемеловых известняках отмечена тектоническая полость выполненная кальцитом. Изотопный состав углерода, кислорода жильного кальцита и вмещающих известняков идентичен [1]. Он характерен для осадочных известняков. На основании этого мы считаем, что это проявление кальцита образовалось за счет материала вмещающих пород, при функционировании термального источника. Кристаллы кальцита этого проявления представлены уплощенными, пластинчатыми формами размером до 3—4 см, образующие массивный кальцит.

В последнее время в эоловых песках дюны Сары-Кум, крупнейшей на Азиатско-Европейском континенте, установлены карбонатные корочки мощностью до 1.5—2.0 см, в которых эоловый песок цементируется криптозернистым кальцитом. Корочки имеют самую различную морфологию — пластинчатую, амебообразную, шаровидную и т. д. Имеющиеся геологические данные совместно с геохимией элементов-примесей и изотопным составом углерода, кислорода кальцита позволяют говорить об их эндогенной природе, связанной с поствулканическими процессами территории.

Таким образом, мы видим изменения кристалломорфологии кальцита от низкотемпературных криптозернистых, мелко- и тонкозернистых, перекрестно-пластинчатых поверхностных и органогенных образований до крупных гигантозернистых кристаллов глубинных высокотемпературных образований связанных с магматизмом и без видимой связи с ним (Аркаское поле и Губденское проявление кальцита).

Литература

1. Мацапулин В. У., Юсупов А. Р., Черкашин В. И. Позднекайнозойский вулканизм северной окраины орогена Восточного Кавказа (Дагестана). Вестник ДНЦ РАН, Махачкала, 2008, № 32, С. 12—20.
2. Попов С. В. Изучение микро- и ультраструктуры раковин. В сб. Комплексное изучение моллюсков для целей стратификации и палеогеографии плейстоцена. Изд-во МГУ, 1981. С. 56—78.

Биоминералообразование на источниках подземных вод (на примере источников в районе Няйтшорского месторождения горючих сланцев, с. Иб)

Т. П. Митюшева, Ю. С. Симакова, Т. А. Майдль
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; mityusheva@geo.komisc.ru

В 2009–11 г. при обследовании источников подземных вод юга республики Коми (Сысольский свод Волго-Уральской антеклизы), были выявлены био-минеральные образования, образующиеся в зонах выходов подземных вод на поверхность. Различные по масштабу ареалы современного минералообразования установлены на источниках в районе с. Иб, Визинга, Чухлом и др. (бассейн реки Сысола), приуроченных к полосе развития юрских и четвертичных пород.

В качестве наиболее интересного примера минеральных новообразований нами были выбраны отложения на источниках подземных вод в долине ручья Габа-Вич-бока (правый склон) (Ключ-Вож) в пределах второй террасы р. Сысолы в районе Няйтшорского [1] месторождения горючих сланцев. Выделяется два типа осадков по минеральному составу: карбонатный (известковистый туф, травертин) и охры (дерновые и болотные руды, бурый железняк), они имеют неравномерное распределение по площади и разрезу.

Воды исследованного подземного источника выбиваются из-под основания террасы, сложенной верхнеюрскими глинами и глинистыми сланцами (обр. I21-и-09, I21-г-09), с большим количеством раковин (обр. I-21-гр-09). Воды группы аналогичных выходов растекаются по пологому склону уступа террасы в виде отдельных водотоков. Они скапливаются в понижениях рельефа, заболачивая местность и создавая небольшие водоемы — беренжины

со студнеобразными оранжевыми образованиями, состоящими из скоплений железобактерий, водорослей и продуктов их обмена веществ. В ложбинах, где застаивается вода, растительность покрыта типичными железистыми налетами. Ниже по склону с увеличением его крутизны, образуется единый водоток, на протяжении первых 20 м наблюдается осаждение бурых красновато-бурых образований (обр. I21-1-09 — через 10 м от т. н. 21, обр. I 21-2-09 и I 21-20/09 в 20 м от т. н. 21). Далее при уменьшении крутизны склона на неровностях рельефа откладываются карбонатные осадки, как ранее отмечал и П.В. Виттенбург [1] в виде характерного губчатого известкового туфа, инкрустируя растительные остатки и гальку делювия. На некоторых участках эти карбонатные образования чистого белого цвета (обр. I22-09), на других — серого (обр. I22с-09), на их поверхности наблюдается более плотная темная корочка (обр. I22к-09), вероятно водорослево-бактериального происхождения. Мощность известковистых туфов на обследованном участке не превышает 20 см. По данным ранее проведенных специализированных исследований [3], площади распространения линз известкового туфа не выдержаны (менее 20 м), их мощность колеблется от 0.05 м до 1.5 м. Причем известковый туф более всего представлен в виде включений в различные по литологическому составу породы (пески, глины). Содержания СаО определены в интервале 12.73–47.96 %, Fe₂O₃ — 4.31–28.05 % [3]. Химический состав образцов приведен в таблице.

Результаты химического анализа биоминеральных образований источников долины ручья Габа-Вич-бока (с. Иб)

Компоненты	Содержание в пробах, %					
	I 21/09	I 21-1/09	I 21-2/09	I 21-20/09	I22/09	I22с/09
SiO ₂	4.56	57.86	4.56	6.65	0.96	1.46
TiO ₂	н.о.	0.90	н.о.	н.о.	н.о.	0.014
Al ₂ O ₃	0.3	18.16	0.9	0.6	0.02	0.6
Fe ₂ O ₃	24.08	8.85	19.17	35.88	0.63	1.32
MnO	0.75	0.015	3.19	6.64	0.12	0.17
CaO	31.96	0.69	29.99	15.05	49.56	49.79
MgO	0.2	1.32	0.3	0.2	0.1	0.1
K ₂ O	0.03	2.83	0.04	0.051	0.04	0.069
Na ₂ O	0.048	0.65	0.057	0.047	0.061	0.071
P ₂ O ₅	0.47	0.4	0.89	0.79	0.076	0.086
П.п.п.	37.25	6.97	39.5	33.98	47.61	45.98
Сумма	99.65	98.65	98.6	99.89	99.18	99.66
FeO	0.93	0.53	2.36	0.79	0.71	0.71
H ₂ O ⁺	5.71	2.3	6.82	11.58	1.65	1.43
CO ₂	23.74	н.о.	23.4	10.58	36.84	36.77
S _{общ}	0.26	0.24	0.36	0.51	0.22	0.23
SrO	н.о.	0.009	0.091	0.092	н.о.	0.05
ГМ	5.35	0.48	4.40	5.49	0.68	1.32
ЖМ	87.37	0.49	23.92	61.12	67	3.31

Примечание. н.о. — не обнаружено; ГМ — гидролизатный (TiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃)/SiO₂ и ЖМ — железистый (Fe₂O₃ + FeO)/(TiO₂ + Al₂O₃) — литохимические модули по Я. Э. Юдовичу

Охристые отложения (обр. I21-09, I21-1-09, I21-2-09) по стоку ручья, сложены преимущественно рентгеноаморфными окислами и гидроокислами железа, что выражается в наличии на дифрактограммах очень высокой линии фона, которая повышается при увеличении некристаллической Fe-составляющей образца (рисунок). На дифрактограммах отмечаются также слабые рефлексы кальцита, кварца, новообразованной слюды, гематита. По значениям геохимических модулей обр. I21-2-09, I21-20-09 можно отнести к нормо—супергидролизатным сиферлитам, обр. I21-1-09 — к норможелезистым сиалитам. В составе ожелезненного осадка по данным спектрального анализа выявлены: P, Mn, Ti, Ba, Zn, Zr, Cr, Sr, Sc, V, Y, Pb, Cu, Yb, Mo, Ga, Be.

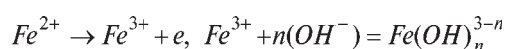
Карбонатные образования (обр. I22-09, I22с-09) — известковые туфы — под микроскопом имеют пористо-кавернозное строение с узорчатой или обломочно-комковатой текстурой. Карбонатная часть в большинстве проб практически полностью состоит из кальцита (см. рисунок) с примесью кварца, при этом рефлексы минералов на дифракционных кривых узки и интенсивны, в ассоциации с кальцитом находится иллит. В обр. I22с-09 в кальците присутствует примеси магнезита и сидерита (соответственно 1.06 и 0.45 мол. %). Современные карбонатные образования по данным спектрального анализа содержат: Mn, Ti, Ba, Zr, Cr, Sr, V, Pb, Cu, Mo, Ga, Be, La.

Обогащенность известковистых туфов легкими изотопами углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$ — 10.3 ± 9.2 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ 18.3 ± 18.5 ‰) вероятно отражает биогенную природу CO_2 , участие в минералообразовании микроорганизмов и растений. Полученный изотопный состав практически идентичен карбонатным образованиям из водотоков Шаквинского бассейна Пермского Приуралья [4].

Вмещающие породы представляют собой серые и темно-серые глины и глинистые верхнеюрские

сланцы (обр. I21-г-09, I21и-09), в которых исходные слоистые силикаты (иллит и хлорит) (см. рисунок) в значительной степени изменены в результате гипергенных преобразований. Вместе с тем в образцах глин, изученных методом рентгеновской дифрактометрии, отмечены такие вторичные минералы, как кальцит, гипс, гетит, окислы и гидроокислы железа, что также свидетельствует о существенной переработке пород. В верхнеюрских глинах содержатся многочисленные раковины, состоящие из арагонита и кальцита (обр. I21-гр-09).

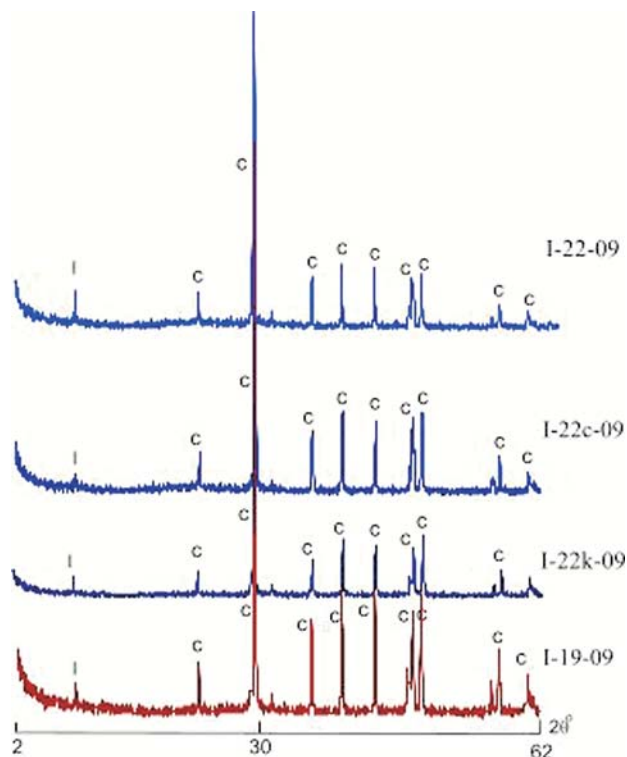
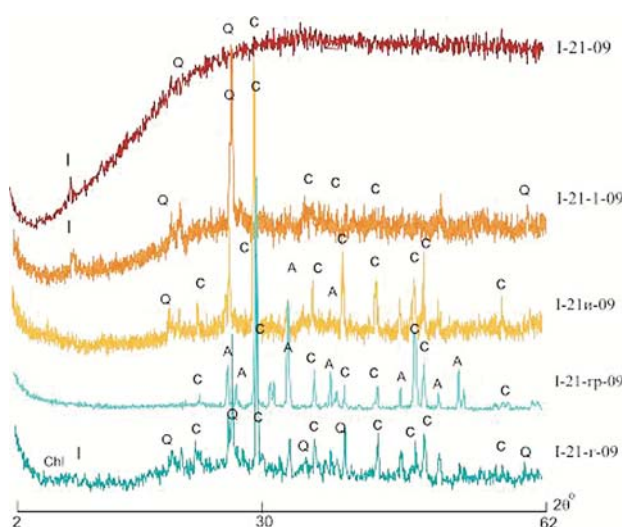
Отложение бурых железосодержащих образований (обр. I21-1/09, I21-2/09) (преимущественно рентгеноаморфных окислов и гидроокислов железа) происходит на окислительном барьере при близкитральной среде в результате деятельности железобактерий по схеме [4]:



на верхней части стока ручья Габа-Вич-бока. На этом участке незначительно уменьшается pH (от 7.2 до 6.7) и повышается Eh (от 182 до 210 мВ) вод. Состав пресных (минерализация 0.3 г/л) гидрокарбонатно—сульфатных кальциевых вод также претерпевает изменения: концентрируется железо до 2.9 мг/л, все анионы (максимально — сульфат—ион) и водорастворенный CO_2

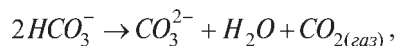
Процесс формирования карбонатов (травертинов) может происходить по нескольким направлениям, широко описанным в литературе.

В нашем случае, полагаем, что подземные воды выходящие на поверхность и содержащие CO_2 (в т. н.

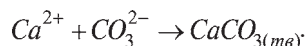


Дифрактограммы образцов биоминеральных образований в районе Няйтшорского месторождения горючих сланцев. Дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение — $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, область сканирования $2-62^\circ 2\theta$. (A — арагонит (CaCO_3), C — кальцит (CaCO_3), Chl — хлорит, I — иллит, Q — кварц (SiO_2).

I21/09 — 9.2 мг/л), за счет окисления органики значительно обогащаются CO_2 (в т. н. I21–2/09 до 29.9 мг/л). Далее наблюдается самопроизвольный переход растворенной CO_2 в газовую фазу и резкое уменьшение растворенной в воде CO_2 (в т. н. I22/09 — 4.2 мг/л). При этом, концентрация ионов HCO_3^- оказывается избыточной по отношению к новым меньшим содержаниям $\text{CO}_{2(\text{своб})}$, и наблюдается реакция дегазации:



а в присутствии ионов Ca^{2+} — пересыщение CaCO_3 и выпадение его в осадок:



Аналогичный двухстадийный процесс формирования подобного рода карбонатов различных регионов ранее исследован В. И. Силаевым и др. [4].

Второй возможный путь образования современных карбонатов — это испарение и вымораживание, при которых выпадение CaCO_3 будет происходить при условии:

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} > m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}},$$

когда концентрация кальция будет больше молекулярной карбонатной щелочности [2]. В исследуемых водах это условие выполняется: молярная концентрация ионов Ca^{2+} (6.64 мг-экв) в водах обр. I22/09 больше, чем HCO_3^- (0.87 мг-экв).

Таким образом, на примере различных по химическому и минеральному составу образований на ручье Габа-Вич-бока (с. Иб) показаны разнообразные процессы современного минералообразования в пресных водах в условиях гумидного климата. Образование этих осадков обусловлено меняющимися химическими и физическими характеристиками среды, влиянием состава водовмещающих пород, деятельностью организмов. Эти отложения — результат сложных взаимодействий биологических и геологических систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН №12-П-5-1011.

Литература

1. Виттенбург П. В. Отчет о работах поисково-разведочной Ибской партии по исследованию горючих сланцев. Северное государственное геологическое управление. Сыктывкар, 1943. Рукописная.
2. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швеиц. М.: Наука, 2004. 677 с.
3. Иголкина Н. С. Отчет о геолого-поисковых работах на флюсовые известняки в районе с. Иб (реднее течение р. Сысолы). Северное государственное геологическое управление. Сыктывкар, 1945. Рукописная.
4. Силаев В. И., Чайковский И. И., Митюшева Т. П., Хазов А. Ф. Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 68 с.

Взаимосвязь конституции и свойств минералов группы смектита

Н. А. Пальчик¹, Т. Н. Мороз¹, Т. Н. Григорьева¹, Н. К. Никандрова², А. Н. Деркачев³

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск, nadezhda@igm.nsc.ru

²ИМ УрО РАН, Миасс

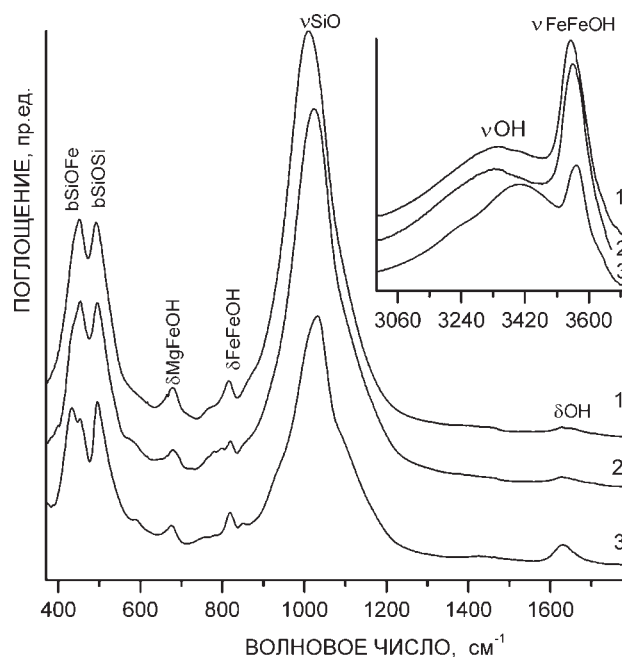
³ТОИ ДВО РАН, Владивосток

Проведены исследования состава, структуры и свойств смектитов разного генезиса, методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и микронзондового анализа. Объектами исследования послужили образцы минералов группы смектита, поднятых в разных районах дна Охотского моря [1] и взятые из коры выветривания Салаирского кряжа. Образцы серии Ge99-43, отобранные со склона подводного вулкана Обручева, расположенного в районе Курильской островной дуги, имели явные признаки поствулканических гидротермальных изменений и состояли из сросшихся почковидных зеленоватых образований, которые морфологически выглядят в виде шариков и нитей микронной и менее размерности. Образцы Lv40-12 взяты со склона небольшой возвышенности в центральной части моря, где явных признаков вулканической деятельности до сих пор не было установлено. Они представлены буровато-коричневым веществом, образующим отдельные глобулы или же скрытокристаллический цемент с явно выраженной микроагрегатной поляризацией, свойственной смектитам [2]. Нонтронит коры выветривания (NSal) зеленоватого цвета взят на Салаирском кряже для сравнительного анализа с морскими образованиями.

Рыхлые образования из разных мест отбора со дна Охотского моря и коры выветривания по данным рентгенографии и ИК спектроскопии представлены в серии Lv40-12 нонтронитом с примесями кварца, плагиоклаза, а в Ge99-43 и NSal — преимущественно нонтронитом. Нонтрониты — это тонкодисперсные глинистые минералы группы смектита с содержанием железа до 30 и более процентов, общим свойством которых является ярко выраженная способность к внутрикристаллическому набуханию.

На дифрактограммах исследуемых исходных морских образцов из-за высокой дисперсности и низкой структурной упорядоченности, которая во многом определяется величиной отрицательного заряда [3], сосредоточенного чаще в тетраэдрических сетках, наблюдаются широкие, низкой интенсивности рефлексы. Рефлексы же нонтронита коры выветривания гораздо интенсивнее и узкие, что свидетельствует о более высокой степени его кристалличности. Значения d_{001} , зависящие от природы обменных катионов в межслоевом промежутке и степени их гидратации, у образцов Ge99-43 меняются в интервале от 11.05 до 11.95 Å, у Lv40-12 — от 12.3 до 13.0 Å, а d_{001} NSal = 13.39 Å. После налитки этиленгликолем сдвиг рефлекса d_{001} в сторону меньших

углов до ~17.8 Å, характеризующий группу смектита, проявляется на рентгенограммах образцов Lv40-12 и до 16.99 Å у NSal. В случае Ge99-43 рефлекс d_{001} исчезает, что заставило усомниться в принадлежности последних к группе смектита. Результаты анализа ИК-спектров показали, что все анализируемые минералы являются нонтронитом (см. рисунок). По-видимому, нонтрониты серии Ge99-43, по



ИК спектры нонтронитов донных осадков Охотского моря 1 - Ge99-43/3, 2 - Lv40-12/9 и Салаира 3 - NSal

сравнению с образцами Lv40-12 и NSal, имеют более разупорядоченную структуру и меньшие размеры доменов перпендикулярно направлению 001. При внедрении молекул этиленгликоля в межслоевое пространство такой структуры, характеризующейся несколькими типами дефектов, происходит нарушение последовательности упаковки слоев, между которыми возможны еще и серии непрерывных переходов, и рефлекс 001 не регистрируется. Это, в свою очередь, свидетельствует о высоких и нестабильных скоростях кристаллизации вещества. При нагревании всех исследуемых проб до 550 °С в течение часа, в результате выхода межслоевой воды и частичного упорядочения структуры, происходит характерный для минералов группы смектита сдвиг рефлекса d_{001} в сторону больших углов отражения до значения 10.26 Å для морских образований и до 9.83 Å — для нонтронита из коры выветривания, а рентгенограммы отоженных образцов отвечают решетке, подобной структуре слюды мусковитового типа.

**Химический состав нонтронитов донных осадков Охотского моря
по результатам микронзондового анализа**

Элементы → № образца↓	FeO	MnO	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Total	H ₂ O до 100%
Lv-40-12/1	35.96	0.001	0.453	2.32	47.77	0.182	2.47	0.686	89.84	
Lv-40-12/9	32.91	0.090	0.812	2.54	49.42	0.197	2.40	0.500	88.88	
Ge-99-43/1	36.24	0.040	0.334	2.69	44.19	1.56	3.76	0.520	89.34	
Ge-99-43/2	31.09	0.000	2.30	2.92	44.03	2.26	4.59	0.236	87.44	
Ge-99-43/3	31.1	0.016	0.118	3.38	49.44	0.242	5.60	0.420	90.33	

Известно, что параметр b монтмориллонита имеет значения от 8.98 до 9 Å, нонтронита — от 9.10 до 9.13 Å [4]. Для анализируемых минералов вариации параметра b составляют от 9.11 Å (для серии Lv40-12) до 9.14 Å (для Ge99-43 и NSal), что справедливо для крайних членов представителей диоктаэдрических смектитов [4]. Результаты рентгенофлуоресцентного [5] и микронзондового анализа показали, что основные элементы зеленой рыхлой массы представлены Si и Fe с небольшими содержаниями K, Ca, Mg и Al (таблица). Рассчитанные кристаллохимические формулы анализируемых веществ в результате дефицита Al в тетраэдрической позиции имеют вид для образцов Ge99-43/1 и Lv40-12/9, $(K_{0.35}Na_{0.04}Mg_{0.28}Ca_{0.06})_{0.73}(Fe_{1.95}Mg_{0.05})_2(Si_{3.39}Al_{0.14}Fe_{0.47})_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ и $(K_{0.23}Na_{0.12}Mg_{0.06}Ca_{0.04})_{0.45}(Fe_{1.78}Mg_{0.22})_2(Si_{3.70}Al_{0.02}Fe_{0.28})_4O_{10}(OH)_2nH_2O$, соответственно, из чего следует, что нонтрониты являются высокозарядными. Отрицательный заряд слоев у всех образцов Ge99-43, обусловленный замещением Si^{4+} на Fe^{3+} (Al^{3+}), сосредоточен преимущественно в тетраэдрических сетках (-0.61), тогда как у Lv40-12 отрицательный заряд распределен по тетраэдрическим (-0.23) и октаэдрическим (-0.22) слоям, и поэтому межслоевое пространство в первом случае более заполнено катионами, чем во втором. Согласно рассчитанным кристаллохимическим формулам, в первом случае в октаэдрических позициях отмечается незначительный изоморфизм Fe^{3+} на Mg^{2+} и/или Fe^{2+} , во втором наблюдается замещение части катионов Fe^{3+} на Mg^{2+} и/или Fe^{2+} . Компенсация отрицательного заряда силикатных слоев производится обменными катионами K^{1+} , Na^{1+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} , расположенными в межслоевых промежутках структуры, и в результате межслоевое пространство образцов Ge99-43 имеет более высокий положительный заряд.

Анализ Мессбауровских спектров показал, что два Fe^{3+} дублета различной степени асимметричности, которые наблюдаются во всех спектрах нонтронитов, соответствуют двум различным структурным позициям Fe^{3+} . Наиболее интенсивный дублет с наименьшим квадрупольным расщеплением соответствует конфигурации, в состав которой входят только катионы октаэдрического Fe^{3+} и тетраэдрического Si. Второй дублет в области 0.70 и 0.65 мм/с следует соотнести с ближайшим катионным окружением ионов Fe^{3+} , содержащим тетраэдрические атомы R^{3+} или в зонах микрокристаллов с сильными структурными искажениями. Для образцов серии Ge99-43

квадрупольное расщепление 0.70—0.73 мм/с подобно тому, что характерно для ЯГР-спектров плохо окристаллизованных гидроокислов или гелей железа (0.7—0.75 мм/с). Метод Мессбауровской спектроскопии подтвердил, что образцы из районов, претерпевших поствулканические гидротермальные преобразования, являются более высокозарядными, плохо окристаллизованными и имеют больше структурных дефектов, что свидетельствует о нестабильных условиях их кристаллизации.

Полосы колебаний валентной OH—связи $\sim 3624\text{ см}^{-1}$ в инфракрасных спектрах монтмориллонита сдвигаются в нонтронитах до значений 3549 см^{-1} , 3556 см^{-1} и 3564 см^{-1} в образцах Ge99-43/3, Lv40-12/9 и NSal, соответственно. Это происходит за счет усиления водородной связи при замещении алюминия на железо (рис., вставка). Положение полосы Si—O связи 1032 см^{-1} для нонтронита NSal, 1024 см^{-1} для образца Lv40-12/9 сдвинуто до 1010 см^{-1} для образца Ge99-43/3. Такой сдвиг характерен при увеличении тетраэдрического слоевого заряда, которое наблюдается для последнего образца Ge99-43/3. Подобные изменения значений частот происходят также при образовании триоктаэдрических доменов в структуре смектитов [7, 8]. Для изученных нонтронитов, обогащенных Fe, полоса 3549 см^{-1} (Ge99-43/3), 3556 см^{-1} (Lv40-12/9) и 3564 (NSal), обусловленная FeFeOH валентными колебаниями, перекрывается с широкой полосой адсорбционной и более сильно связанной кристаллизационной воды, положение которой $\sim 3349\text{ см}^{-1}$, 3340 см^{-1} и $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ у образцов Ge99-43/3, Lv40-12/9 и NSal, соответственно (рис., вставка).

Таким образом, полученные результаты показали, что нонтрониты, сформированные в разных условиях имеют различия в составе, структуре, свойствах и ИК-спектроскопических характеристиках. Нонтрониты серии Ge99-43, по сравнению с Lv40-12 и NSal, являются более высокозарядными и имеют больше структурных дефектов, что свидетельствует о нестабильных быстро меняющихся условиях их кристаллизации, обусловленных поствулканическими гидротермальными проявлениями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-05-00292.

Литература

1. Деркачев А. Н., Баранов Б. В., Карп Б. Я., Суховеев Е. Н., Григорьева Т. Н., Пальчик Н. А., Мороз

Т. Н. Гидротермальные отложения как индикатор плиоцен-четвертичного вулканизма в центральной части Охотского моря // Докл. РАН. 2009. Т. 426, № 6. С. 782—785.

2. Горшков А. И., Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г. и др. Минералогия и кристаллохимия низкотемпературных железомарганцевых отложений реликтовой постройки гидротермального поля // Океанология. 1997. Т. 37, № 3. С. 448.

3. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: Сметиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 212 с.

4. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. М.: Мир, 1965. 599 с.

5. Мороз Т. Н., Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Колмогоров Ю. П., Деркачев А. Н. Микроэлементы в нонtronитах из донных осадков Охотского моря. Поверхность, 2011. № 11. С. 54—59.

7. Farmer V. C. The layersilicates. In The Infrared and Raman spectra of minerals. Mineralogical Society. London, 1974. 331 p.

8. Marel H. W., Beutelspacher. Atlas if infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam: Elsevier, 1976. 396 p.

Внутреннее строение природных поликристаллов алмаза

В. А. Петровский¹, Е. А. Васильев², В. Л. Скворцова³, А. В. Козлов²

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*

²СПбГУ, Санкт-Петербург; *simphy12@mail.ru*

³МГУ, Москва; *valskvor@yahoo.com*

Поликристаллы алмаза, алмазы с волокнистыми секторами роста, поликристаллический борт, алмазы в «рубашке» встречаются во многих месторождениях (но не во всех) и часто могут составлять несколько процентов алмазной продукции в кимберлитовой трубке [1]. Их генезис пока до конца не ясен, но считается, что они выкристаллизовывались в особых условиях, характеризующихся высоким уровнем пересыщения при ведущей роли флюидов при высоких скоростях [2]. Поликристаллические зоны алмаза содержат большое количество минеральных и флюидных микровключений [3]. Минеральные микровключения могут быть как эклогитового, так и перидотитового парагенезиса [1]. В работах [4, 5] возраст поликристаллических образований алмаза ассоциируют со временем кимберлитового магматизма. Изотопные исследования [6] показывают, что некоторые фибриллярные алмазы образуются из смешанного флюидного источника как астеносферной, так и литосферной природы. Такие поликристаллические образования являются уникальным источником информации о термодинамических параметрах среды, помогают оценить продуктивность различных этапов их образования, содержат включения, раскрывающие особенности изменений химического и фазового состава среды кристаллизации и перекристаллизации.

Техника FTIR дает возможность исследовать шкалу вариаций концентраций азотных дефектов кристаллической структуры алмаза; по набору, распределению и соотношению азотных дефектов можно судить о температуре, длительности роста и типоморфизме кристаллов алмаза [7].

Для детального исследования внутреннего строения были отобраны четыре образца из трубки Ботуобинская — два с поликристаллической оболочкой (Я4, Я5), и два поликристаллических агрегата (Я6, Я7). Из кристаллов были выпилены пластины толщиной около 0.4 мм. При изготовлении пластин на их поверхности проявился рельеф, отражающий особенности внутреннего строения — радиально-зональное распределение включений (рис. 1). На текущем этапе исследований кристаллы не были полированы и протравлены, поэтому состав включений в этих зонах не определялся, а непрозрачность зон затруднила их спектроскопическое исследование.

Аппаратура и предварительная обработка результатов

Регистрацию спектров поглощения в ИК диапазоне проводили на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000. Спект-

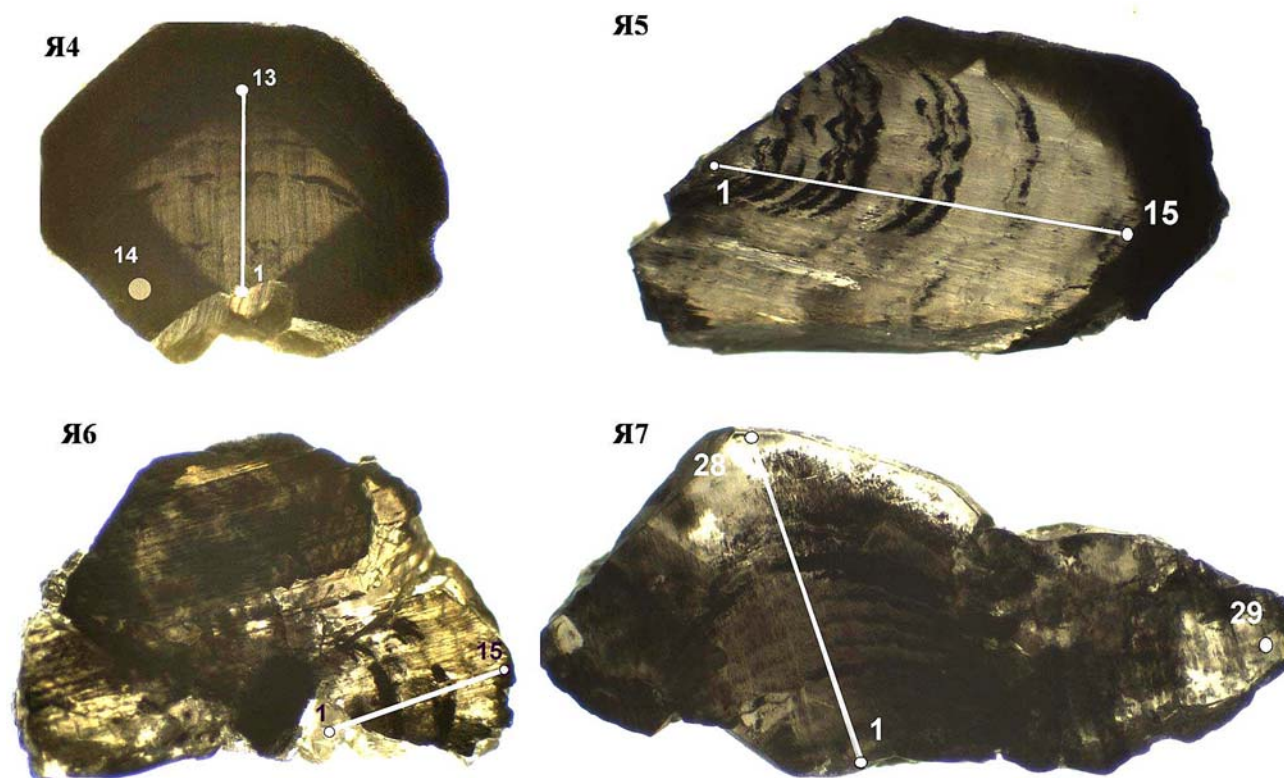


Рис. 1. Фотографии пластин, выпиленных (лазерный раскрой) из исследованных кристаллов. Показаны профили, по которым проводились измерения, положение первых и последних точек

ры регистрировали с областей размером 50×50 мкм с разрешением 4 см^{-1} при усреднении от 32 до 500 сканов в зависимости от формы и прозрачности образца, отдельные спектры зарегистрированы с разрешением 1 см^{-1} . Спектры оптической плотности нормировали по собственному двухфонному поглощению. Концентрацию азота вычисляли с использованием программы визуального подбора по эталонным спектрам поглощения А, В1 и С (программист О. Е. Ковальчук), по известным коэффициентам пропорциональности). Относительная погрешности определения концентраций дефектов А и В1 до 10 %, в зависимости от формы, толщины, наличия включений, качества поверхности образцов. Помимо концентрации дефектов А и В1, определяли коэффициент поглощения полосы В2 и положение ее максимума, коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} .

Образец Я4. Этот индивид имеет монокристаллическое ядро и поликристаллическую оболочку. Особенности оболочки, высокое рассеяние и насыщенность включениями затрудняют ее детальное исследование. В оболочке диагностируется азот в форме С дефектов, с концентрацией до 120 ppm и в форме А дефектов с концентрацией до 200 ppm. В спектрах присутствуют полосы поглощения карбонатов ($730, 736(?) 868, 880, 1440 \text{ см}^{-1}$), силикатов ($920\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$), ОН группировок ($1650, 3450 \text{ см}^{-1}$), что является типичным для кристаллов такого типа [8]. В центральной монокристаллической области концентрация азота изменяется в пределах 400—800 ppm, степень агрегации меняется в пределах 65—45 %. Коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} не превышает 0.6 см^{-1} . Примечательно, что снижение концентрации азота (рис. 2) и степени агрегации, и

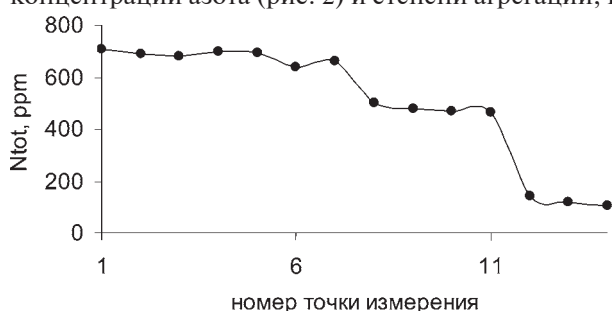


Рис 2. Распределение концентрации азота в объеме кристалла Я4. Числа соответствуют порядковому номеру точки измерения

что является более точным индикатором, смещение максимума полосы В2 наблюдается вдоль профиля измерения в одну сторону и совпадает с направлением, визуализируемым ростовыми зонами. То есть геометрический центр кристалла не совпадает с его ростовым центром, при всей кажущейся его симметричности и равномерности оболочки. Эта конфигурация типична при выращивании кристаллов методом НРНТ* на затравке, однако совершенно не типична для природных алмазов и указывает на суще-

ственное отличие механизма роста этого кристалла от роста ювелирных камней, в которых ростовой центр находится в объеме алмаза.

Образец Я5. Кристалл Я5 был распилен так, что пластина, представленная на рис. 1, почти не содержит оболочечной части, и исследование оболочки проводилось на оставшейся после распиловки «горбушке». В монокристаллической части образца концентрация азота меняется от 500 до 800 ppm. Доля азота в форме В1 достигает 40 %, в периферийной части снижается до 15 %. Поглощения полосы 3107 находится на уровне $0.2\text{—}0.4 \text{ см}^{-1}$, и не коррелирует с изменением концентрации азота или степени агрегации. В точках 1 и 2 степень агрегации азота существенно ниже, чем в последующих, что, вероятно, объясняется сильной ростовой асимметрией кристалла. В спектрах периферийной части, имеющей желтую окраску, регистрируются А и С центры, в концентрации соответственно 545 и 50 ppm. В спектрах оболочки присутствуют полосы поглощения карбонатов ($730, 880, 1440 \text{ см}^{-1}$), силикатов ($1015, 1042, 1093 \text{ см}^{-1}$), ОН группировок ($1650, 3450 \text{ см}^{-1}$).

Образец Я6. В этом кристалле выявляется равномерное снижение общей концентрации азота от 2000 ppm до 1000 ppm от центра к периферии. В центральной части доля азота в форме В1 достигает 40 %, в периферийной части центры В1 не регистрируются, отмечаются центры С, в концентрации до 200 ppm. Поглощения полосы 3107 находится на уровне $2\text{—}5 \text{ см}^{-1}$, и не коррелирует с изменением концентрации азота или степени агрегации. В спектрах той части кристалла, где нет поглощения систем В1 и В2, регистрируется полоса при 3237 см^{-1} .

Образец Я7. В поликристалле, имеющем удлиненную форму трудно выделить центральную часть, поэтому профиль исследования был проведен перпендикулярно к визуально диагностируемым зонам. Распределение концентрации азота по этому профилю неоднородно — в начале безазотная область, затем концентрация повышается до 2000 ppm, и приповерхностная часть так же безазотная. Распределение степени агрегации азота контролируется изменением его концентрации. В этом образце коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} достигает 42 см^{-1} , а его изменение симбатно изменению концентрации азота. При регистрации спектров поглощения с разрешением 1 см^{-1} , коэффициент поглощения полосы 3107 в этом превышает 80 см^{-1} . По распределению концентрации азота и степени агрегации азота, этот образец так же как и Я5 обладает существенной ростовой асимметрией (рис. 3), и визуализированные ростовые зоны не позволяют установить его ростовой центр.

Таким образом, результаты исследования показывают, что в кристаллах наблюдается существенная ростовая асимметрия: ростовой центр этих кристал-

* НРНТ — high pressure high temperature — основная технология при высоком давлении и температуре.

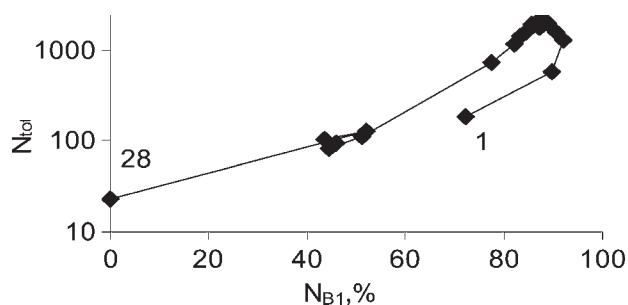


Рис. 3. Распределение соотношения азотных дефектов в объеме кристалла Я7. Числа соответствуют порядковому номеру точки измерения

лов расположен в приповерхностной части. Такие нарушения внутренней симметрии в целых кристаллах по морфологии могут трактоваться как механическое разрушение кристалла, и довольно часто наблюдаются [9]. По внутреннему строению исследованные образцы похожи на синтетические кристаллы, выращиваемые методом НРНТ [10], что может объясняться не только природным или техногенным разрушением, но и особенностями среды, ростом таких кристаллов на фазовой границе.

Полученные результаты в определенной степени коррелируют с асимметричным распределением дефектов на катодолюминесцентных изображениях [11].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1026 и гранта Президента РФ (НШ-1310.2012.5).

Литература

1. Jacob D. E., Wirth R., Enzmann F., Schwarz J. O., Kronz A. Constraints on process of diamond formation from inclusions in polycrystalline diamond (framesite) // 9IKC, Extended Abstract No.9IKCA-00159, 2008.

2. Navon, O., Klein-BenDavid, O., Weiss, Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution // 9IKC, Extended Abstract No.9IKC-A-00121, 2008.

3. Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // European Journal of Mineralogy 20 (3), 2008, 317—333.

4. Janson G., Muehlenbachs K., Stachel T. and Eichenberg D. Carbon isotope variations across diamonds with clear and opaque growth zones measured by secondary ion mass spectrometry // 9IKC Extended Abstract No. 9IKC-A-00295, 2008.

5. Araujo D. P., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Grant K. J., Ireland T., Holden P. and van Acherbergh E. Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis // Lithos, 112 (supplement 2), 2009, 724-735.

6. Klein-BenDavid O., Pearson D. G., Nowell G. M., Ottley C. J., McNeill J. C. R. and Cartigny P. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr—Nd—Pb—C—N isotopes and trace elements // Earth and Planetary Science Letters. 289, 2010, 123-133.

7. Хачатрян Г. К. Типизация алмазов из кимберлитов и лампроитов по распределению азотных центров в кристаллах // Руды и металлы, 2010. № 2. С. 46—60.

8. Зедгенизов Д. А., Рогозин А. Л., Шацкий В. С. Особенности состава среды алмазообразования: по данным изучения микровключений в природных алмазах // ЗРМО, специальный выпуск. СПб.: Наука, 2007. 304 с.

9. Макеев А. Б., Криулина Г. Ю., Лютоев В. П., Иванников П. В. Особенности кубоидов алмаза из трубки Архангельской // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2011. № 3. С. 2—6.

10. Babich Y. V., Feigelson B. N., Fisher D. et al. The growth rate effect on the nitrogen aggregation in HTHP grown synthetic diamonds // Diam. and Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 893.

11. Hunt L., Stachel T., Pearson D.G., Stern R., Muehlenbachs, K., McLean H., Marcheggiani-Croden V. Polycrystalline fibrous diamonds from the Diavik diamond mine, Canada // 10IKC, Extended Abstract No.10IKC-150, 2012.

Изучение морфологических особенностей избирательного растворения алмаза с помощью атомно-силовой микроскопии

Н. Н. Пискунова

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

Различные ямки на поверхности природного алмаза могут быть связаны как с внедрением примесей и условиями растворения поверхности в природных процессах, так и особенностями реального строения этих кристаллов, обусловленного, например, наличием дислокаций. Получение используемых для генетической интерпретации данных по планарным дефектам и дислокационному строению осложнено в связи с трудоёмкостью физических методов визуализации и идентификации дислокаций. В этом отношении оправдано применение атомно-силовой микроскопии (АСМ), так как она дает реально трехмерные изображения ростовой поверхности более высокого разрешения, чем например, растровая электронная микроскопия. Дополнительным преимуществом АСМ является возможность измерить высоту участков микро- и нанорельефа с хорошей точностью. Целью данной работы являлось установление наноразмерных морфологических особенностей избирательного растворения алмазной поверхности.

Основным материалом для анализа послужили мелкие монокристаллы синтетического алмаза, составляющие шлифпорошок алмазный АС-32 (ГОСТ 9206-80). Некоторые, в основном кубические грани отдельных кристаллов, оказались очень интересными. На них уже при небольших увеличениях обнаружены характерные ямки, которые, по-нашему мнению, обусловлены термическим травлением. Они представляют собой углубления в виде обратной пирамиды, имеющей в своем основании квадрат, стороны которого параллельны направлениям $[001]$. Такая форма ямок связана с кубической точечной группой симметрии. Избирательность в их появле-

нии позволяет предположить, что термические ямки взаимно-однозначно соответствуют точкам выхода винтовых дислокаций на поверхность.

Ямки термического травления образуются, когда кристалл нагревают до высокой температуры, вследствие испарения вещества с его поверхности в газовую фазу. При обнаружении подобных ямок на природных алмазах, нельзя точно сказать, как именно происходило растворение. В случае с синтетическими кристаллами применяются стандартные методики, поэтому точно известно, что данные кристаллы не подвергались действию каких-либо растворителей и не находились в недосыщенной среде даже короткое время. В то время как контакт нагретых до высокой температуры готовых кристаллов с газовой фазой довольно часто встречается.

На АСМ-изображениях некоторых крупных (свыше 5 мкм) ямок, различается ступенчатое строение внутренних стенок (высота крупных ступеней 40–60 нм), с видимыми террасами между ступенями. Согласно кинематической теории террасирование ямок возникает из-за разориентировки поверхности травления по отношению к действительной кристаллографической плоскости [2].

Известно, что микросимметрия фигур травления совпадает с макросимметрией граней. Но вследствие террасчатого строения стенок ямки, их истинная кристаллографическая ориентировка может отклоняться от положения простых форм. Что касается пирамидальных ямок, на которых не произошло выраженного террасирования, то их ровные склоны должны быть ориентированы по плоскостям $\{111\}$ [1, 2]. Проведенные нами профильные разрезы таких ямок (рис. 1) показали, что в среднем угол меж-

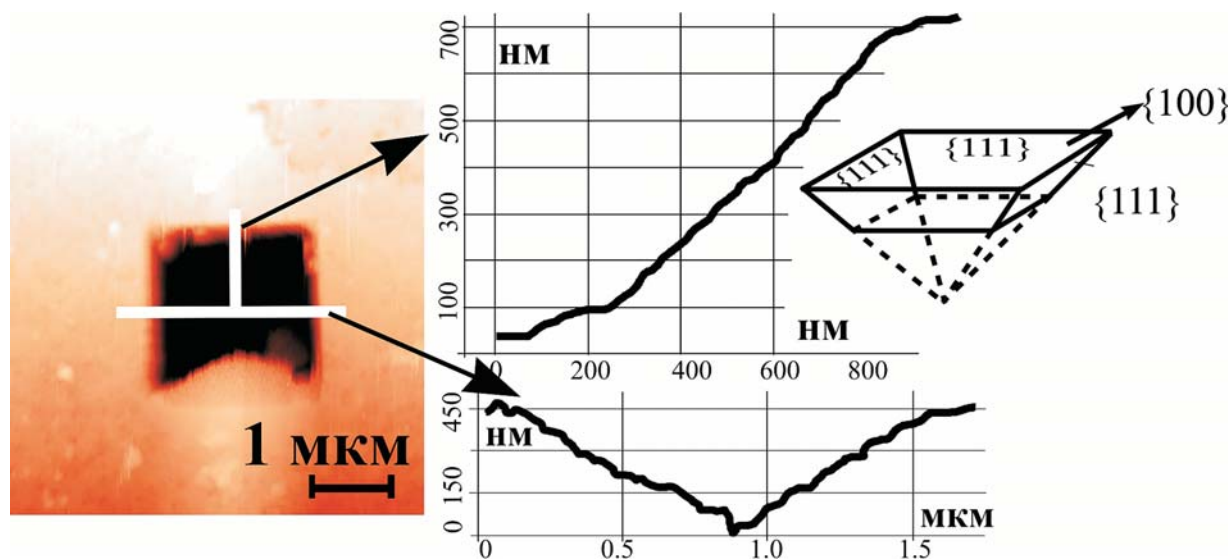


Рис. 1. АСМ-изображение симметричной термической ямки и ее профильные разрезы

ду внутренними стенками ямки и гранью {100} составляет 54.3° , что весьма близко к характеристическому углу пересечения систем осей симметрии в кубической сингонии. Небольшое отклонение связано с началом выделения отдельных ступеней на дне ямки (рис. 1).

При заданном градиенте температуры термическое напряжение и результирующая плотность дислокаций описываются известными выражениями [1]. Для решения обратной задачи и вычисления температурного перепада за концентрацию дислокаций очень часто предлагается принимать количество ямок травления на единицу площади [3]. Можно предположить, что такие подсчеты, проведенные с помощью оптической и даже электронной микроскопии, будут весьма приблизительными. Нами показано, что на визуально гладких кубических поверхностях также присутствуют признаки термического травления — ямки, размером первые десятки нанометров (рис. 2). Они ориентированы в одном кристаллографическом направлении, и имеют размеры от 30 до 70 нм. При относительно близком расположении выходов двух дислокаций, образованные ими ямки могут конкурировать и сливаться (центральный участок на рисунке 2).

Хотя разрешающая способность атомно-силовой микроскопии по направлению нормали достигает сотых долей нанометра, стандартные зонды пирамидальной формы с радиусом закругления кончика 10 нм, к сожалению, могут вносить искажения в отображение реальной морфологии склонов наноразмерной ямки. Они могут не «достать» до острого дна ямки и тем самым занижить значение ее реальной глубины. Так судя по измеренной глубине ямки на рисунке 6, в нее должно «укладываться» всего 8-9 элементарных слоев алмаза. Профильные разрезы показывают, что она представляет собой несиммет-

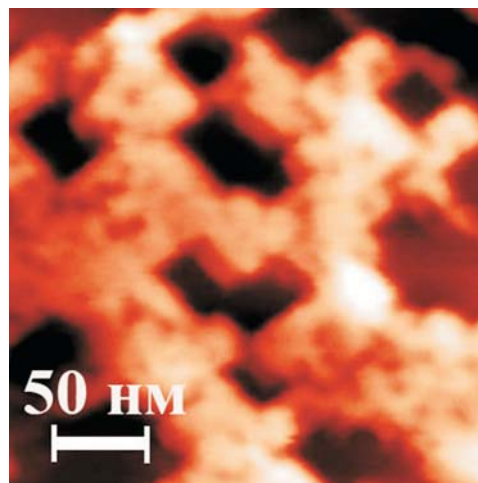


Рис. 2. АСМ-изображение наноразмерных ямок термического травления на грани (100) кристалла алмаза

ричное конусовидное углубление, однако, нельзя с уверенностью сказать, каким кристаллографическим плоскостям соответствуют ее склоны. Для адекватного исследования рельефа стенок ямок наноразмерной ширины необходимо использовать в качестве зондов АСМ специальные тонкие «усы» — вискры.

Автор выражает искреннюю благодарность оператору АСМ В. А. Радаеву.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1026, НШ-1310.2012.5 и РФФИ № 11-05-00432а.

Литература

1. Хейман Р. Б. Растворение кристаллов. Теория и практика. Л.: Недра, 1979. С. 76—84.
2. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, практика. Пер. с англ. М.: Мир. 1990. С. 309—319.
3. Бокий Г. Б., Епишина Н. И., Семёнова-Тян-Шанская А. С. Травление октаэдрических граней якутских алмазов с целью подсчёта плотности дислокаций // Алмазы. М.: НИИмаш, 1968. Вып. 4. С. 3—5.

Структурное упорядочение в насыщенных кислородом кристаллах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 1.4$) структурного типа сведенборгита

Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров
ИНХ СО РАН, Новосибирск; podberezs@niic.nsc.ru

Широкие возможности соединений структурного типа минерала сведенборгит к изменению состава катионов и содержания кислорода реализуются с преобразованием симметрии и метрики элементарной ячейки в соединениях $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ [1], $\text{LuBaAlZn}_3\text{O}_7$ [2] и $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ [3–5]. Структура соединений $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ организована упаковкой слоев анионов двух типов: один по закону плотнейшей упаковки, второй — сетки Кагомэ, центрированной ионами бария. Это двухслойный пакет вюртцитового типа, с поворотом которого на 60° , создается 4-слойная структура типа $AB(C)A'C(B)$, соответствующая структурному типу минерала сведенборгита $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$ (пр. гр. $P63mc$) с заменой позиций Sb на Ba, Na на Y, Be на Co и совпадающими слоями кислорода [6–8]. Пока не ясны факторы, обеспечивающие необычно высокую сорбционную способность этих соединений (до 1.5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре 300–400 °C). Данные, полученные на керамиках, свидетельствуют о том, что механизм сорбции-десорбции кислорода в $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ зависит от деталей кристаллической структуры, размера редкоземельного катиона и содержания кислорода. Единственное уточнение структуры насыщенного кислородом соединения проведено для поликристаллического образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$ методом нейтронографии [5]. В то же время некоторые авторы отмечают существующую неоднозначность данных, возникающую при сравнении поведения керамик и монокристаллов. Таким образом, актуальны задачи как выращивания монокристаллов $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, и отработки методики насыщения их кислородом, так и определения кристаллического строения высококислородных образцов.

Раствор-расплавным методом из нестехиометрического расплава системы $0.077\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}0.369\text{BaCO}_3\text{—}$

$0.554\text{Co}_3\text{O}_4$ выращены кристаллы 114Y. Чистота используемых реактивов: Y_2O_3 (ос. ч.), BaCO_3 (ос. ч.), Co_3O_4 (ч. д. а.). Тщательно перетертую исходную смесь весом 50 г загружали в алундовый тигель, который помещали в тигельную печь и нагревали до 1260 °C со скоростью 50 град/ч. После изотермической выдержки в течение трех часов температуру в печи быстро (200 град/ч) снижали до 1210 °C, выдерживали 1 ч и проводили медленное охлаждение (0.5 град/ч) до 1180 °C. Дальнейшее охлаждение осуществлялось с выключенной печью. В центре поверхности закристаллизовавшегося расплава наблюдалась протяженная полость, внутри которой образовались ограненные кристаллы черного цвета с блестящими гранями величиной до 6 мм (рис. 1а). По данным рентгеноспектрального микроанализа кристаллов соотношение катионов Y : Ba : (Co + Al) соответствует 1 : 1 : 4, распределение катионов в пределах отдельных кристаллов достаточно однородное с хорошей повторяемостью состава от кристалла к кристаллу. Средний состав кристаллов «*as grown*» — $\text{Y}_{1.04}\text{Ba}_1\text{Co}_{3.54}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{7.8}$, после насыщения кислородом — $\text{Y}_{1.02}\text{Ba}_1\text{Co}_{3.55}\text{Al}_{0.51}\text{O}_{8.4}$.

Для определения температурной зависимости равновесного содержания кислорода в соединении $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и выбора оптимальных условий отжига были проведены предварительные гравиметрические исследования образцов керамики по методике, описанной в [9]. В частности, образцы керамики подвергались последовательным отжигам на воздухе длительностью от 1 до 5 дней при температуре, изменяемой с шагом 15 °C в интервале от 180 до 490 °C как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Весовые измерения позволяли отслеживать изменение содержания кислорода Δ с разрешением Δd не хуже 0.001. Последовательные измерения при изо-

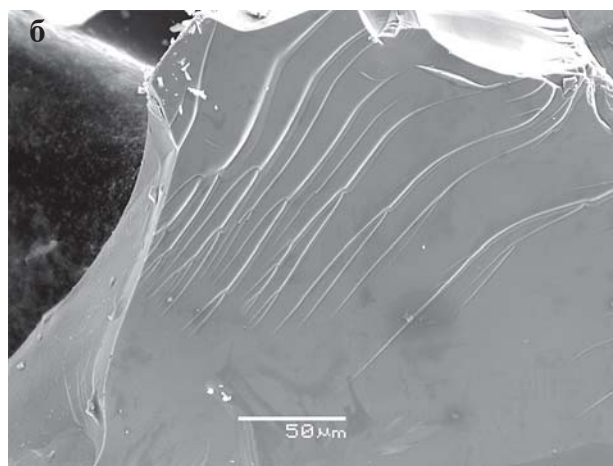
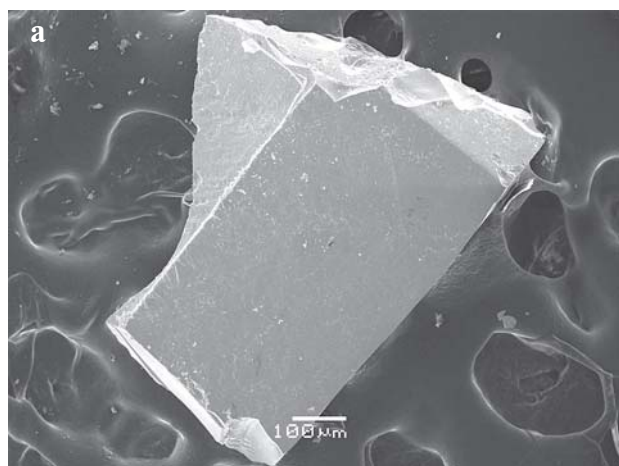


Рис. 1. Кристаллы YBaCo_4O_7 , полученные в корундовом (а) и циркониевом (б) тиглях

термическом отжиге в свою очередь позволяли судить о кинетике кислородного обмена и о характерных временах выхода на равновесное содержание кислорода при заданной температуре. Представленная на рисунке 2 зависимость $\delta(T)$ наглядно показывает, что при повышении температуры равновесное содержание кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ скачкообразно изменяется от $\delta \approx 1.4$ при низких температурах до $\delta \approx 0$ при температуре выше 320–330 °С. Изменение концентрации кислорода носит характер перехода первого рода с сопутствующим гистерезисом на кривых нагрева и охлаждения. Таким образом, в соединении $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в интервале температур от комнатной до 490 °С возможны только два равновесных (квазиравновесных) состояния с содержаниями кислорода $\delta \approx 0$ и $\delta \geq 1.4$. Все промежуточные концентрации кислорода должны соответствовать пространственно неоднородному, гетерофазному состоянию.

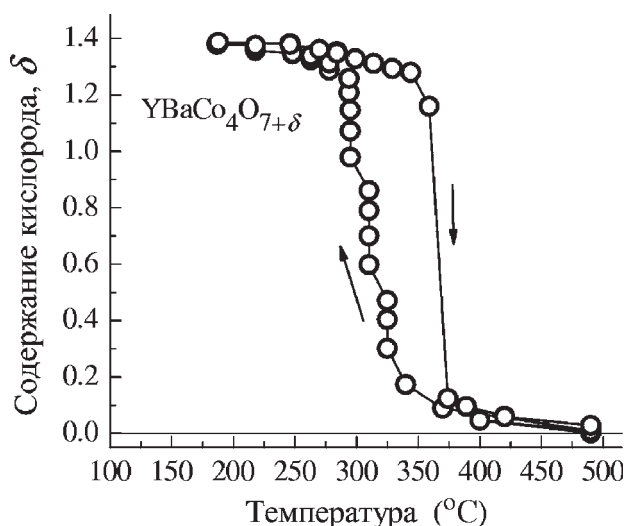


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации кислорода в массивном ($\sim 1 \text{ см}^3$) образце керамики $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, измеренная при медленном ступенчатом нагреве и охлаждении. Каждая точка на графике соответствует измерению, проведенному после ~ 24 часов изотермического отжига при указанной температуре

Данные, необходимые для определения структуры, получены на автоматическом дифрактометре Bruker (X8APEX с CCD-детектором, $\text{MoK}\alpha$, и $\theta_{\text{max}} = 32.54^\circ$). После насыщения кислородом были выбраны и расколоты несколько больших кристаллов (больше 1 мм в каждом измерении), среди обломков которых один размером $0.06 \times 0.07 \times 0.08 \text{ мм}$ в виде треугольной пирамидки со сглаженными ребрами удалось отобрать для РСА.

Отражения проиндексированы в гексагональной элементарной ячейке (пр. гр. $R\bar{6}3mc$ $a = 6.2746(9)$, $c = 10.257(3) \text{ Å}$, $V = 349.71(13) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 5.220 \text{ г/см}^3$). Как показали измерения, выращивание кристаллов кобальтатов в корундовых тиглях приводит к значительному замещению кобальта алюминием, попадающим в кристалл за счет растворения материала контейнера. По результатам РСА

определено содержание алюминия $\sim 0.76 \text{ а. е.}$ и установлено, что в структуре Al размещается в обеих позициях кобальта, но предпочитает позицию в слое Кагомэ (в исследованном кристалле содержание Al в этой позиции составляет $\sim 34 \%$). Наличие в структуре алюминия, по-видимому, сказывается на поведении кристаллов при насыщении кислородом: структурный тип сведенборгита сохраняется, изменений симметрии и метрики элементарной ячейки не наблюдается. Отсутствие существенной структурной перестройки в кристаллах с частичным замещением атомов кобальта на алюминий может быть связано как с меньшим изменением содержания кислорода ($\Delta\delta \sim 0.6$), так и с укреплением структурного тетраэдрического каркаса, вызванным замещением.

Чтобы избежать загрязнения кристаллов 114Y алюминием, поступающим в расплав вследствие взаимодействия с материалом контейнера, кристаллизацию провели в тиглях из оксида циркония. Получены чистые монокристаллы 114Y без примеси материала контейнера (рис. 1б). Параметры элементарной ячейки кристалла «as grown»: $a = 6.3058(4)$, $c = 10.2442(7) \text{ Å}$, $V = 352.77 \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 5.404 \text{ г/см}^3$, $R1 = 0.0183$, пр. гр. $R\bar{6}3mc$). Показано, что структура этого кристалла инвертирована в сравнении с изоструктурным по симметрии и метрике элементарной ячейки кристаллом исследованного ранее соединения лютеция [10], координаты которого были взяты в качестве исходных для уточнения.

Исследованный монокристалл совместно с другими кристаллами был подвержен процедуре насыщения кислородом, аналогичной описанной выше, и проведено его исследование методом РСА. Предварительные результаты свидетельствуют об изменении гексагональной симметрии на ромбическую. Параметры элементарной ячейки насыщенного кислородом кристалла $a = 10.955(2)$, $b = 12.702(2)$, $c = 10.1101(18)$, $V = 1406.8(4)$, пр. гр. $Pca2_1$ (связь ромбической и гексагональной ячеек $a_p \sim a_r \sqrt{3}/2$, $b_p \sim 2a_r$, $c_p \sim c_r$). На стадии изотропного уточнения значения R-факторов 0.1351 для 3548 наблюдаемых и 0.1453 для 3997 независимых отражений. Экспериментальный материал сложный. Монокристалльные отражения наложены на подобные порошковому кольцу. Кроме того есть данные для увеличения параметра b_p в 3 или 5 раз в сравнении с гексагональной ячейкой. Дальнейшая работа заключается либо в поиске кристалла более высокого качества, либо в разделении интенсивностей псевдопорошковой и монокристалльной фракций.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке гранта РФФИ №10-02-00-532а.

Литература

1. Rabbow C., Muller-Buschbaum H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. В. 620. S. 527.
2. Muller-Buschbaum H., Rabbow C. // Z. Naturforsch. В: Anorg. Chem., Organ. Chem. 1996. В. 51. S. 343.

3. Valldor M., Andersson M. // Solid State Sciences. 2002. V. 4. P. 923.
4. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., et. al. // Chem. Mater. 2006. V.18. P.490—494.
5. Chmaissem O., Zheng H., Hug A. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 664.
6. Pauling L., Klug H. P., Winchell A. N. // Am. Mineral. 1935. V. 20. P. 492.

7. Aminoff G. // Kunglia Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. 1933. V. 11. P. 1.
8. Huminicki D. M. C., Hawthorne F. C. // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 153.
9. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 134414.
10. Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Смоленцев А. И. и др. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. 108.

Гербертсмитит и сильно коррелированная спиновая Ферми жидкость

К. Г. Попов¹, В. Р. Шагинян²

¹Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kpopov@dm.komisc.ru*

²ПИЯФ, Санкт Петербург; *vrshag@thd.pnpi.spb.ru*

Поиск материалов, содержащих квантовые спиновые жидкости (КСЖ) является важной задачей физики конденсированного состояния вещества [1]. КСЖ может рассматриваться как экзотическое квантовое состояние вещества, сформированное из гипотетических частиц — безрядовых ферми-спинов, имеющих спин $1/2$ и способных к течению, как обычная жидкость. Экспериментальное исследование КСЖ ограничено нехваткой реальных веществ, в которых они могут существовать. Точнее, до недавнего времени не было найдено ни одного надежного модельного вещества с КСЖ, хотя можно было назвать несколько возможных кандидатов в их число.

Настоящая статья посвящена идентификации КСЖ в гербертсмитите (Herbertsmithite), $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Гербертсмитит (рис. 1) представляет из себя прозрачные кристаллы зеленого цвета. Это изолятор. В $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ионы Cu^{2+} , (рис. 2, синие шары), имеющие спин $S = 1/2$, образуют плоские слои из кагеме решеток, которые разделены немагнитными промежуточными слоями из атомов Zn и Cl (рис. 2, зеленые и красные шары). Слои из ионов Cu^{2+} могут рассматриваться как двухмерные (2D) подсистемы с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием в перпендикулярном к их поверхности направлении. Специальные эксперименты [2] показали, что в них нет ни дальнего магнитного порядка, ни замораживания типа спинового стекла вплоть до температуры

50 мК. Это делает $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ лучшим кандидатом на вещество, в котором реализуется КСЖ.

Кагеме решетка это композиция из трех наборов параллельных эквидистантных линий, повернутых друг относительно друга на угол 60° , образующих двухмерную или трехмерную структуру, расположенную на поверхности и состоящую из соприкасающихся вершинами треугольников.

Магнитная (спиновая) система называется геометрически фрустрированной, если она не способна минимизировать элементарные взаимодействия между спинами из-за особенностей геометрического строения системы. Стремясь к минимуму энергии, которому соответствует антиферромагнитное состояние, система встречает затруднение в выборе ориентации одного спина из трех (рис. 3), пытаясь ориентировать его антипараллельно двум другим, что невозможно. Теоретическое изучение фрустраций в элементарных ячейках кагеме решеток показало, что в в одночастичном спектре возбуждений такой системы существуют бездисперсионные, топологически защищенные ветви с нулевой энергией (рис. 4), известные как «плоская зона» [6, 7]. Именно такая «плос-



Рис. 1

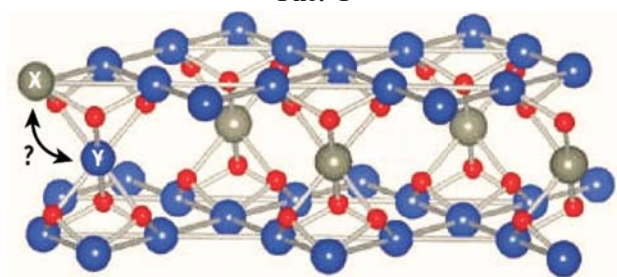


Рис. 2

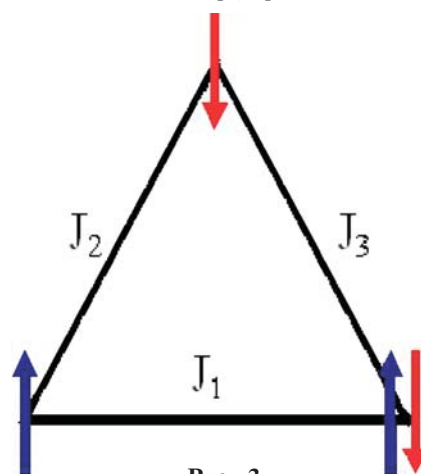


Рис. 3

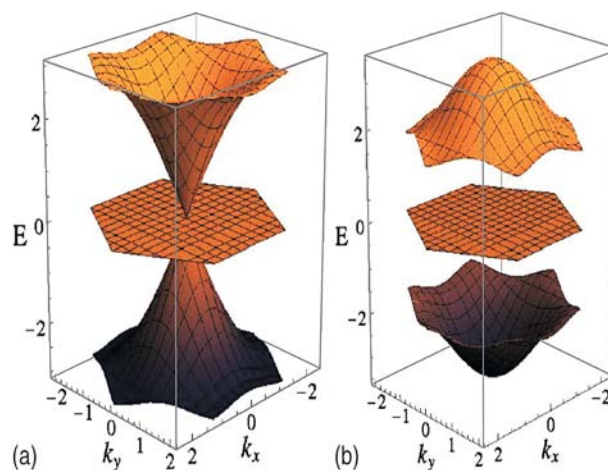


Рис. 4

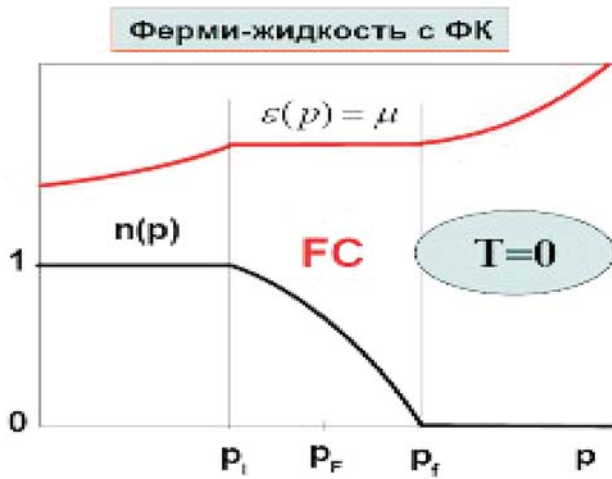


Рис. 5

кая зона» (рис. 5) в теории Ферми конденсатного квантового фазового перехода (ФКФП) определяет нефермижидкостное поведение системы. В этом случае спиновую систему $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ можно считать сильно коррелированной квантовой спиновой жидкостью (СККСЖ). Поскольку мы имеем дело с (3D) соединением $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, а не с идеальной (2D) кагоме решеткой, мы должны понимать, что реальное состояние СККСЖ может быть установлено только путем анализа экспериментальных данных.

Недавно проведенные экспериментальные исследования магнитной восприимчивости гербертсмитита [2] при низких температурах и в широком диапазоне магнитных полей продемонстрировали его необычные свойства (рис. 6). Если для нормальной Ферми жидкости магнитная восприимчивость

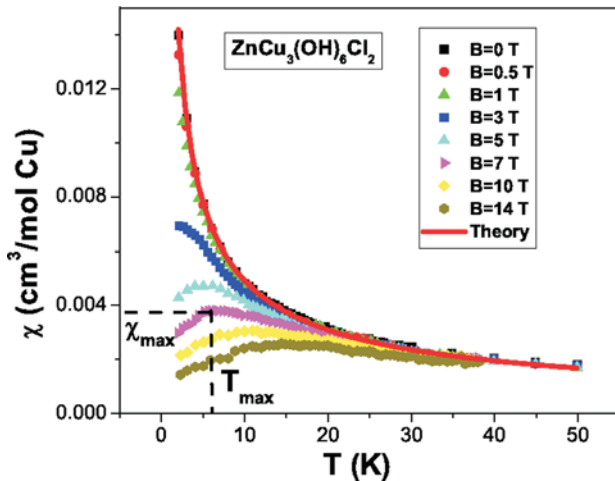


Рис. 6

не зависит от температуры и магнитного поля, то здесь мы видим, что это выполняется только для очень низких температур и сильных полей. Для большей части диапазона изменения температуры и магнитного поля наблюдаемое поведение ассоциируется со свойствами аномальной Ферми жидкости. Причем оно очень напоминает поведение металлов с тяжелыми фермионами (ТФ) и (2D) ^3He .

Для описания этих свойств в рамках развиваемой нами теории фермионного конденсата [6] была

использована модель спиновой ферми-жидкости [7, 8]. Сама идея спиновой жидкости не нова. Однако СККСЖ применительно к гербертсмититу была применена нами впервые. Спиновая ферми-жидкость, предложенная нами, имеет следующие свойства: она состоит из квазичастиц-возбуждений, которыми являются безщелевые перевороты спинов; квазичастицы не имеют заряда; масса квазичастиц при $T \rightarrow 0$ стремится к бесконечности; квазичастицы перемещаются по кагоме решетке; Критическая точка системы находится в начале координат фазовой T-B диаграммы.

Что может сказать наша теория о полученных кривых и о свойствах системы их породившей? Зависимость эффективной массы фермионов от температуры при переходе из режима LFL в NFL и соотношение $\chi(T) \sim M^*(T)$ (здесь M^* — эффективная масса квазичастицы) позволяют построить фазовую T-B диаграмму системы (рис. 8). Рассмотрим вставку в рис. 8. При малых температурах система находится в LFL режиме и магнитная восприимчивость не зависит от температуры, затем наблюдается переходная область, после чего начинается режим NFL вплоть до границ справедливости теории. В области NFL $\chi(T) = aT^{-2/3}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Переходную область можно характеризовать положением максимума функ-

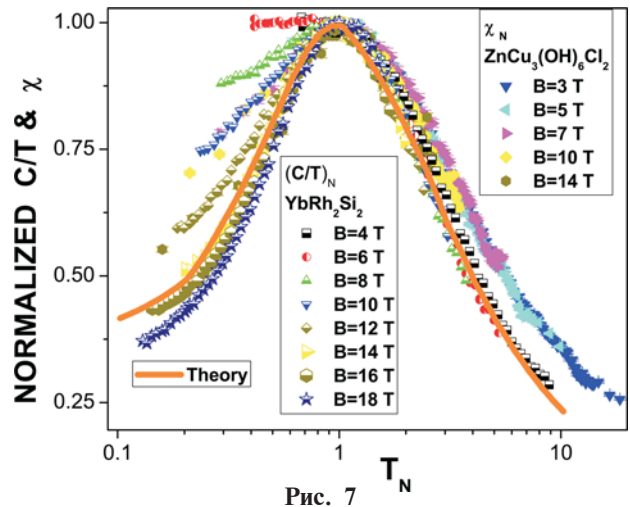


Рис. 7

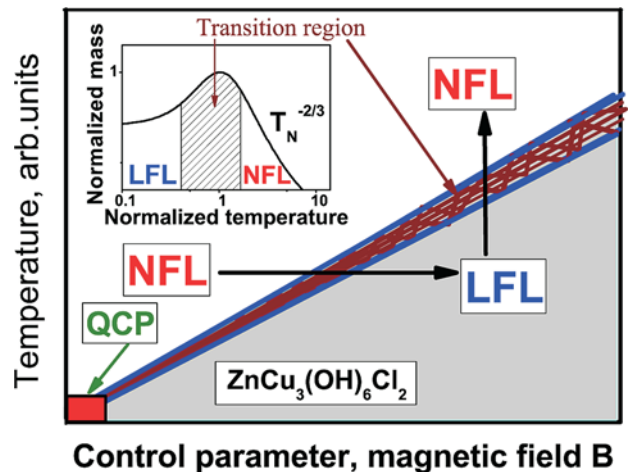


Рис. 8

ции $M^*(T) \sim T_{\max}$. Зависимость $T_{\max}(B)$ имеет вид линейной функции выходящей из 0, поэтому фазовая диаграмма имеет вид сектора, выходящего из нуля и обозначающего переходную область. Из экспериментальных кривых видно, что ширина переходной области увеличивается с ростом магнитного поля. Выше переходной области находится режим NFL, ниже ее LFL-режим. Видно, что систему можно перевести из одного режима в другой, изменяя ее температуру (вертикальная стрелка) или наложенное на нее магнитное поле (горизонтальная стрелка).

Как следует из теории, функции $\chi(T, B)$, должны допускать скейлинговое преобразование к универсальному виду. Это преобразование сводится к нормировке аргумента T каждой функции $\chi(T, B = \text{const})$ на его значение, при котором функция достигает максимума $T_{\max}(B = \text{const})$, а самой функции на ее максимальное значение. На графике (рис. 7) видно, что все экспериментальные кривые совпали. Для сравнения на том же графике приведены данные по измерениям коэффициента Зоммерфельда (C/T) в металле с тяжелыми фермионами, YbRh_2Si_2 . Сплошной линией представлен результат нашего расчета.

Таким образом проведенное рассмотрение позволяет сделать следующие выводы.

1. Наряду с ВТСП, металлами с тяжелыми фермионами и квазидвумерным изотопом ^3He спиновая

ферми жидкость в гербертсмитите является еще одним подклассом сильно коррелированных ферми-систем.

2. Модель спиновой жидкости тяжелых фермионов в кагOME решетке адекватно описывает термодинамические свойства гербертсмитита.

3. Теория фермионного конденсата не только позволила объяснить физические свойства гербертсмитита, но и определила их универсальность.

Литература

1. Balents L., Spin liquids in frustrated magnets // Nature. 2010. V. 464. P. 199—208.
2. Helton J. S., et al., Dynamic Scaling in the Susceptibility of the Spin—1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet Herbertsmithite // Phys. Rev. Lett. 2010. v. 104, p. 147201—4.
3. Green D., Santos L., Chamon C., Isolated flat bands and spin—1 conical bands in two-dimensional lattices // Phys. Rev. B. 2010. v. 82, p. 075104—10.
4. Heikkila T. T., Kopnin N. B., Volovik G. E. Flat bands in topological media. <http://arxiv.org/abs/1012.0905v5>
5. Shaginyan V. R., Amusia M. Ya, Msezane A. Z. and Popov K. G., Scaling Behavior of Heavy Fermion Metals // Phys. Rep. 2010. V. 492. P. 31—109.
6. Shaginyan V. R., Msezane A. Z. And Popov K. G., Thermodynamic Properties of Kagome Lattice in $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ Herbertsmithite // Phys. Rev. B, 2011, V. 84, p. 060401—4.
7. Shaginyan V. R., Msezane A. Z., Popov K. G., Stepanovich V. A., Japaridze G. S. Identification of Strongly Correlated Spin Liquid in Herbertsmithite // EPL, 2012, v. 97, 56001—6.

Состояние адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля

М. А. Рязанов

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Широкое использование скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации [1] вызвало многочисленные исследования по изучению форм состояний водорода, как одного из участников каталитического процесса, на поверхности данного катализатора. Наиболее распространенной точкой зрения является вывод, что адсорбированный водород присутствует на поверхности скелетного никеля, по крайней мере, в виде одной молекулярной и двух атомарных, в той или иной мере ионизированных, форм [1—3]. В связи с этим представляет интерес использовать метод рК-спектроскопии [4—6], ранее применявшийся при изучении кислотно-основных свойств суспензий и золь оксидов алюминия и титана.

В общем случае метод рК-спектроскопии (в рамках соответствующего математического аппарата [4—7]) позволяет представить экспериментальную зависимость того или иного свойства системы как функции некоторого независимо изменяющегося параметра (состава системы, рН и т. п.) в виде суммы вкладов, обусловленных имеющимися в системе химическими равновесиями и характеризующимися соответствующими константами равновесия или величинами рК, и определить их число. Результаты рК-спектроскопии удобно представлять в виде гистограммы (рК-спектра), по оси абсцисс которой откладываются величины рК, а по оси ординат — относительная мольная доля вклада соответствующего химического равновесия. Таким образом, площадь той или иной полосы рК-спектра равна вероятности того, что величина рК, характеризующая данное равновесие, лежит в интервале, равном ширине этой полосы, а число групп рядом расположенных полос на рК-спектре, очевидно, равно числу соответствующих химических равновесий. В случае изучения форм состояний водорода на поверхности скелетного никеля в качестве соответствующего свойства системы будем использовать [3] величину адсорбции водорода (в см³/г) как функцию относительного давления водорода в системе, которая при условии, что адсорбция водорода сопровождается его диссоциацией на атомы, может быть представлена в виде [8]:

$$a = \sum_i a_i^0 \frac{\sqrt{b_i P}}{1 + \sqrt{b_i P}}, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем центрам адсорбции, число которых в общем случае неизвестно. Здесь a_i^0 — максимальная емкость (предельная адсорбция) данного адсорбционного центра, b_i — соответствующий данному центру коэффициент адсорбции, P — давление водорода в системе. Поскольку давление в экспериментальных данных [3] выражено в относительных единицах, удобно перейти в этом

уравнении к логарифмическим единицам:

$$a(pP) = \sum_i a_i^0 \frac{1}{1 + 10^{(-pK_i + pP)/2}}, \quad (2)$$

в котором $pP = -\lg P$ и $pK_i = -\lg K_i = \lg b_i$, где K_i , соответствующая величине b_i , константа десорбции. В соответствии с методикой рК-спектроскопии [4, 7] полученное уравнение можно представить в виде:

$$a(pP) = \sum_{j=0}^l \alpha_j \frac{1}{1 + 10^{(-(pK_{\min} + j\Delta pK) + pP)/2}}, \quad (3)$$

$$\alpha_j = \begin{cases} 0 & \text{если } pK_{\min} + j\Delta pK \leq pK_i \leq pK_{\min} + (j+1)\Delta pK \\ a_i^0, & \text{иначе} \end{cases}$$

Суммирование в уравнении (3) проводится по всем значениям рК, лежащим в интервале между $pK_{\min}$ и $pK_{\max}$ и меняющихся с шагом ΔpK . Величина l определяется выбранным шагом изменения рК и равна $l = (pK_{\max} - pK_{\min})/\Delta pK$. Величины $pK_{\min}$ и $pK_{\max}$ ограничивают все возможные величины рК_i (в идеале от $-\infty$ до $+\infty$) и наряду с ΔpK выбираются заранее исследователем. Обычно величина полагается равной 0.1 или 0.2. При решении системы уравнений (3) используется метод наименьших квадратов с ограничением на положительные значения корней (алгоритм NNLS [9]), поскольку числа a_i^0 всегда больше нуля. Таким образом, в результате решения системы (3) получаем набор чисел a_i^0 , каждое из которых соответствует величине рК_i, заданной с точностью $\pm 1/2 \cdot \Delta pK$. Результаты решения можно представить в виде гистограммы, по оси ординат которой откладывается величина $q_i = a_i^0 / \sum_j a_j^0$. Соответствующая гистограмма для $\Delta pK = 0.1$, построенная на основе экспериментальных данных [3], приведена на рис. 1. На рис. 2 результаты расчета зависимости величины адсорбции от величины рP на основе рК-спектра сравниваются с экспериментальными данными, что показывает

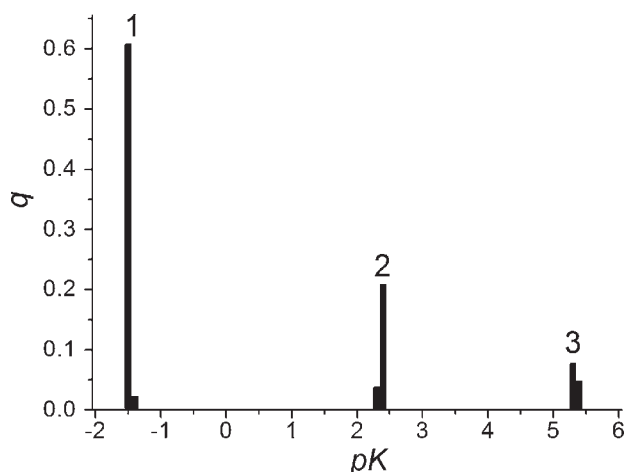


Рис. 1. рК-спектр адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля

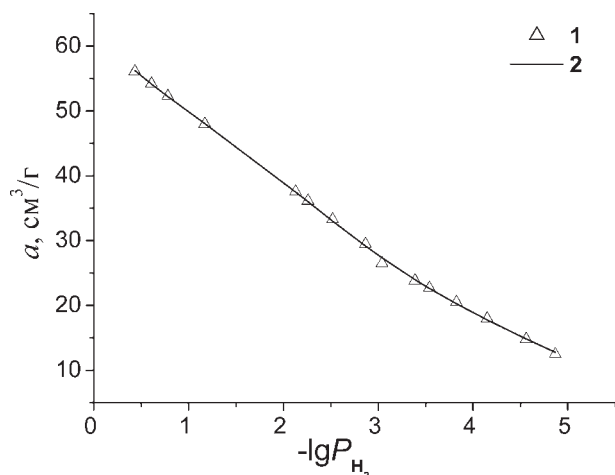


Рис. 2. Зависимость адсорбции водорода на скелетном никеле от $-\lg P_{H_2}(pP)$:

1 — эксперимент [3], 2 — расчет из рК-спектра

адекватное представление экспериментальной зависимости приведенным на рис. 1 рК-спектром.

Из полученного рК-спектра видно, что в результате адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля можно идентифицировать три различных адсорбционных центра, которые характеризуются следующими средними значениями показателей констант десорбции:

- 1) $\overline{pK}_1 = -1.50 \pm 0.02 (q_1 \cong 0.63)$,
- 2) $\overline{pK}_2 = 2.34 \pm 0.04 (q_2 = 0.24)$,
- 3) $\overline{pK}_3 = 5.34 \pm 0.05 (q_3 = 0.12)$.

Полученный здесь рК-спектр адсорбированного на поверхности скелетного никеля водорода соответствует спектру программированной термодесорбции водорода работы [2], в которой γ , β , α формы водорода с температурами максимумов десорбции 186K, 327K и 458K, очевидно, соответствуют 1, 2, 3 центрам адсорбции. Наиболее слабо связанная с

поверхностью никеля γ -форма водорода может быть отождествлена с присутствием на поверхности никеля молекулярного водорода, поскольку энергии, выделяющейся при взаимодействии двух атомов водорода с центрами вида 1, вряд ли будет достаточно для полной диссоциации молекулы водорода на атомы.

Поскольку адсорбция атомов водорода сопровождается образованием виртуальных поверхностных соединений типа NiH, то представленный здесь рК-спектр можно рассматривать как распределение активных центров на поверхности скелетного никеля (в соотношении 5:2:1), которое должно быть, очевидно, связано с кристаллической структурой его поверхности.

Литература

1. Улитин М. В., Барбов А. В., Лефедова О. В., Госиткин В. П. // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 5. С. 62.
2. Znak L., Zielinski J. // Langmuir. 2006. V. 22 (21). P. 8758.
3. Барбов А. В., Шепелев М. В., Филиппов Д. В., Улитин М. В. // Журн. физич. химии, 2010. Т. 84. С. 1757.
4. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.
5. Ryazanov M. A., Dudkin B. N. // Russ. Journ. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 83. No. 13. P. 2318.
6. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н., Лоухина И. В. // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Коллект. монография под ред. О. И. Койфмана и М. В. Улитина. Иваново, 2009. С. 64.
7. Рязанов М. А. Труды конф. «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». Иваново, Плес, 2010. С. 57.
8. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 304 с.
9. Лоусон Ч., Хенсон Д. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1986. 230 с.

Структурная эволюция цеолитов стильбита и стеллерита при высоком давлении

Ю. В. Сереткин^{1,2}, В. В. Бакакин^{3*}, А. Ю. Лихачева¹, С. В. Ращенко^{1,2}

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; yuvv@igm.nsc.ru

²НГУ, Новосибирск

³ИНХ СО РАН, Новосибирск; bakakin@niic.nsc.ru

Микро- и мезопористые соединения с «открытым» каркасом являются перспективными объектами для практического использования благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1]. Их трансформационные, каталитические и ионообменные свойства, способность к ионной проводимости и фотолюминесценции интенсивно исследуются. Однако индуцированное давлением структурное модифицирование этих материалов изучено существенно меньше. Поведение цеолитов при высоком давлении разнообразно вследствие высокой вариации их структурных характеристик. Так, для волокнистых цеолитов обнаружено явление сверхгидратации — внедрение дополнительных молекул H_2O в каналы с заселением вакантных позиций, сопровождаемое скачкообразным увеличением объема [2–4]. Дополнительная гидратация возможна и без структурных превращений, когда внедренные молекулы дозаселяют уже частично занятые позиции [5]. При отсутствии вакантных позиций состав цеолита остается неизменным, и цеолит испытывает регулярное сжатие с сохранением либо понижением симметрии [6–8]. Цеолиты изоморфного ряда стильбит–стеллерит $Ca_4Na_x[Al_{8+x}Si_{28-x}O_{72}] \cdot nH_2O$ интересны в этом отношении наличием в их структуре вакантных позиций, потенциально пригодных для заселения молекулами H_2O . Особенностью этих цеолитов является изолированность от каркаса основных катионов Ca^{2+} , имеющих в ближайшем окружении только молекулы H_2O . При одинаковой топологии крайние члены ряда имеют разную симметрию, обусловленную различиями в заселении катионных позиций.

Методами порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения изучено поведение цеолитов изоморфного ряда стильбит–стеллерит при сжатии в проникающей (водосодержащей) среде в ячейке высокого давления. Моноклинный стильбит $[Ca_{4.00}Na_{1.47}(H_2O)_{30}][Al_{9.47}Si_{26.53}O_{72}]$ на начальном этапе (до $P \approx 2.5$ ГПа) демонстрирует существенно большую сжимаемость, нежели ромбический стеллерит $[Ca_{3.77}(H_2O)_{28}][Al_{7.54}Si_{28.46}O_{72}]$ (рис. 1). В дальнейшем наклон зависимости $V(P)$ стильбита уменьшается, и обе кривые идут параллельно. Объем э. я. стеллерита уменьшается с ростом давления практически линейно. Данные порошкового эксперимента свидетельствуют об обратимой аморфизации стеллерита при давлении около 6 ГПа. После сброса давления дифракционная картина восстанавливается. Дифракционный профиль стильбита, напротив, сохраняется без существенных изменений во всем интервале давления вплоть до 6.7 ГПа.

Для стеллерита также были проведены две серии моно-кристаллических рентгеноструктурных экспе-

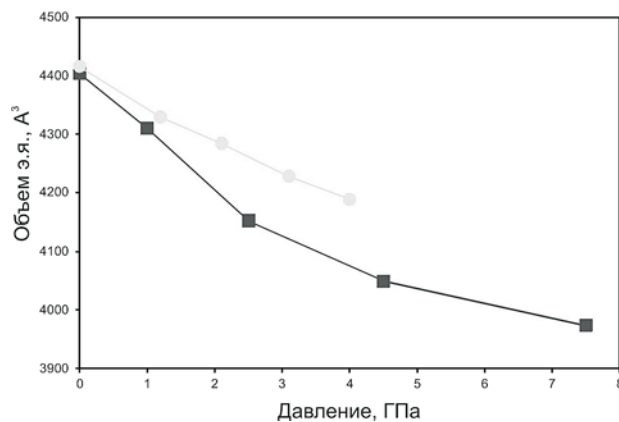


Рис. 1. Изменение объема э. я. стеллерита (%) и стильбита (%) при сжатии в проникающей среде (результаты порошкового эксперимента)

риментов с использованием ячейки с алмазными наковальнями. Эксперименты проводились при сжатии образца в воде (до 1.5 ГПа, 5 точек) и в смеси метанола и этанола в соотношении 4:1 (до 5.7 ГПа, три точки). Согласно монокристалльным данным, сжимаемость стеллерита в воде и спирте близка (рис. 2) при несколько большей сжимаемости в спирте. Структура при 0.76 ГПа уточнена в пр. группе $Fmmm$. При 1.62 ГПа метрика стеллерита определяется как моноклинная (табл. 1). Можно заключить, что вблизи 1 ГПа стеллерит испытывает фазовый переход II-го рода с понижением симметрии от $Fmmm$ до $F2/m$ ($C2/m$ в стандартной установке).

На начальном участке наблюдается несколько заторможенный темп сжатия. Данный эффект мы объясняем сохранением ромбической симметрии структуры; после перехода в моноклинную сингонию у соединения появляется возможность ускоренного сжатия.

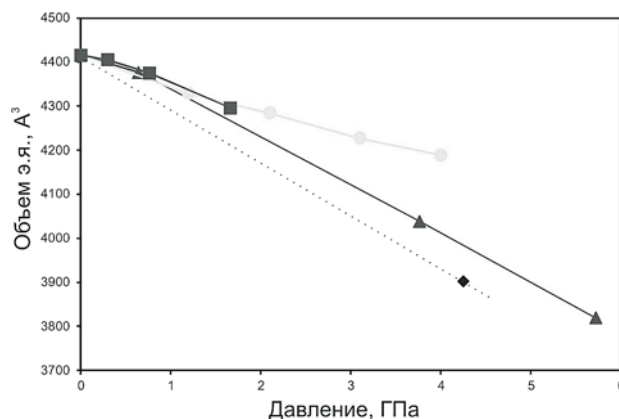


Рис. 2. Объем э. я. стеллерита по данным монокристаллического эксперимента при сжатии в воде (■), спирте (▲) и их смеси (◆). Для сравнения приведены результаты сжатия стеллерита в проникающей среде по порошковым данным (●)

Кристаллоструктурные параметры стеллерита по данным монокристалльного эксперимента

P, ГПа	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³	Пр. группа
0.0001	13.6024(6)	18.2066(7)	17.8286(7)	90	4415.3(3)	Fmmm
Сжатие в воде						
0.30	13.5757(5)	18.2037(9)	17.825(3)	90	4405.1(8)	Fmmm
0.76	13.5382(5)	18.1613(9)	17.795(3)	90	4375.3(8)	Fmmm
1.62	13.4883(11)	18.059(2)	17.635(6)	90.380(15)	4296(1)	F2/m
Сжатие в смеси метанол:этанол 4:1						
0.65	13.5545(7)	18.1442(14)	17.784(3)	90	4373.7(8)	Fmmm
3.75	13.261(2)	17.821(5)	17.090(10)	90.96(3)	4038(2)	F2/m
5.88	13.202(4)	17.603(8)	16.43(3)	90.40(7)	3819(5)	F2/m
Сжатие в смеси метанол:этанол:вода 1.6:0.4:1.0						
4.24	13.2887(14)	17.661(5)	16.668(2)	91.248(10)	3902(1)	F2/m

Результаты уточнения структуры показывают, что сжатие в воде уже на первом этапе приводит к увеличению координационного окружения катиона с семи до восьми молекул H₂O за счет дозаселения водных позиций, частично занятых уже при нормальных условиях. Отмеченные выше потенциальные позиции В, С и D остаются вакантными. При дальнейшем сжатии состав стеллерита не меняется. Аналогичная картина наблюдается и для образца, сжатого в смеси спиртов, что, очевидно, связано с присутствием в ней некоторого количества сорбированной воды.

Сравнение результатов монокристалльных и порошковых экспериментов показало следующее. На начальном этапе (<1.5 ГПа) сжимаемость стеллерита слабо зависит от среды сжатия и размерной характеристики образца. При дальнейшем повышении давления зависимости V(P) для порошкового образца, сжатого в смеси вода—метанол—этанол, и монокристалла, сжатого в смеси метанол—этанол, расходятся (рис. 2). Последнее заставило нас предположить, что сжатие стеллерита в проникающей среде приводит к постепенной — с ростом давления — дополнительной гидратации за счет заселения молекулами H₂O позиций В, С и/или D, вакантных при нормальных условиях. Малое содержание воды в смеси спиртов недостаточно для проявления этого эффекта, что и объясняет различия в ходе кривых.

В связи с выявленным эффектом был проведен контрольный монокристалльный эксперимент по сжатию стеллерита в смеси метанол:этанол:вода в соотношении 1.6:0.4:1 до давления 4.25 ГПа. Качество дифракционного массива из-за кристаллизации льда оказалось недостаточным для уточнения структуры, и мы ограничились определением метрики э. я. Степень сжатия образца свидетельствуют об отсутствии гидратации стеллерита в заданных условиях: объем э.я. оказался даже несколько меньше, чем при сжатии в спирте (рис. 2, табл. 1). В эксперименте явно проявилось наличие описанного выше фазового перехода: кроме приобретения моноклинной метрики, монокристалл стал псевдомороэдрическим двойником с плоскостью двойникования (100).

Обнаруженные различия в поведении порошковых и монокристалльных образцов могут быть связаны со структурными особенностями цеолитов с каркасом топологического типа STI. Двумерная система

относительно узких каналов определяет изолированность водно-катионных ассоциатов Ca(H₂O)₇₋₈ друг от друга. Отсутствие взаимодействия между молекулами H₂O, характерного для широкопористых цеолитов, существенно ограничивает их диффузионную подвижность, затрудняя процесс дополнительной гидратации, что особенно существенно для монокристалла с характерными размерами ~0,1 мм. Тонкодисперсный порошок, имеющий к тому же большое количество образованных при истирании дефектов, обладает существенно большими сорбционными возможностями. Таким образом, различия в порошковых и монокристалльных данных, очевидно, связаны с размерными характеристиками образцов, сказывающимися на кинетике дополнительной гидратации, индуцированной давлением.

Эксперименты на оборудовании ЦКП СЦСТИ частично поддержаны Минобрнауки России. Работа поддержана РФФИ (грант 10-05-00483).

Литература

- Gatta G. D. A comparative study of fibrous zeolites under pressure // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 411—421.
- Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V., Fursenko B. A. et al. Structural evolution of natrolite during over-hydration: a high-pressure neutron diffraction study // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17, N 2. P. 305—313.
- Likhacheva A. Yu., Seryotkin Yu. V., Manakov A. Yu. et al. Pressure-induced over-hydration of thomsonite: a synchrotron powder diffraction study // Amer. Mineral. 2007. V. 92, N 10. P. 1610—1615.
- Likhacheva A. Yu., Seryotkin Yu. V., Manakov A. Yu. et al. Pressure-induced over-hydration of scolecite: a synchrotron powder diffraction study // Z. Kristallogr. Suppl. 2007. V. 26. P. 405—410.
- Rashchenko S. V., Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V. An X-ray single-crystal study of alkaline cations influence on laumontite hydration ability: II. Pressure-induced hydration of Na,K-rich laumontite // Micropor. Mesopor. Mater. 2012 (in press)
- Gatta G. D., Boffa Ballaran, Comodi P., Zanazzi P. F. Comparative compressibility and equation of state of orthorhombic and tetragonal edingtonites // Phys. Chem. Minerals. 2004. V. 31. P. 288—298.
- Lee Y., Hriljac J. A., Vogt T. Pressure-induced migration of zeolitic water in laumontite // Phys. Chem. Minerals. 2004. V. 31. P. 421—428.
- Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V. Structural evolution of hemimorphite at high pressure up to 4.2 GPa // Phys. Chem. Minerals. 2011. V. 38, N 9. P. 679—684.

Сравнительное исследование графита, антраксолита и шунгита в связи с оценкой характера и пределов трансформации конденсированных углеродистых веществ в геологических условиях

В. И. Силаев, Е. А. Голубев, Ю. С. Симакова, В. А. Петровский, А. Ф. Хазов
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geokomisc.ru

В настоящее время уже очевидно, что объектами минералогии и минералогической кристаллографии практически наравне являются как собственно минералы — кристаллические продукты геологических процессов, так и минералоиды — твердые некристаллические образования, среди которых важнейшее место занимают конденсированные углеродистые вещества различного геологического происхождения. Последние давно исследуются с целью получения данных о процессах трансформации нефтей и дисперсного органического вещества в геологических условиях [1, 2], а также оценки уровня регионального и локального метаморфизма горных пород [3, 4]. Со временем изучение твердых битумов еще более актуализировалось в связи с поиском возможностей получения новых материалов с уникальными свойствами путем трансформации некристаллических углеродистых веществ в квазикристаллические [5—7].

Нами были проведены исследования природных и синтетических образцов графита, антраксолита и шунгита с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии (трансмиссионный ЭМ FEI CM 300UT/FEG), атомно-силовой микроскопии (ARIS3500), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-6400), ЭПР-спектроскопии (SE/X-2547) и термического анализа (DTG-60A/60AH).

Графит был представлен тремя синтетическими и двумя природными образцами (рис. 1, а—в).

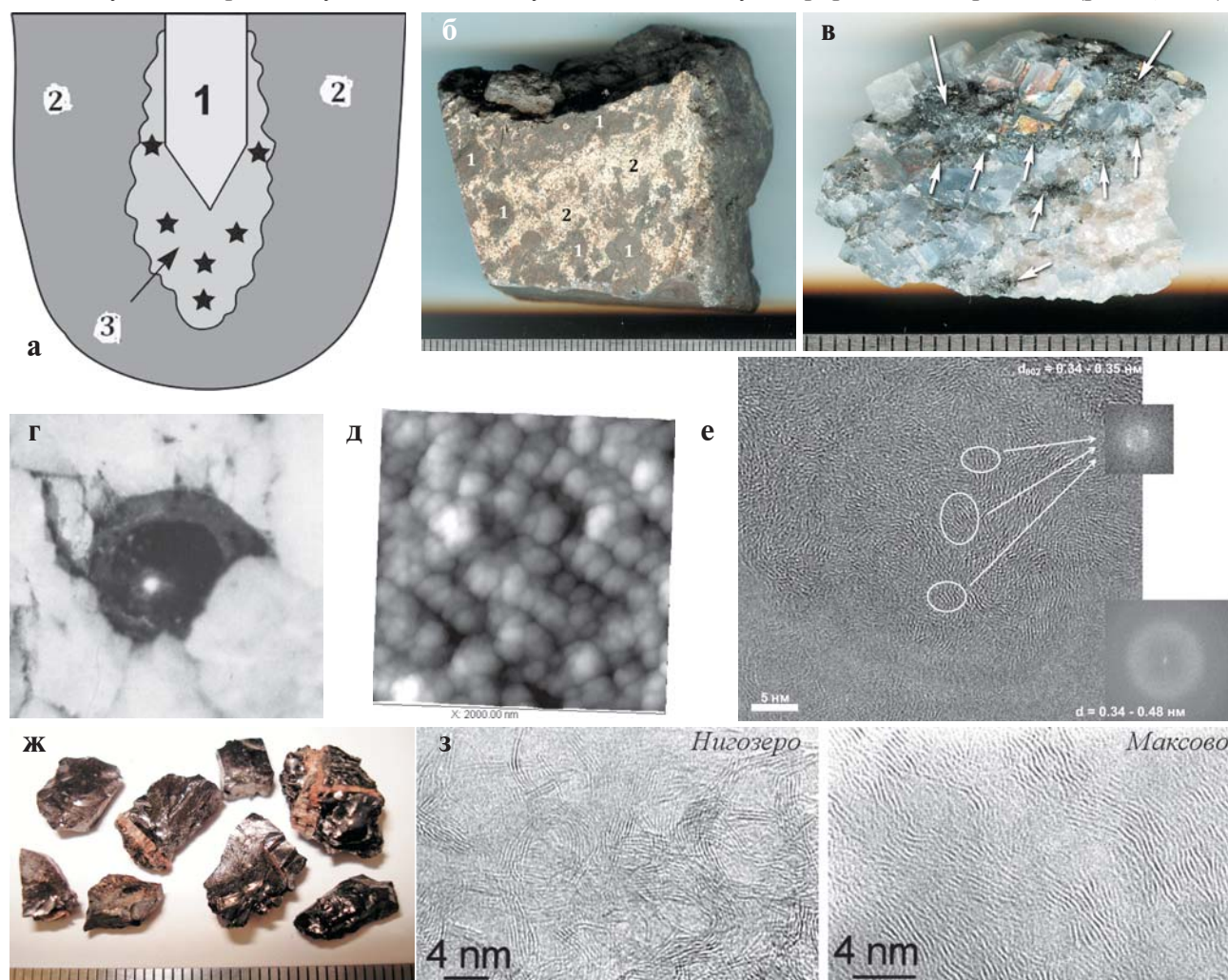


Рис. 1. Объекты исследований:

а — синтетический графит марки ОСЧ, используемый в опытах получения искусственного карбонадо (на схеме «графитового стакана»: 1 — железный стержень, 2 — исходный графит, 3 — графит в зоне кристаллизации алмаза); б, в — природные графиты из соответственно углеродизированных апобазитовых метасоматитов на месторождении Тасказган (1 — графит 2 — цеолиты) и углеродизированных карбонатных метасоматитов на Тюхтерецком проявлении (графит показан стрелками, светлое — кальцит); г—е — общий вид (г), глобулярное внутреннее строение по данным АСМ (д) и атомное строение по данным ВРЭМ (е) антраксолита; ж, з — общий вид (ж) и атомное строение (з) шунгита [10]

Один из синтетических образцов являлся исходным техническим графитом марки ОСЧ, два других были извлечены из реакционной камеры после завершения эксперимента с получением искусственных микрополикристаллических алмазов [8]. Источниками природного графита послужили сильно углеродизированные апобазитовые метасоматиты на месторождении Тасказган (Узбекистан) и углеродизированные карбонатные метасоматиты на Тюхтерецком проявлении (Восточная Сибирь). На рентгеновских дифрактограммах синтетических образцов (рис. 2) в области 25—65° углов 2 Θ наблюдается достаточно широкая серия рефлексов, самыми интенсивными из которых являются базальные отражения от (002) и (004). Наряду с этими отражениями были зафиксированы рефлексы от (100), (101), (102), (103). Положение и соотношения интенсивностей пиков устойчивы, значения межплоскостных расстояний d/n

для основных базальных отражений составляют соответственно 3.35—3.375 и 1.674—1.683 Å. Важной особенностью рентгеновских дифрактограмм графита, использованного для получения синтетических карбонадо, является интенсивный рефлекс с d/n 2.06 Å, который отвечает отражению от (111) в структуре алмаза, присутствующего в качестве гетерофазной примеси. Исследования показали, что соотношение интенсивностей основного графитового отражения от (002) и алмазного отражения от (111) в этих образцах соответствует распределению синтезированной алмазной фазы в реакционной зоне «графитового стакана». Параметры элементарной ячейки (п. э. я.) синтетических образцов графита составили (Å): для исходного графита марки ОСЧ $a = 2.1294 \pm 0.0022$; $c = 6.7463 \pm 0.0052$; для графита с примесью алмазной фазы $a = 2.1363 \pm 0.0009$; $c = 6.7146 \pm 0.0019$. На дифрактограммах природных

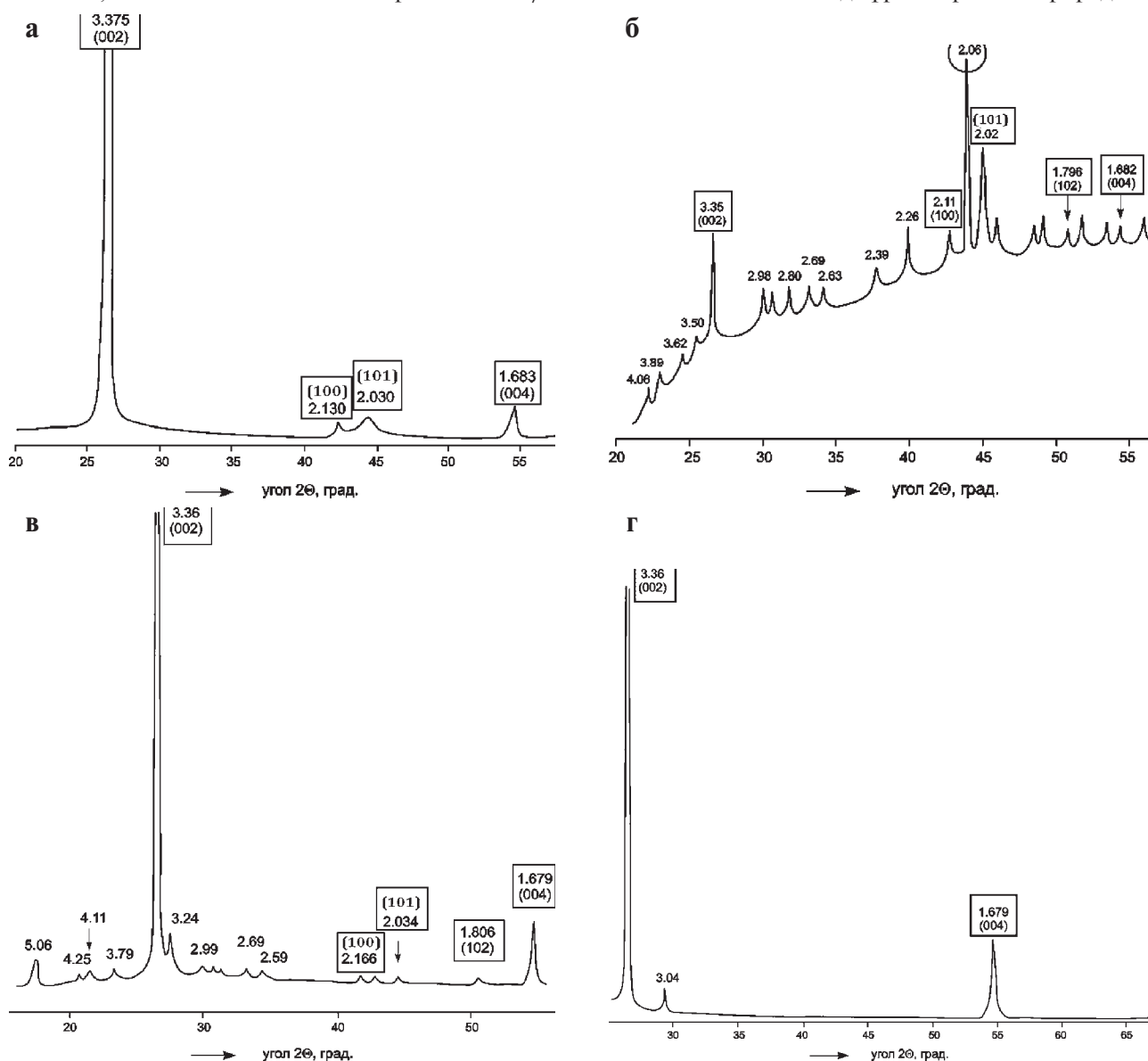


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтетического и природного графита:

а — синтетический особо чистый; **б** — синтетический особо чистый после использования в опытах получения синтетического карбонадо; **в** — из углеродизированных апобазитовых метасоматитов; **г** — из углеродизированных метасоматитов. На дифрактограммах рамками отмечены рефлексы, отвечающие графиту, кружками — основной диагностический рефлекс от (111) в алмазной фазе

образцов графита наблюдаются те же графитовые рефлексy с очень близким соотношением интенсивностей. Значения d/n для базальных отражений составляют 3.36 и 1.679 Å. Параметры э. я., рассчитанные для тасказганского графита, составили $a = 2.1362 \pm 0.0030$ Å; $c = 6.7261 \pm 0.0055$ Å. На кривых нагревания (рис. 3, а, б) графиту отвечает единственный экзотермический пик, положение которого явно коррелируется со степенью кристалличности этого минерала. Для относительно плохо окристал-

лизованных образцов температура начала выгорания углеродистого вещества варьируется в пределах 600—650 °С, а температура экстремума устанавливается в пределах 750—815 °С. Для наиболее кристаллических образцов графита эти значения заметно сдвигаются в область более высоких температур, составляя соответственно 715—740 и 860—870 °С. Наш опыт показал, что природные образцы по своим термическим свойствам большей частью соответствуют относительно плохо окристаллизованному графиту.

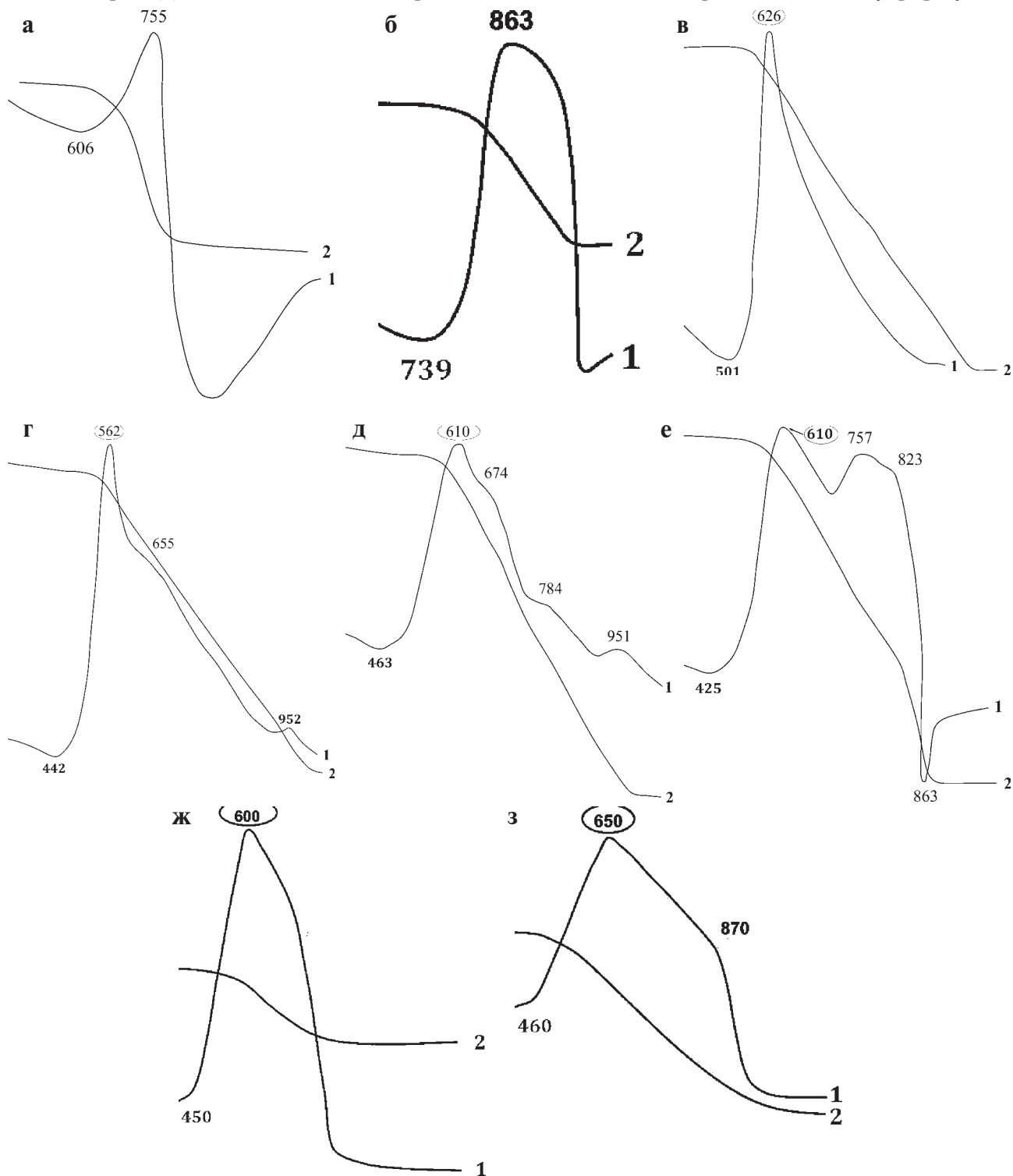


Рис. 3. Типичные результаты термического анализа графита (а, б), антраксолита (в, г) и шунгита (д—з). 1, 2 — кривые соответственно нагревания и потери веса. Кружками отмечены температуры характерных экстремумов выгорания углеродистого вещества в антраксолите и шунгите

Антраксолит для исследований был отобран из стратиформных полиметаллических месторождений Вайгач-Южноновоземельского антиклинория [9] и палеозойских доломитолитов на Приполярном Урале (рис. 1, г–е). По данным АСМ исследуемые битумы характеризуются наноглобулярной структурой, размер глобул варьируется в пределах 50–450 нм. Форма некоторых частиц отклоняется от сферической, обнаруживая некоторую угловатость и даже признаки трапециэдронности, тетраэдронности и даже таблитчатости. В распределении глобул иногда проявляется тенденция к образованию изогнутых цепочек протяженностью до 2 мкм. В промежутках между цепочками глобулы срastaются более хаотично. По данным ВРЭМ в антраксолите на фоне хаотического расположения взаимно разориентированных атомных цепочек наблюдаются локальные участки размером до 3 нм, отличающиеся более упорядоченным атомным строением. На таких участках цепочки объединяются в плоскости с образованием подобия кристаллической решетки, проявляющей себя рентгенодифракционными рефлексами с d/n 3.4–3.5 Å. В целом же для антраксолита на рентгеновских дифрактограммах в областях углов 2θ 20–30 и 40–50° выявляются два диффузных рефлекса, расщепляющиеся в своей верхней части на пики с d/n 3.58–3.48, 3.46–3.39, 2.13–2.08 Å (рис. 4, а–в). Эти рефлексы явно соответствуют важнейшим базальным отражениям в структуре графита от (002) и

(004). Полученные отражения могут быть объяснены волновой интерференцией на разориентированных пакетах графеновых сеток. Кроме отмеченных рефлексов, на дифрактограмме одного из образцов новоземельского антраксолита проявился довольно интенсивный узкий рефлекс с d/n 2.06 Å, очень похожий на отражение от (111) в алмазе. Судя по кривым нагревания (рис. 3, а, б), антраксолит характеризуется начальной температурой выгорания в интервале 480–500 °С и максимумом экзотермического эффекта при 600–650 °С. Экзотермический пик почти всегда обнаруживает асимметричность из-за усложнения высокотемпературного плеча дополнительным экстремумом при 730–870 °С. Последнее уже отвечает параметрам термического поведения графита. Выявляющаяся неоднородность термических свойств антраксолита явно коррелируется с неоднородностью его атомного строения.

Шунгит был представлен образцами из основных карельских проявлений Шуньга, Максово и Нигозеро (рис. 1, ж, з). В микро-нанометровом диапазоне разрешений он по внутреннему строению аналогичен выше рассмотренному антраксолиту. Атомное строение по данным ВРЭМ, обусловлено композицией взаимно разориентированных атомных пакетов длиной до 7 нм, состоящих из 5–14 атомных сеток. Последние часто изгибаются и замыкаются сами на себя с образованием внутренне пустотелых глобул [10]. Так же, как и в антраксолите, в

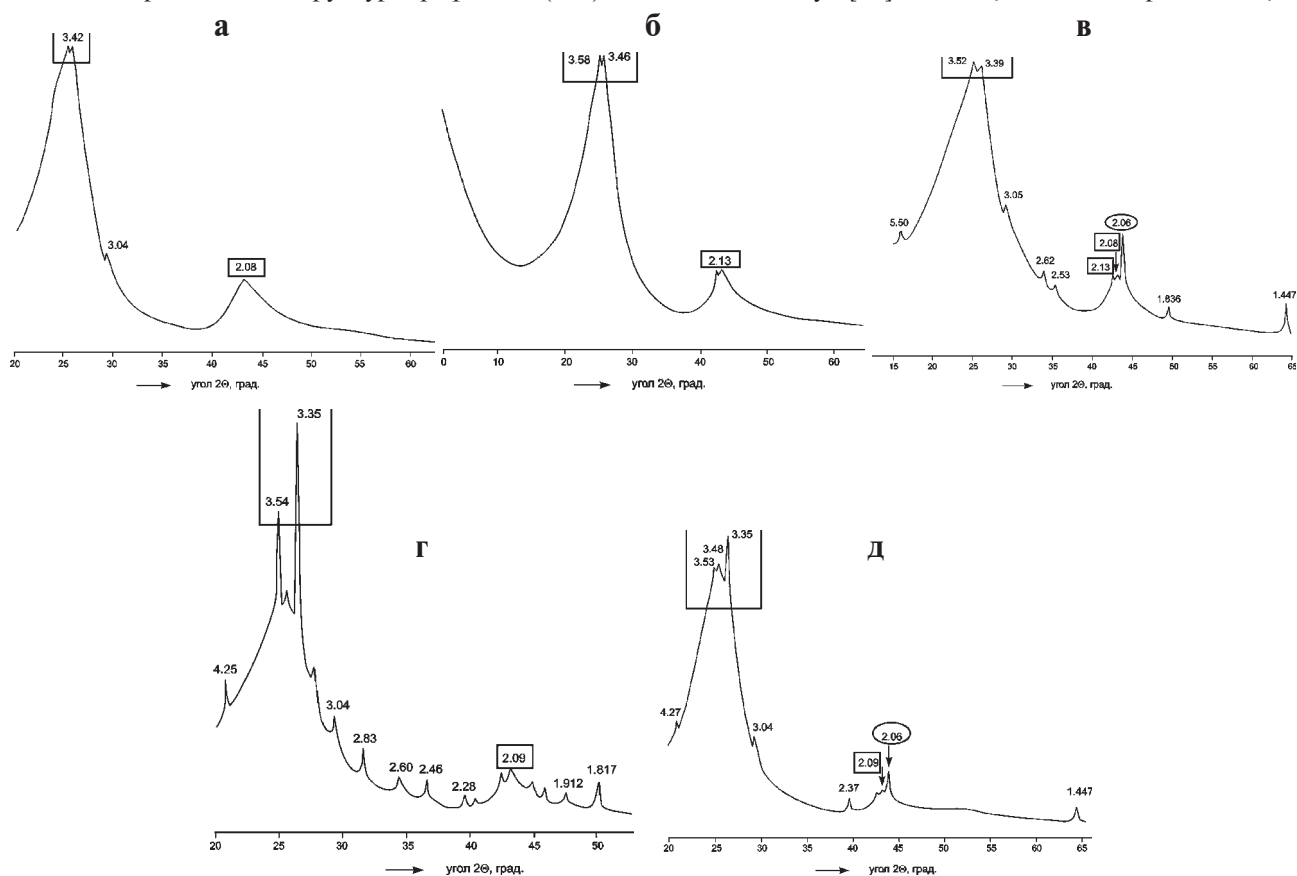


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы антраксолита (а–в) и шунгита (г, д) с разной степенью разрешения в области важнейших отражений от сеток (002) и (100) в структуре графита (обозначены рамкой). Кругом выделено отражение, отвечающее отражению от (111) в структуре алмазной фазы

Данные сравнительных рентгенодифракционных исследований синтетических и природных углеродистых веществ

Объекты исследований	Основные рефлексы на дифрактограммах; d/n, Å	Диагностированные гетерофазные примеси	Полуширина основного рефлекса (d/n = 3.3–3.5 Å) в градусах угла 2Θ	Отношение интенсивности к полуширине основного рефлекса
Синтетический графит марки ОСЧ	3.375; 2.130; 2.03; 1.683	Не обнаружены	0.35	96.47
Синтетический графит, использованный в опытах получения искусственных карбонадо	3.35; 2.11; 2.06; 2.02; 1.796; 1.682	α-железо, алмаз	0.15	54.28
То же	3.36; 2.137; 2.06; 2.02; 1.791; 1.674; 1.544	α-железо, алмаз	0.30	48.57
Природный графит из месторождения Тасказган	3.36; 2.166; 2.034; 1.806; 1.679	Кварц, полевой шпат	0.25	117
Природный графит из Тюхтерецкого проявления	3.36; 3.04; 1.679	Кальцит	0.20	73.04
Шунгит (проявление Шуньга)	3.46–3.35; 2.93; 2.09–2.06; 1.820; 1.702; 1.537; 1.446	Кварц, карбонат	4.67	6.58
Шунгит (проявление Максово)	3.53–3.35; 3.04; 2.37; 2.09; 2.06 (линия); 1.447	Кварц, кальцит, алмазная фаза (?)	5.00	4.88
Шунгит (проявление Нигозеро)	3.54–3.35; 3.04; 2.83; 2.60; 2.46; 2.28; 2.09; 1.912; 1.817	Кварц, карбонаты, хлориты	5.60	2.5
Антраксолит (Новая Земля)	3.52–3.39; 3.05; 2.62; 2.53; 2.13; 2.08; 2.06 (линия); 1.836; 1.447	Кальцит, алмазная фаза (?)	6.52	4.07
То же	3.58–3.46; 2.13	Не обнаружены	5.50	6.00
То же	3.42; 3.04; 2.08	Кальцит	5.00	5.04
То же	3.48–3.35; 2.94; 2.10; 2.06	Карбонат	5.4	4.74
Антраксолит (Вайгач)	3.53–3.48; 3.05; 2.90; 2.82; 2.13; 2.08; 2.06 (линия); 1.992; 1.975; 1.877; 1.700; 1.609; 1.416	Кварц, карбонаты, алмазная фаза (?)	3.04	8.71
Антраксолит (Приполярный Урал)	3.47; 3.04; 2.89; 2.68; 2.54; 2.41; 2.28; 2.24; 2.20; 2.13; 2.07; 2.02; 1.850; 1.807; 1.789; 1.568; 1.544; 1.466; 1.444	Доломит, кальцит, кварц	4.56	2.28

шунгите наблюдаются участки с кристаллскиподобным строением. На рентгеновских дифрактограммах шунгита (рис. 4, г, д) выделяются два диффузных рефлекса с d/n 3.54–3.40 и 2.12–2.09. В случае образца из Нигозеро первый рефлекс расщепляется в своей верхней части на пики с d/n 3.54–3.46 и 3.40–3.35, соответствующие базальным отражениям в структуре графита. Кроме того, на одной из рентгенограмм максовского шунгита зафиксировался узкий рефлекс средней интенсивности с d/n 2.06 Å, который так же, как и в случае с антраксолитом, можно сопоставить с важнейшим алмазным отражением от (111). На других рентгенограммах этого образца такой пик не выявился. Кривые нагревания шунгита подразделяются на три типа (рис. 3, д–з). К пер-

вому типу относятся кривые с единичным экзотермическим пиком, демонстрирующим начало выгорания углеродистого вещества при 440–515 °С и максимум выгорания при 560–650 °С. На кривых второго типа, помимо основного пика с выше указанными параметрами проявляются еще два дополнительных экзотермических эффекта, которые выглядят не только как осложнение высокотемпературного плеча основного пика, но и как максимумы-сателлиты. Температурные отметки этих максимумов приходятся на интервалы 675–785 и 820–890, сопоставляющиеся с температурами максимумов выгорания графита разной степени окристаллизованности. Кроме этого, в единичных случаях нами были получены кривые нагревания шунгита с проявлением

максимума-сателлита при 950—955 °С. Судя по имеющимся у нас термографическим данным [11], этот максимум может быть коррелирован с максимумом выгорания алмазной фазы. Выявляющуюся таким образом неоднородность шунгита мы считаем первичной, поскольку многочисленные эксперименты показали, что первые регистрируемые признаки вторичной термографитизации битумов проявляются при температурах выше 2000 °С [12].

Полученные результаты приводят к следующим выводам. В ряду конденсированных углеродистых веществ существует громадный разрыв, обусловленный отсутствием между некристаллическим антраксолитом-шунгитом и кристаллическим графитом переходных форм. Признаком и критерием этого разрыва могут служить не только принципиальные качественные различия рентгеновских дифрактограмм, но и такие количественные параметры как полуширина рефлекса с d/n около 3.3—3.5 Å и отношение интенсивности этого рефлекса к его полуширине. Как показали расчеты (таблица), эти две группы углеродистых веществ более чем на порядок различаются по обоим параметрам, что и отражает дискретно-скачкообразный характер отличий атомной структуры некристаллических битумов и кристаллического графита. Стойкость высших битумов к графитизации в настоящее время объясняется устойчивостью химических связей $-C\equiv C-$ и $=C=C=$, а также консервацией в углеродистом веществе антраксолита-шунгита так называемых гетероатомов. Последние, как показали наши исследования [13], обособляются в ходе разложения первичных органических соединений в устойчивые минералоподобные металл-углеродистые композиты, вероятно тормозящие структурную трансформацию углеродистого вещества в объеме всего битума. Тем не менее, в высших битумах все же образуются участки нанометрового масштаба с кристаллическиподобным атомным строением, которые можно сопоставлять по структуре не только с графитом, но и, возможно, с алмазоподобной фазой.

Работа поддержана грантами НШ-1310.2012.5, РФФИ 11-05-00432а, а также программой фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1023.

Литература

1. Пеньков В. Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 224 с.
2. Карпов П. А., Степанов А. Н., Твердова Р. А., Шейкина А. Ф. К вопросу о формировании твердых битумов Тенгизского месторождения // Литология и полезные ископаемые, 2005. № 2. С. 205—214.
3. Биске Н. С. Результаты рентгено- и термографического изучения графитов ладожского комплекса // Записки ВМО, 1982. № 5.
4. Ильичёва О. М., Волкова С. А. Рентгенографическое изучение графитсодержащих пород // Минералы — строение, свойства, методы исследования: Материалы Всероссийской молодежной конференции. Миасс, 2009. С. 162—164.
5. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1975. 240 с.
6. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.
7. Холодkevич С. В., Березкин В. И., Давыдов В. Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитизации // Физика твердого тела, 1999. Т. 41. Вып. 8. С. 1412—1415.
8. Петровский В. А., Силаев В. И., Сухарев Е. А., Филоненко В. П. К образованию карбонадо в природных и экспериментальных системах // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 31—34.
9. Силаев В. И., Лютоев В. П., Ильченко В. О. и др. Твердые битумы в рудных месторождениях (на примере новоземельского антраксолита) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 9. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2006. С. 56—76.
10. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon, 2001. V. 39. P. 243—256.
11. Силаев В. И., Ковалева О. В., Меньшикова Е. А., Петровский В. А. «Лестница сгорания» Шарля Жерара или шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 42—47.
12. Соседов В. П., Чалых Е. Ф. Графитизация углеродистых материалов. М., 1987. 224 с.
13. Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютоев В. П. и др. Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283—313.

Условия роста кристаллов горного хрусталя на золоторудном проявлении Синильга

Н. В. Сокерина, Н. Н. Пискунова

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

Введение

Микропробы материнских растворов и расплавов из флюидных и твердых включений, захваченные кристаллом в процессе роста, служат основным источником информации о происхождении и изменении минерала в природе, позволяют получить представление о температурном режиме роста и химическом составе минералообразующей среды. В последнее время для решения задач кристаллогенетического моделирования и интерпретации природных явлений особую актуальность также приобретают высокоразрешающие методы, позволяющие исследовать ростовую поверхность природных кристаллов.

Целью данной работы является изучение условий роста кристаллов горного хрусталя в золоторудных кварцевых жилах рудопроявления Синильга. Известно, что именно с этой генерацией кварца обычно связано золото на данном объекте. Поэтому изучая условия образования кристаллов горного хрусталя можно получить информацию о становлении золоторудной минерализации.

Методы исследования

Флюидные включения изучались методами гомогенизации и криометрии. Гомогенизация включений проводилась на серийной установке УМТК-3, с некоторыми нашими доработками, с хромель-алюмелевой термопарой, погрешность установки ± 1 – 2 °С, криометрия включений проведена в оригинальной криокамере с хромель-копелевой термопарой, погрешность установки ± 0.5 °С. Соленость растворов во включениях измерялась по температуре плавления льда в пересчете на NaCl-эквивалент. Соле-

вой состав включений определялся по температуре эвтектики водно-солевой системы [1].

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) нами была исследована морфология поверхности различных граней нескольких кристаллов. Использовался АСМ Ntegra Prima (NT-MDT), применялись стандартные кремниевые кантилеверы с радиусом закругления кончика 10 нм.

Обсуждение полученных результатов

Для кристаллов горного хрусталя характерно большое количество сингенетичных флюидных включений, большая часть которых содержат водный раствор и углекислоту. Размер пузырька углекислого газа обычно не превышает 10–40 об. % (рис. 1а, б), чаще всего около 20 об. %. Включения имеют разнообразную форму часто с элементами огранки или форму обратного кристалла. Их размер составляет в среднем 10–15 мкм. Температура гомогенизации равна 170–290 °С. Большая часть включений взрывается до температуры полной гомогенизации. При замораживании в некоторых включениях появляется третья фаза (рис. 1 б), представленная газообразной углекислотой, температура ее плавления изменяется в интервале -56.6 — -65.0 °С. Температура частичной гомогенизации углекислого газа в трехфазовых включениях изменяется в пределах -2 до $+24.5$ °С. Температура эвтектики раствора внутри включений равна -22 — -24 °С, что, вероятно, свидетельствует о преобладании солей натрия и калия в составе включений. Соленость этих растворов изменяется в узком интервале 10–11 вес. %. В одном случае при замораживании во включении наблюдалось образование газогидрата, который плавился при тем-

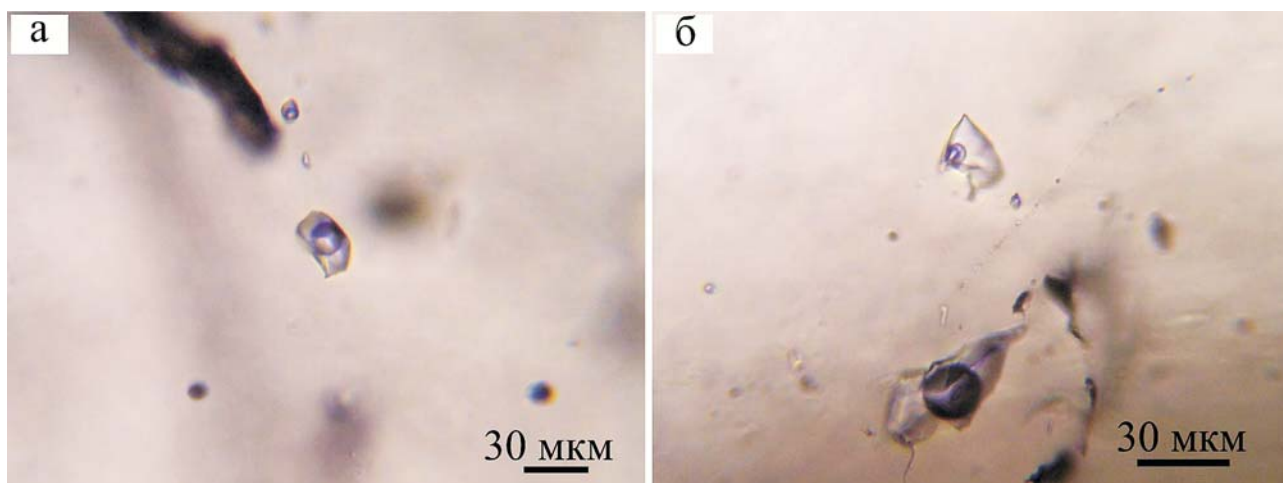


Рис. 1. Типичные для кристаллов горного хрусталя сингенетичные флюидные включения:

а — двухфазовое включение (водный раствор + газообразная углекислота); б — двухфазовое включение (водный раствор + газообразная углекислота) и трехфазовое включение (водный раствор + жидкая углекислота + газообразная углекислота)

пературе около $+4^{\circ}\text{C}$. Иногда встречаются включения, образовавшиеся в результате «вскипания растворов».

Эпигенетические включения не отличаются большим разнообразием. Среди них встречаются двухфазовые включения с объемом газовой фазы 5–10 об. %. Они имеют разнообразные, иногда вытянутые формы. Размер включений не превышает 30 мкм. Температура гомогенизации составляет $160\text{--}175^{\circ}\text{C}$. Температура эвтектики растворов равна $-21\text{--}-24^{\circ}\text{C}$, что вероятно также свидетельствует о преобладании растворов солей натрия и калия в составе включений. Соленость растворов изменяется в интервале 5–11 вес. %.

Однофазовые включения встречаются крайне редко. Среди них встречаются как чисто газовые включения, так и содержащие только солевой раствор. Криометрические исследования в них не проводились.

С применением атомно-силовой микроскопии нами изучены ростовые поверхности данных кристаллов. Обычно такие исследования сопряжены с множеством трудностей из-за того, что природные грани избирательно растворены и истерты. Кроме того, на финальном этапе роста в условиях недостаточного питания ступени на поверхности кристаллов имеют тенденцию к группированию, образованию макроступеней, формирующих слишком высокие для скрупулезного изучения с помощью АСМ холмики роста. Изученные нами кристаллы, напротив, являют собой удачный пример, демонстрирующий основной механизм слоистого роста кристаллов кварца, инициированного винтовыми дислокациями. На АСМ-изображениях граней ромбоэдров нами впервые обнаружены четкие однозаходные дислокационные спирали роста (рис. 2), сложенные элементарными ступенями (измеренная нами высота ступеней составляет от 6 до 8 Å, что близко к параметру c элементарной ячейки кварца). Данные

спиральные холмики имеют у подножья ширину до 3.5 мкм, они имеют близкую к треугольной форму и ориентированы в одном кристаллографическом направлении. Даже грубый подсчет количества таких холмиков, а соответственно, винтовых дислокаций, дает значение концентрации порядка 10^6 см^{-2} . Основной причиной возникновения дислокаций считается захват газовой-жидких и твердых включений на начальном этапе формирования кристалла, когда преобладал механизм нормального роста. Высокая плотность дислокаций на изучаемых кристаллах указывает на то, что данный этап их образования характеризовался весьма большими скоростями.

Элементарные ступени характерны не только для вышеописанных холмиков, их можно встретить и на относительно ровных участках граней. Иногда они имеют тенденцию к группированию и образованию макроступеней высотой от нескольких единиц до сотен нанометров (рис. 3). Каких-либо признаков растворения на гранях данных кристаллов, даже в наноразмерном масштабе, не обнаружено.

Детализация изображений ростовой поверхности кристаллов кварца неизменно показывает глобулярное строение верхнего слоя, представляющего, как мы предполагаем, пленки оксида железа (рис. 3). Глобулы четкие, ровные, имеют практически одинаковый размер — от 34 до 39 нм в диаметре. Эти пленки характерны абсолютно для всех участков поверхности, что, очевидно, затрудняет измерение высоты малых ступеней и дает небольшое ее увеличение по сравнению с параметром элементарной ячейки.

Выводы

Из вышесказанного следует, что кристаллы образовались, скорее всего, в результате вторичного отложения вещества на стенках полостей, причем начальный этап их формирования характеризовался высокой интенсивностью процессов, протекаю-

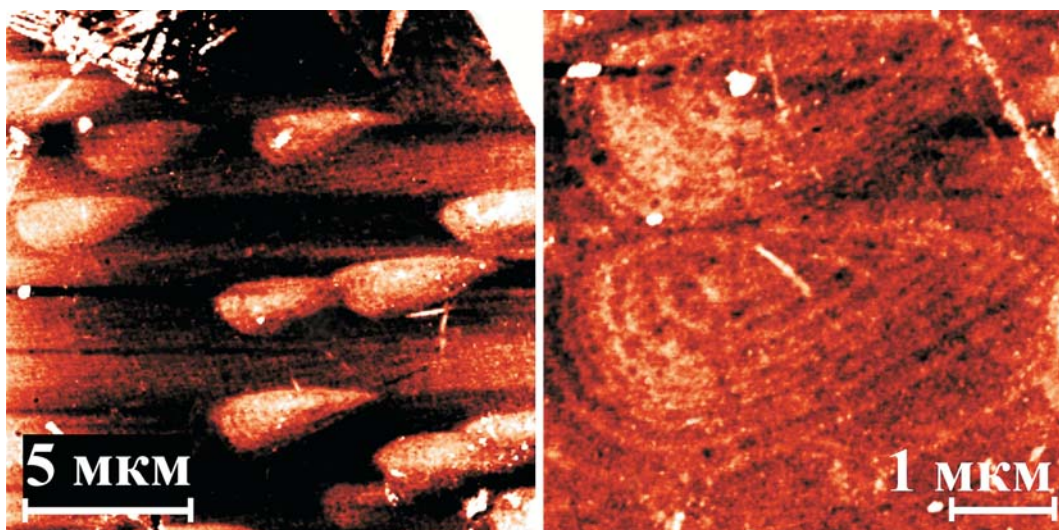


Рис. 2. Дислокационные спиральные холмики роста на гранях ромбоэдров кристаллов кварца. Высота ступеней на спиралях от 0.6 до 0.8 нм

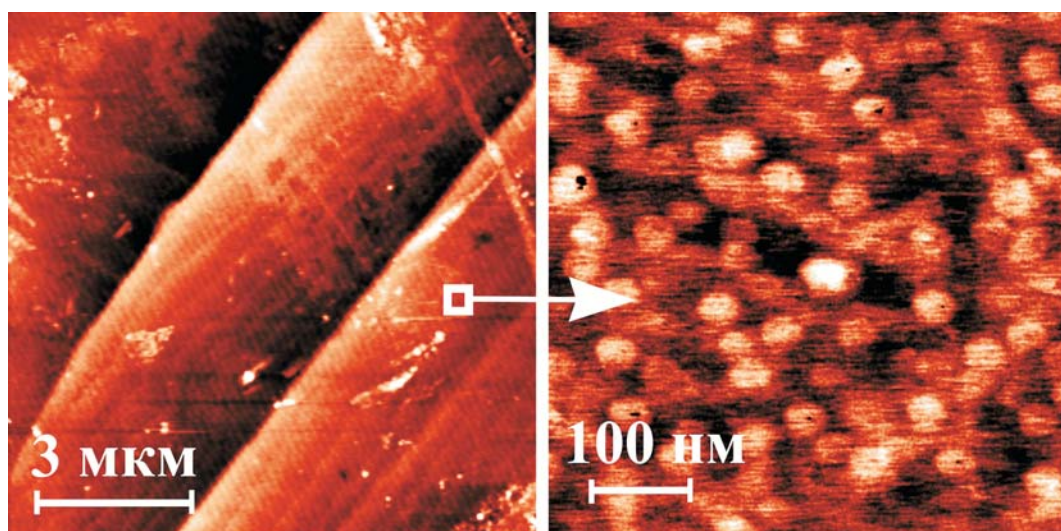


Рис. 3. Ступени роста на гранях ромбоэдров и глобулярное строение пленок на поверхности кристаллов.

щих на фоне резкого изменения физико-химических параметров. Это согласуется с резким изменением термобарогеохимических характеристик минералообразующей среды при образовании и залечивании полостей и трещин. Образование кристаллов происходило при температурах 170—290 °С, при активном участии растворов солей натрия и калия, повышенных содержаниях углекислого газа и при довольно значительном давлении минералообразующей среды. Эти условия очень благоприятны для распада золотоносных комплексов и образования скоплений этого металла.

Авторы выражают искреннюю благодарность оператору АСМ В. А. Радаеву.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-05-00432а, НШ 1310.2012.5, Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027 и № 12-П-5-1011 и № 11-5-20-НДР.

Литература

1. Борисенко А. С. Определение карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений методом криометрии // Минералогия эндогенных образований (по включениям в минералах). Новосибирск: Ротопринт, Вып. 2. 1975. С. 98—105.

Апатит в раковинах девонских фораминифер из рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал)

Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов, С. П. Главатских
ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; soroka@igg.uran.ru

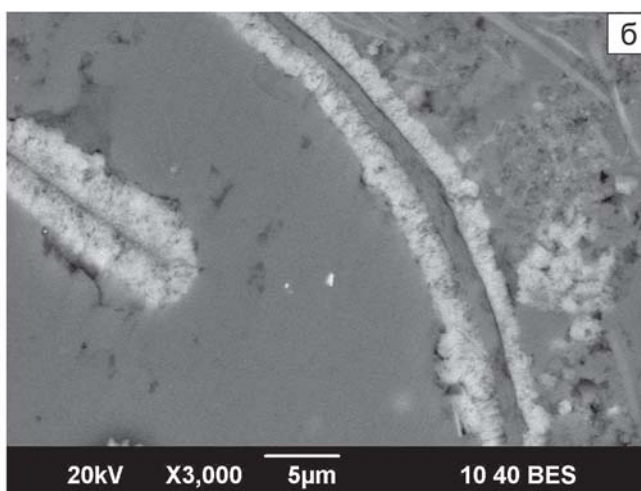
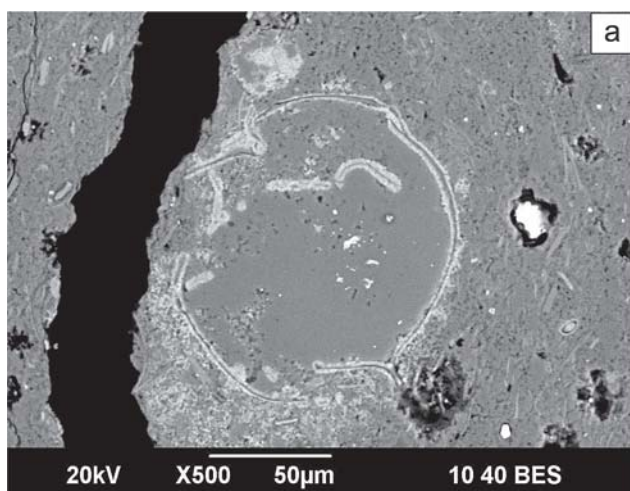
Некарбонатные фораминиферы (кварц, апатит) *Parathuramina aff. tamarae* L. Petrova, 1981, определены в углеродисто-кремнистых породах рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) [5]. Сафьяновское месторождение находится в пределах Восточно-Уральского поднятия в южной части Режевской структурно-формационной зоны. Оно локализовано в измененных вулканитах кислого и среднего состава, которые вскрыты в карьере Главной рудной залежи [2]. Углеродисто-кремнистые отложения присутствуют в рудовмещающей толще в виде прослоев мощностью от 0.1 до 1.5 м, чередующихся с песчаниками и измененными вулканогенно-осадочными породами [6]. Находки фораминифер позволили уточнить возраст вулканогенно-осадочных пород рудовмещающей толщи (верхний эйфель-живет) месторождения [5].

Как правило, девонские фораминиферы с секретионными стенками связаны с толщами карбонатных пород. В этом случае стенки раковины и ее внутренняя полость сложены кальцитом, заместившим в процессе литогенеза псевдохитин — органическое вещество, представляющее собой продукт выделения эктоплазмы [4]. В ископаемом состоянии раковины из псевдохитина сохраняются исключительно редко; они известны из ордовикских и силурийских известняков Прибалтики и некоторых других местонахождений [4].

Найденные на Сафьяновском месторождении экземпляры (более 23) сложены преимущественно кварцем и апатитом, иногда кальцитом и пиритом. Они имеют наружный диаметр в 0.1—0.21 мм; внутренний диаметр 0.08—0.18 мм; трехслойную стенку

толщиной 0.005—0.028 мм; короткие сосочковидные устьевые возвышения высотой 0.01—0.066 мм. Количество устьев в разных сечениях изменяется от 1—2 до 8. Стенка раковин (по результатам изучения на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) с ЭДС-спектрометром Inca Energy 450, ИГГ УрО РАН) сложена минералами группы апатита, внутренняя часть раковины выполнена, в основном, кварцем и апатитом (рис. 1а, б). Более детально, на рисунке 1б (ув. 3000) видно, что стенка раковины состоит из темно-серых и светло-серых слоев. Светло-серые слои, возможно, были сложены органическим веществом и карбонатом, в настоящее время замещенным шестоватыми кристаллами апатита, тонкий черный слой соответствует выщелоченному карбонату, темно-серые слои в настоящее время представлены кварцем. Возможно, шестоватые кристаллы апатита — это псевдоморфоза по арагониту, либо по кальциту, который, в свою очередь, являлся параморфозой по арагониту.

Нужно отметить, что стенки раковин современных фораминифер, как правило, сложены арагонитом. Арагонит метастабилен при нормальных условиях и быстро замещается кальцитом. Кальцит образует параморфозы по арагониту, часто по двойникам гексагонального облика. Арагонит относится к ромбической сингонии, но атомы Са в его решетке располагаются приблизительно в положениях структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой, деформированной в результате сжатия вдоль гексагональной оси. Слои ионов Са параллельны (001) арагонита [1]. Этой особенностью структуры арагонита объясняется его псевдогексагональная симметрия, но группы CO_3 ориентированы попеременно в на-



Электронномикроскопические снимки сечения раковины (а) и ее стенки (б) *Parathuramina aff. tamarae* L. Petrova, 1981, обр. 1346, (ЮВ борт карьера, горизонт 140 м), Сафьяновское медноколчеданное месторождение (Средний Урал). Оператор С. П. Главатских

правлениях $+y$ и $-y$, что понижает симметрию до ромбической. Особенность размещения групп CO_3 объясняет частое проявление синтетического двойникования в арагоните по $\{110\}$ [1].

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ относится к гексагональной сингонии. Наиболее устойчива структура у фторапатита, более расширена и менее устойчива у гидроксилапатита и наименее устойчива у карбонатапатита [1]. Судя по содержанию F в стенках раковин фораминифер с Сафьяновского м-ния (по данным полуколичественного анализа, оно составляет от 4.73 до 5.46 вес %), изученные разности относятся к фторапатиту. К сожалению, качество анализа не позволяет точно определить кристаллохимические формулы.

Известно, что основными минеральными компонентами костных тканей современных и ископаемых организмов являются кристаллические нестехиометрические по составу карбонатапатиты, хотя степень окристаллизованности апатита ископаемых образцов значительно выше, чем у современных организмов [3]. Высокая степень окристаллизованности ископаемого костного апатита может являться результатом обогащения его фтором с течением геологического времени, причем количество фтора в костном детрите оказывается выше для морских фаций [3].

Можно сделать вывод, что первичные стенки раковин фораминифер Сафьяновского м-ния имели концентрически слоистое строение и были сложены псевдохитином и карбонатом (арагонитом), а

в процессе литогенеза произошло их замещение кальцитом, апатитом и кварцем, иногда пиритом. Возможно, апатит непосредственно заместил арагонит, а кальцит в раковинах и породах является вторичным, наложенным. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. М: МИР, 1966. 405 с.
2. Коровко А. В., Постоялко М. В., Степанова Т. И. и др. Стратиграфия и фауна образований девона и карбона Сафьяновского рудного поля (Средний Урал) // Проблемы стратиграфии и палеонтологии Урала. Сб науч. тр. Екатеринбург, 1999. С. 136—141.
3. Панова Е. Г., Иванова Т. И., д. чл. Франк-Каменецкая О. В. и др. Апатит в костном детрите панцирных девонских рыб Северо-Запада Русской платформы // ЗВМО, № 4, 2001. С. 99—107.
4. Фурсенко А. В. Введение в изучение фораминифер. Тр. Института геологии и геофизики СО АН СССР, вып. 391. Новосибирск: Наука, 1978. С. 49—63
5. Чувашов Б. И., Анфимов А. Л., Сорока Е. И., Ярославцева Н. С. Новые данные о возрасте рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения (Средний Урал) на основе фораминифер // ДАН, 2011. Т. 439, № 5. С. 648—650.
6. Ярославцева Н. С. Характеристика рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения, Средний Урал (на примере кремнисто-углеродистых отложений) // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Матер. 5-го Всеросс. Литол. Совещ. Т. II. Екатеринбург, 2008. С. 476—479.

Поверхностные акустические волны в кристаллах альфа-кварца и ниобата лития для биосенсорных приложений в медицине

Р. М. Тазиев

ИФП СО РАН А. В. Ржанова, Новосибирск; taziev@thermo.isp.nsc.ru

В последние два десятилетия интенсивных экспериментальных работ в области поверхностных акустических волн (ПАВ) на основе биосенсоров включают проектирование и изготовление устройств на основе горизонтально-поляризованных поперечных волн, волн Лява и поверхностных акустических волн рэлеевского типа: датчиков акустических потоков, и масс-чувствительных устройств, работающих в области высоких частот между 100 МГц и несколько ГГц [1—9]. В первую очередь, датчики на основе ПАВ были разработаны и используются для обнаружения токсичных химических компонентов в газовой среде. В настоящее время многие исследовательские группы используют ПАВ-устройства для биологического зондирования в жидких средах. Использование встречно-штыревых преобразователей (ВШП) для генерации и детектирования ПАВ позволяет концентрировать акустическую энергию на поверхности пьезоэлектрического кристалла, независимо от его толщины. И как следствие этого, изменение фазовой скорости волны за счет изменения массы на поверхности кристалла очень чувствительна также к изменениям вязкости, упругости и электропроводности осажденного слоя. Акустическая волна, бегущая по поверхности пьезоэлектрической подложки с каплей жидкости, передает часть импульса звуковой волны ему, и, в результате усреднения высокочастотных ультразвуковых колебаний из-за нелинейного эффекта, возникает постоянная составляющая потока жидкости в капле (см. рис. 1). Топология ВШП выгодна с точки зрения интеграции, миниатюризации, свободной юстировки его

позиции на поверхности кристалла с учетом простоты его изготовления. Следовательно, ПАВ-устройство легко внедрить в интегрированную систему, как химическая лаборатория-на-чипе. Поскольку для эффективного манипулирования, транспорта и позиционирования капель жидкости, нужны ориентации в кристаллах с наибольшей вертикальной компонентой смещения волны на поверхности кристалла. Мы численно исследуем повернутые Y-срезы пьезоэлектрических кристаллов, таких как альфа-кварца и ниобата лития для поиска ориентации с экстремально большими значениями нормальной компоненты смещения волны Рэлея.

С помощью теории возмущений, можно получить следующее соотношение для изменения скорости ПАВ [1]

$$\frac{\Delta V}{V_{ПАВ}} = -j\tilde{u}_3\tilde{u}_3^* \frac{\rho_f V_{ПАВ}^2}{\sqrt{\rho_f V_{ПАВ}^2 / \lambda - 1}} - \tilde{\Phi}\tilde{\Phi}^* \varepsilon_f, \quad (1)$$

где $\tilde{u}_3 = |u_3| / \sqrt{4P_{ПАВ} / \omega}$, $\tilde{\Phi} = |\Phi| / \sqrt{4P_{ПАВ} / \omega}$, $V_{ПАВ}$ — скорость ПАВ в пьезокристалле, $P_{ПАВ}$ — поток энергии ПАВ. Как видно из (1), мнимая часть скорости ПАВ появляется из-за оттока энергии ПАВ из приповерхностной области кристалла в жидкую среду. Диэлектрическая проницаемость жидкой среды вносит сдвиг в действительную часть скорости ПАВ. Если жидкость среды проводящая, то второе слагаемое в (1) вносит дополнительный вклад в мнимую часть скорости ПАВ. Первое слагаемое в (1) основной вклад в формирование акустического течения жидкой капли на поверхности пьезоэлектрической подложки. Второе слагаемое в (1) пропорциональна



Рис. 1а. Индуцированный поверхностной волной внутренний поток жидкости в капле

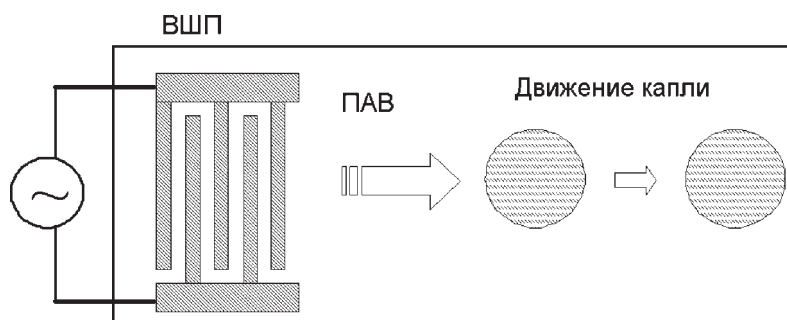


Рис. 1б. Движение капли жидкости, вызванное распространением поверхностной волны

ПАВ коэффициента электромеханической связи $k^2/2$ в пьезоэлектриках: $k^2/2 \approx \tilde{\phi}\tilde{\phi}^* \varepsilon_{\text{кристалл}}$ [11]. Чем больше амплитуда ПАВ $\tilde{u}_3$, тем сильнее акустические течения жидкости в капле. На рис. 2—3 показаны графики изолинии нормализованных смещения $\tilde{u}_3$ и электрического потенциала $\tilde{\phi}$ ПАВ на поверхности повернутых Y-срезов пьезоэлектриков таких как ниобат лития и альфа-кварц. Для ниобата лития максимальное значение нормализованного смещения волны $\tilde{u}_3 \sim 0.54$ реализуется для ориентации с углами Эйлера $(0^\circ, 0^\circ, 125^\circ)$. Для альфа-кварца максимальное значение нормализованного смещения волны $\tilde{u}_3 \sim 0.77$ реализуется для ориентации с углами Эйлера

$(0^\circ, 90^\circ, 80^\circ)$. Следует отметить, что в альфа-кварце величина $\tilde{u}_3$ для ПАВ почти в два раза больше, чем в ниобате лития.

Это экспериментально подтверждается измерениями затухания ПАВ из-за воздушной нагрузки поверхностей YZ-среза ниобата лития и ST, X-среза альфа-кварца [11]. Тем не менее, большинство исследователей [10] используют Y+128°, X-срез ниобата лития в устройствах манипуляции жидкими биологическими объектами из-за достаточно больших $\tilde{u}_3$ и коэффициента электромеханической связи волны, которая прямо пропорциональна величине $\tilde{\phi}$, как видно из рис. 5а.

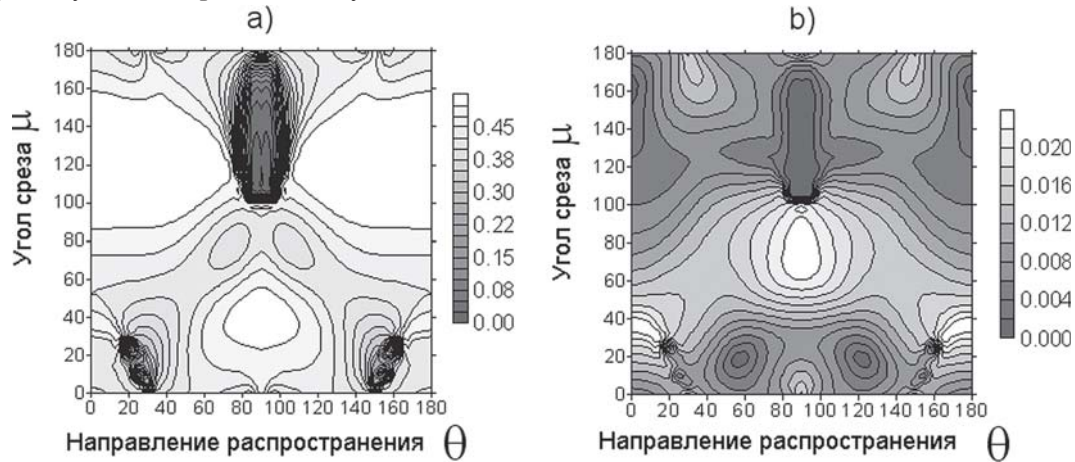


Рис. 2. а) нормализованное смещение $\tilde{u}_3$ и б) электрический потенциал $\tilde{\phi}$ ПАВ для повернутых Y-срезов ниобата лития

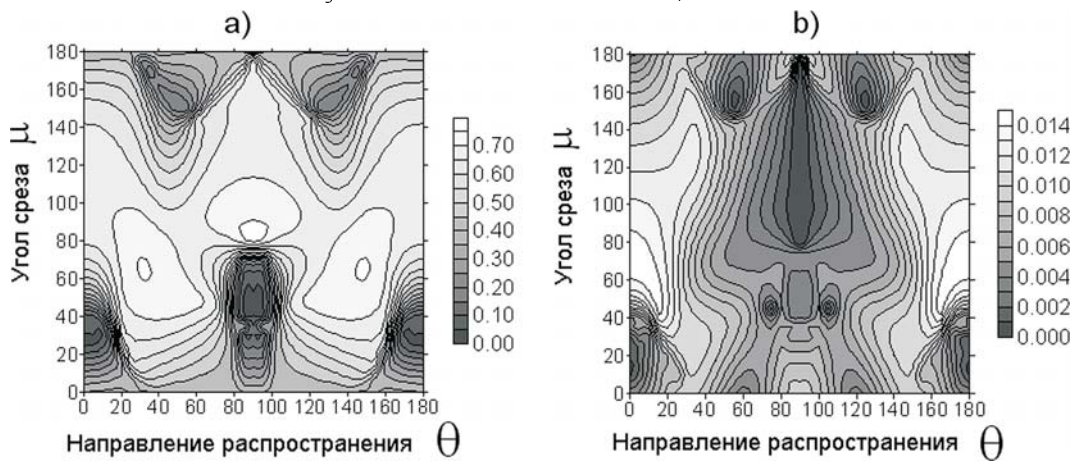


Рис. 3. а) нормализованное смещение $\tilde{u}_3$ и б) электрический потенциал $\tilde{\phi}$ ПАВ для повернутых Y-срезов альфа-кварца

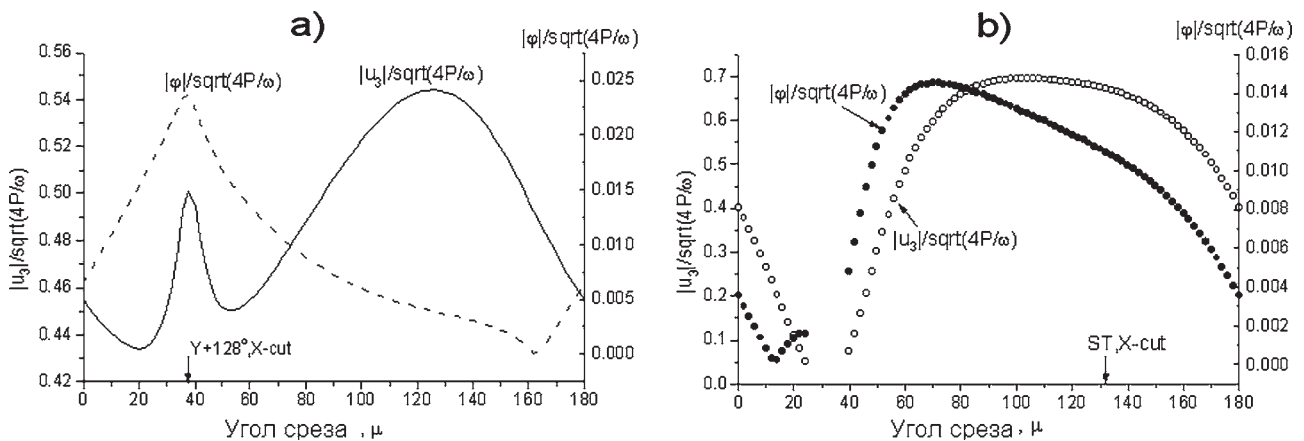


Рис. 4. Значения $\tilde{u}_3$ и $\tilde{\phi}$ для повернутого Y-среза и направления распространения ПАВ вдоль оси X: а) ниобата лития и б) альфа-кварца

Литература

1. Uchida T., Suzuki T., and Shiokawa S. Investigation of acoustic streaming excited by surface acoustic waves // IEEE Ultrason. Symp. 1995. V.1. P. 1081—1084.
2. Wixforth A. Acoustically driven planar microfluidics // Superlattices and Microstructures. 2003. V.33. P. 389—396.
3. Chono K., Shimizu N., Matsui Y., Kondoh J. and Shiokawa S. Development of noval atomozation system based on SAWstreaming // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 2987—2991.
4. Fukuda D. and Utsumi Y. Fabrication of the cyclical fluid channel using the surface acoustic wave actuator and continuous fluid pumping in the cyclical fluid channel // Micro-syst. technol. 2008. V. 14. N. 9—11. P.1395—1398.
5. Yeo L. Y. and Friend J. R. Ultrafast microfluidics using surface acoustic waves // Biomicrofluidics. 2009. V. 3. N. 1. 012002.
6. Beyssen D., Brizouala L., Elmazriaa O. and Alnota P. Microfluidic device based on surface acoustic wave // Sensors and Actuators B: 2006. V.118. N.1—2. P. 380—385.
7. Singh R., Sankaranarayanan S.K., and Bhethanabotla V.R. Orthogonal surface acoustic wave device based on langasite for simultaneous biosensing and biofouling removal // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. 263503.
8. Tseng W. K., Lin J. L., Sung W. C., Chen S. H. and Lee G.B. Active micro-mixers using surface acoustic waves on Y-cut 128° LiNbO₃ // J. Micromech. Microeng. 2006. V. 16. N. 3. P. 539—548.
9. Wixforth A. Acoustically driven planar microfluidics // Superlattices and Microstructures. 2003. V. 33. P.389—396.
10. Du X. Y., Swanwick M. E., Fu Y. Q., Luo J. K., Flewitt A. J., Lee D. S., Maeng S. and Milne W.I. Surface acoustic wave induced streaming and pumping in 128° Y-cut LiNbO₃ for microfluidic applications // J. Micromech. Microeng. 2009. V.19. 035016.
11. Morgan D. P. Surface-Wave Devices for Signal Processing. N.Y.: Elsevier, 1985. P. 448.

Квазипродольные акустические волны в ниобате лития для сенсорных приложений

Р. М. Тазиев

ИФП СО РАН имени А. В. Ржанова, Новосибирск; taziev@thermo.isp.nsc.ru

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке химических сенсоров является создание устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ). ПАВ-устройства привлекательны для применения в качестве химических микросенсоров в силу своей чувствительности, малого размера и дешевизны изготовления на основе технологии микроэлектроники. Использование встречно-штыревых преобразователей (ВШП) для генерации и детектирования ПАВ позволяет концентрировать акустическую энергию на поверхности пьезоэлектрического кристалла, независимо от его толщины. Топология ВШП выгодна с точки зрения интеграции, миниатюризации и с учетом простоты его изготовления. Следовательно, ПАВ-устройство легко внедрить в интегрированную систему, как химическая лаборатория-на-чипе. Так же преимуществом ПАВ-сенсоров является высокая чувствительность скорости распространения поверхностной акустической волны к любым изменениям свойств поверхностного материала. Это объясняется тем, что чувствительность таких сенсоров растет пропорционально квадрату рабочей частоты прибора, а охватываемый диапазон рабочих частот изменяется от десятков мегагерц до нескольких гигагерц. Однако для анализа жидких сред ПАВ-сенсоры не годятся из-за быстрого затухания волны, обусловленную излучением энергии волны с поверхности кристалла в жидкую среду. Для зондирования жидкости акустические волны, которые имеют смещения частиц параллельно на поверхности кристалла, являются предпочтительными. Эти волны из-за отсутствия нормальной компоненты смещения не излучают энергию волны в жидкость и, следовательно, практически не затухают.

В настоящей работе мы численно исследуем резонансное возбуждение квазипродольных волн в ниобате лития с металлическими электродами на поверхности. На рис. 1 представлена структура встречно-штыревого преобразователя, состоящего из периодически расположенных одинаковых 101 электрода с шириной равной 5 μ , в которой возбуждаются квазипродольные акустические волны в различных

Y-повернутых срезах ниобата лития. Зависимость кондактанса преобразователя от частоты для такой структуры представлена на рис. 2. Расчет кондактанса преобразователя проводилась методом, описанным в [1–4]. Известно, что в альфа-кварце, если пренебречь слабым пьезоэффектом, существует множество ориентаций, где могут распространяться квазипродольные акустические волны, удовлетворяя граничным условиям на свободной поверхности кристалла [5]. Для сильных пьезоэлектриков таких решений практически не существует, а существуют решения типа вытекающих волн с комплексной фазовой скоростью, мнимая часть которой свидетельствует об излучении энергии волны из приповерхностной области вглубь кристалла. Как показывают численные исследования, фазовая скорость квазипродольных вытекающих волн всегда немного больше (на доли процента) скорости квазипродольной объемной волны, если бы она могла распространяться вдоль свободной поверхности кристалла [6]. Для сдвиговых вытекающих волн ситуация обратная. Здесь фазовая скорость волны почти всегда немного меньше фазовой скорости для сдвиговой объемной волны, распространяющейся вдоль свободной поверхности кристалла. По этой причине для структур, в которых возбуждаются сдвиговые вытекающие волны, не наблюдается резкой зависимости на кривой кондактанса от частоты при изменении толщины электродов ВШП. Для квазипродольных волн, наоборот, наблюдается резкие резонансные всплески на зависимости кондактанс-частота от толщины электродов. Причем, по-видимому, значительное замедление квазипродольной волны в периодической электродной структуре обусловлено тем, что на поверхности пьезоэлектрика периодическим образом расположены электроды из алюминия, а не сплошная пленка алюминия. При расчете функции Грина для слоистой структуры со сплошной пленкой алюминия (с толщиной, равной толщине электродов) на поверхности пьезоэлектрика не наблюдается возникновения квазипродольной вытекающей волны. Все

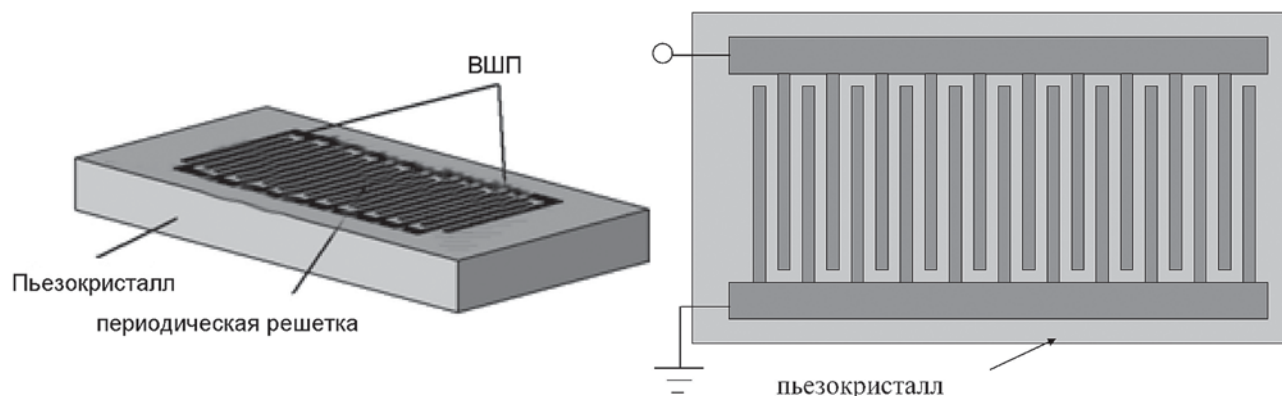


Рис. 1. Структура преобразователя

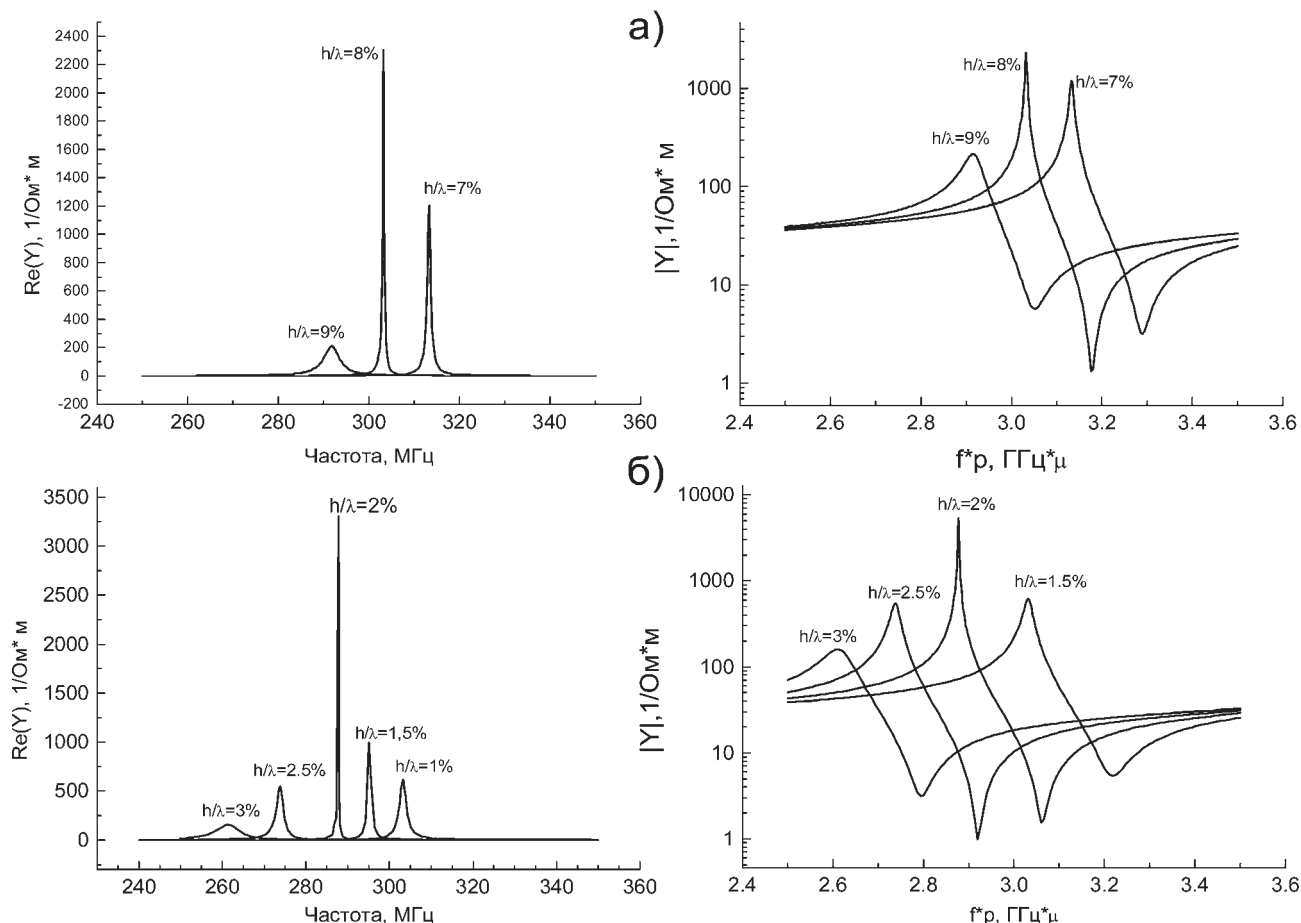


Рис. 2. Зависимость кондактанса от частоты (f) для Y,Z^{+81} — срез ниобата лития для различных толщин электродов из а) алюминия и б) золота

это, по-видимому, свидетельствует в пользу того, что именно края электродов приносят значительный эффект в замедление и локализацию квазипродольной вытекающей волны в приповерхностной области кристалла. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что для электродов из золота, зависимость кондактанса от частоты и толщины электродов аналогична рассмотренному выше случаю для электродов из алюминия (см. рис. 26). Механизм сильной локализации квазипродольной волны в области расположения электродов преобразователя на поверхности кристалла не понят до конца. Имеется единственная работа [11], в которой в изотропном приближении сделана попытка объяснить данный феномен. Для электродов из алюминия синфазное сложение волн в электродной структуре преобразователя, при котором наблюдается резонансный всплеск кондактанса, имеет место при $h/(2p) \approx 8\%$, где h — толщина электродов, p — период электродной структуры преобразователя, равный сумме ширины одного электрода и расстояния между двумя соседними электродами. Для электродов из золота это отношение $h/(2p) \approx 2\%$. Следует отметить, что это отношение практически не меняется для различных Y-повернутых срезов ниобата лития. Полученные численные значения толщин электродов из алюминия, при которых наблюдаются резонансные всплески кондактанса, хорошо совпадают с экспериментальными значениями для других резонаторов

[12]. Следует отметить, что использование резонаторов на квазипродольных волнах позволяет повысить рабочую частоту сенсора в 1.5—2 раза.

Литература

1. Milsom R. F., Reilly N. H. C. and Redwood M.. Analysis of generation and detection of surface and bulk acoustic waves by interdigital transducers // IEEE Trans. Sonics and Ultrason. 1977. V. 24. P. 147—166.
2. Peach R. C. Green function analysis for SAW devices with arbitrary electrode structures // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 1997. V. 1. P. 99—103.
3. Ventura P., Hode J. M. and Lopes B. Rigorous analysis of finite SAW devices with arbitrary electrode geometries // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 1995. V. 1. P. 257—262.
4. Taziev R. M. FEM/BEM for simulation of LSAW devices // IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control. 2007. V. 54. N. 10. Pp. 2060—2069.
5. Тазиев Р. М. Особые объемные акустические волны в альфа-кварце // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2007. Т. 4. №3. С. 103—106.
6. Grigorievski V. I. Fast leaky surface acoustic waves on lithium niobate and lithium tantalate // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 2000. V. 1. Pp. 259—262.
7. Plessky V., Makkonen T., and Salomaa M. Leaky SAW in an isotropic substrate with thick electrodes // Proc. IEEE Ultrason. Symp. 2001. V. 1. P. 239—242.
8. Isobe A., Hikita M., and Asai K. Q Values of Longitudinal Leaky SAWs propagating on rotated Y-cut LN substrates along the perpendicular to the X axis // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control. 2005. V. 52. P. 1812—1816.

Спектральные характеристики кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Me — La, Pr, Nd)

И. Б. Троицкая, Т. А. Гаврилова, В. В. Атучин

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск; *atuchin@isp.nsc.ru*

Методы ИК и КР спектроскопии успешно применяются в кристаллографическом материаловедении как для исследований состояния локальной структуры кристаллов, так и изменений ближнего окружения атомов, которые проходят в рамках одного структурного типа, потому не могут быть зафиксированы методом РФА. В данной работе исследованы структурные, спектральные и морфологические характеристики кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Me — La, Pr, Nd), полученных методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси Me_2O_{11} (99.9 %) и TiO_2 (99.99 %) при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 300 часов. Методом РЭМ на установке LEO 1430 для всех кристаллов установлена од-

нотипная округлая неограниченная форма с моноразмерным диаметром $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 1, а). При этом кристаллы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имеют светло-желтый цвет, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — светло-зеленый, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — сиреневый. Рентгенограммы всех образцов идеиничны и соответствуют моноклинной фазе (ICDD: 33-492) [1]. Структура данных кристаллов состоит из слоев октаэдров $[\text{TiO}_6]$ со встроенными в межслоевое пространство атомами La, Pr или Nd, как это показано на рисунке 1, б.

ИК спектры, полученные на ИК спектрометре INFRALUM FT-801 (LUMEX) методом запечатывания в таблетку KBr, показаны на рисунке 2, а. В таблице 1 представлены точные значения положений

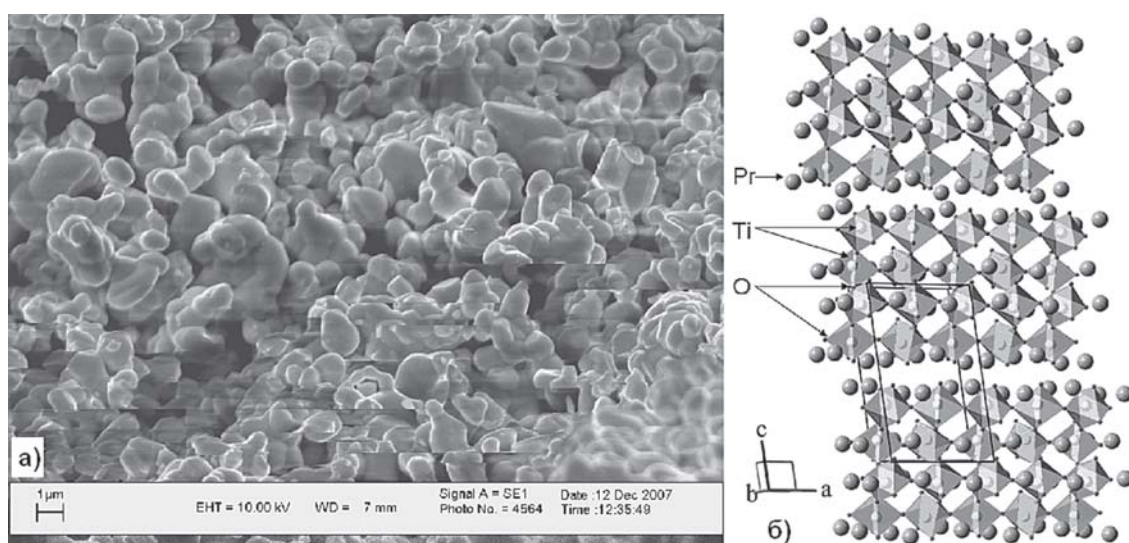


Рис.1. а) РЭМ изображение кристаллов $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) структура кристаллов $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

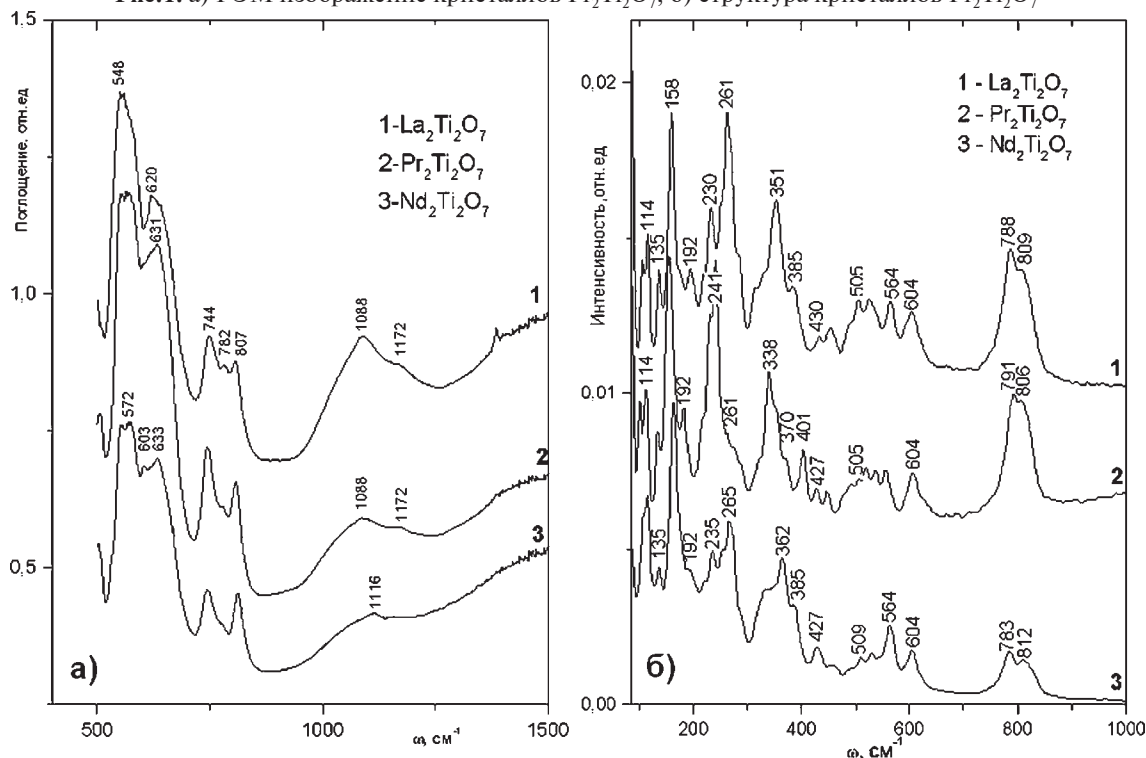


Рис. 2. а) ИК спектры кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Me — La, Pr, Nd); б) КР спектры кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Me — La, Pr, Nd)

Положения спектральных линий в ИК И КР спектрах кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Me — La, Pr, Nd)

Положения линий в КР спектрах, см^{-1}			Положения полос в ИК спектрах, см^{-1}			Интерпретация на основании литературных данных
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
105 инт	100 инт	105 пл				Колебания Me-O [4] Моды колебаний сдвига Me^{3+} [3]
114 инт	112 инт	114 инт				
135 инт	133 инт	135 инт				
158 инт	154 инт	163 инт				
179 пл	183 инт					
192 инт	192 инт	192 пл				
216 пл	217 пл	219 сл				
230 инт	230 пл	235 инт				
	240 инт	254 сл				
261 инт	262 пл	265 инт				
282 пл	274 пл	289 пл				
311 пл	319 пл					
327 пл	338 ин	332 сл				Колебания $[\text{TiO}_6]$ [2, 5]
351 инт	353 пл	362 инт				
385 инт	370 пл	385 сл				
	401 сл					
430 сл	428 сл	427 сл				
452 сл	446 сл	457 ш				
	473 пл					
485 пл	491 пл	488 ш		506 инт		
505 сл	505 сл	509 сл	548 инт	550 инт	552 инт	
525 сл	519 сл		559 инт	555 инт	556 инт	
	537 сл	531 сл		564 инт	568 инт	
564 сл	557 сл	564 инт		571 инт	572 инт	
				579 инт	603 инт	
604 сл	604 инт	604 сл	620 инт			Колебания Ti-O [1]
			632 инт			
			638 инт	634 инт	633 инт	Колебания (Ti-O) связи Ti-O-Me [5]
674 ш	669 ш		744 инт	745 инт	744 инт	
691 ш	690 ш					Внешние колебания (Ti-O) [5]
	710 ш					
788 инт	793 инт	783 инт	782 инт	779 инт	777 пл	Поглощения поверхности
809 инт	807 инт	812 инт	807 инт	806 инт	811 инт	
			1088 ш	1090 ш		
			1172 ш	1177 ш	1116 ш	

полос поглощения для указанных кристаллов и интерпретация, выполненная на основании литературных данных. На рисунке 2, а отчетливо видно, что все три спектра имеют идентичный рельеф в области $\omega = 480\div 1500 \text{ см}^{-1}$. Они содержат интенсивную широкую полосу при $\omega = 550\div 571 \text{ см}^{-1}$ с пиками при 550, 555, 564 и 571 см^{-1} , которая относится к внутренним деформационным колебаниям искаженных октаэдров $[\text{TiO}_6]$, с измененным углом связи $\text{O}_{\text{II}}\text{-Ti-O}_1$ [2]. Полоса при 506 см^{-1} может быть отнесена к внешним колебаниям $[\text{TiO}_6]$. ИК полосы при 634 см^{-1} и 745÷806 см^{-1} относят к колебаниям Ti-O [1]. Слабые полосы в области спектра $\omega = 1000\div 1200 \text{ см}^{-1}$ могут быть вызваны колебаниями связей разупорядоченной поверхности кристаллов. Таким образом, ИК-спектры в области $\omega = 550\div 1000 \text{ см}^{-1}$ не регистрируют колебания связей Me^{3+} .

КР спектры указанных кристаллов измерены КР-спектрометром Raman RFS-100s (Bruker) в области $\omega = 100\div 1000 \text{ см}^{-1}$. Спектральные линии в области спектра $\omega = 100\div 490 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям связей Me-O [2—4], при $\omega = 506\div 600$ — к внутренним колебаниям искаженных октаэдров $[\text{TiO}_6]$, а линии при

608 см^{-1} и 793÷807 см^{-1} относят к колебаниям Ti-O [5]. Рельеф и высокое разрешение полос на ИК- и КР-спектрах, полученных в данной работе, свидетельствуют о высоком качестве и кристалличности синтезированных указанным методом кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Литература

1. Krishnankutty K., Dayas K.R.. Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = La, Pr, Nd), by a modified SHS method using inorganic activator. // Bull. Mater. Sci. 2008. Т. 31, № 6. С. 907—918.
2. Hosson J. Th. M.. The infrared spectra of several rare-earth formats. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Т. 37. С. 2350—2351.
3. Klee W. E., Weitz G.. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Т. 31. С. 2367—2372.
4. Karatchevseva I., Cassidy D. J., Zhang Z., Triani G., Finnie K. S., Cram S. L., Barbé C. J. Crystallization of TiO_2 powders and thin films prepared from modified titanium alkoxide precursors. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Т. 91, № 6. С. 2015—2023.
5. Jouini A., Férid M., Gâcon J.-C., Grosvalet L., Thozet A., Trabelsi-Ayadi M. Crystal structure, vibrational spectra and optical properties of praseodymium cyclotriphosphate $\text{PrP}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Mat. Res. Bull. 2006. Т. 41. С. 1370—1377.

Морфология кристаллов аметиста месторождений Таджикистана

А. Р. Файзиев¹, И. С. Оймахмадов¹, М. М. Фозилов²

¹ИГССС АН РТ, Душанбе; faiziev38@mail.ru

²ТНУ, Душанбе; m-fozilov@mail.ru

Аметист относится к числу распространенных ювелирных камней Таджикистана, запасы которого достаточно значительны. Его проявления обнаружены в центральной и северной части республики, а также на Юго-Западном Памире. В Центральном Таджикистане месторождения аметиста встречаются в Южно-Гиссарской (Сельбурское рудное поле) и Каратегинской (Муджихарв, Саримазор, Кауфара, Охангарон) зонах Южного Тянь-Шаня. На севере республики аметистопоявление обнаружено в Кармазарском рудном районе (Канджол, Шохкадамбулак, Аметистовое, Канимансур). На Памире наиболее известными месторождениями аметиста являются Бардара и Ракзоу.

Аметистовая минерализация в Южно-Гиссарской структурно-формационной зоне приурочена к терригенно-флишевой толще C_{1-2} (песчаники, алевролиты, сланцы, роговики с прослоями известняков и доломитов). Вмещающими породами проявлений аметиста Каратегинской зоны являются мрамора Pt_2 , мраморы и мраморизованные известняки S_2-D_1 , слюдисто-кварцевые и кварц-хлоритовые сланцы C_2 , а также гранитоиды D_1 и C_{2-3} . В Кармазаре аметистовые проявления приурочены к различным по составу породам С-Р возраста: граниты, гранодиориты, риолиты, риодациты, трахидациты, туфопесчаники и др. Аметистовая минерализация в пределах Юго-Западного Памира локализована в прослоях альбитизированных и окварцованных песчаников, сланцев и известняков T_3-J , а также в гранитоидах и порфиридах Р.

Аметист в проявлениях Таджикистана является эпигенетическим минералом, кристаллизовавшимся в завершающихся стадиях развития гидротермального процесса, связанного с эпохой тектоно-магматической активации консолидированных структур. Его минерализация обычно связана с линейными зонами разломов, трещинами и зонами дробления, с контактовыми частями пород различного состава и физико-механических свойств. Наиболее богатые скопления аметиста находятся в узлах пересечения разломов и трещин. Он локализуется в гнездах, щелевидных трещинах, камерах, остаточных полостях и пустотах выщелачивания кварцевых жил. По форме полости линзовидные, эллипсоидальные, округлые и неправильные. Реже аметист локализуется в трещинах среди вмещающих пород, инкрустируя их стенки шестами кристаллов. Параметры аметистоносных погребов различны и составляют от 0.1—0.2 до 4—8 м в поперечнике. Кристаллизация аметиста происходила в сравнительно широком диапазоне температур 300—105 °С и давлений 700—200 бар из сульфатно-бикарбонатно-хлоридных растворов низ-

кой (10—20 вес. %) концентрации, содержащих в качестве катионов щелочные и щелочноземельные элементы [1]. При этом физико-химические условия образования этого самоцветного сырья в различных регионах были неодинаковыми. Так, если термобарические параметры кристаллизации аметиста в месторождениях Юго-Западного Памира сравнительно высокие (300—170 °С, 700—300 бар), то в минерале из проявлений Северного (250—140 °С, 600—300 бар) и Центрального (235—105 °С, 490—100 бар) Таджикистана — низкие. Неодинаков в проявлениях из отмеченных регионов и возраст аметистовой минерализации. Проявления Юго-Западного Памира альпийского (N) возраста, а Северного (P_1) и Центрального (P_2-T_1) Таджикистана — позднегерцинского.

Кристаллы аметиста характеризуются короткопризматическим габитусом. Наиболее четко проявлены в них грани положительного ромбоэдра $r(10\bar{1}1)$. Грани отрицательного ромбоэдра $z(01\bar{1}1)$ и призмы $m(10\bar{1}0)$ развиты слабее. Сумма площадей граней r обычно на 30—35 % превышает грани z , а иногда и в разы. Такое неравномерное развитие граней этих форм на головках кристаллов может быть связано с условиями кинетического режима роста и достаточно высоких концентраций кремнезема [3]. На месторождении Ракзоу выделены несколько типов габитусов [2]: 1. Одноголовчатые кристаллы, обладающие однородным строением и характеризующимся отсутствием «нижних» граней положительного и отрицательного ромбоэдров; 2. Двуголовчатые кристаллы с полным набором основных габитусных форм. В случае угнетения одной из граней призмы образовались челноковидные кристаллы; 3. Многоглавые кристаллы, имеющие блоковое строение. Нередко кристаллы аметиста собраны в плотные друзы и поэтому развиты в них только вершинные ромбоэдрические кристаллы (рис. 1). Аметист неред-



Рис. 1

ко встречается и в виде параллельно-шестоватых агрегатов, заканчивающихся с одной стороны щетками хорошо оформленных кристаллических головок. Как кристаллы, так и параллельно-шестоватые агрегаты аметиста располагаются обычно перпендикулярно к поверхности субстрата. Иногда шестоватые агрегаты имеют радиально-лучистое строение.

Аметист нередко встречается в виде скипетровидных кристаллов (рис. 2), которые образуются за



Рис. 2

счет нарастания новых индивидов на призматические кристаллы кварца. Они считаются сростком одновременно образованных кристаллов [4—6]. В таких кристаллах «ножка» представлена гранями гексагональной призмы $m(10\bar{1}0)$, а утолщенная «головка» ромбоэдрами $r(10\bar{1}1)$ и $z(01\bar{1}1)$. Совместно со скипетровидными образованиями нередко встречаются и кристаллы аметиста, образованные в результате регенерации обломков более раннего кварца. Явления дробления ранних генераций кристаллов кварца, вызванные тектоническими подвижками и последующая их регенерация особенно широко проявлена на месторождении Большой Канимансур [7]. Здесь наряду со скипетровидными и одноконечными регенерированными кристаллами образовались двуконечные индивиды аметиста свободного роста. Причины образования скипетровидных кристаллов кварца связаны с ростом новых индивидов по наиболее выгодным в энергетическом отношении выступающим частям кристалла-основания, т. е. их вершин и ребер [8]. Грани новообразованного кристалла чаще всего нарастают на головку раннего ромбоэдрически-призматического индивида, причем все грани нарастающего кристалла параллельны кристаллу основания. Грани призмы на головках скипетровидных кристаллов обычно плохо развиты или вовсе отсутствуют. Подобного рода кристаллы впервые были описаны Г. Г. Леммлейном [4] на р. Пскем в Западном Тянь-Шане, причем в них более поздние кристаллы росли не только на вершинах столбчатых кристаллов ранней генерации, но и на отрицательных ребрах призмы.

Кристаллы аметиста нередко сдвойникованы согласно дофинеюскому закону с линией двойникования, параллельной оптической оси c . На месторождении Кауфара найден сросток, напоминающий японский закон двойникования. На одну из граней призмы кристалла аметиста под прямым углом на-

растает другой кристалл. На кристаллах аметиста присутствуют вицинали роста и фигуры естественного травления и регенерации, свидетельствующие о нестабильных условиях их роста. На гранях призмы наблюдаются мозаично-черепичатые и параллельно-бороздчатые микроскульптуры растворения и горизонтальные штрихи-выступы (рис. 3). Микро-рельеф граней ромбоэдров представлен от редких ямок до многочисленных фигур травления или растворения в виде углублений треугольной и ромбовидной конфигурации. Макрорельеф более четко проявляется на гранях наиболее развитого положительного ромбоэдра. Встречаются также кристаллы с кавернозно-растворенными гранями, а затем полностью регенерированными.



Рис. 3

Размер кристаллов аметиста самый различный, от мелких, величиной в первые миллиметры, до крупных, длиной до 10, а иногда и более см. На месторождении Ракзоу были определены размеры 280 кристаллов аметиста [2]. Длина кристаллов здесь колеблется от 2 до 18 см (преимущественный размер 6—7 см, среднее арифметическое 9.15 см), ширина от 2 до 14 см (4—6, 6.0 см) и толщина от 2 до 8 см (4—6, 4.6 см).

Окраска аметиста в месторождениях Таджикистана меняется от темно-фиолетовой до бледно-сиреневой, почти бесцветной. Ее интенсивность в аметистах связана с пирамидами нарастания ромбоэдров [9]. С пирамидами нарастания положительного ромбоэдра связана интенсивная аметистовая окраска, в то время как в пирамидах нарастания отрицательного ромбоэдра окраска много слабее или она вовсе бесцветна. В связи с этим окраска во многих кристаллах пятнистая. Наиболее густо окрашенными являются аметисты Муджихарвской группы проявлений в Каратегинском хребте и месторождений Юго-Западного Памира. Нередко для кристаллов характерно ритмически-зональное чередование полос от густо-фиолетовой и фиолетовой до бледно-окрашенной и молочно-белой, связанной с ритмическим изменением условий роста (состава и кислотно-щелочности растворов, отношения к захвату примесей и т. д.) [3]. В таких кристаллах обычно внешняя зона более густо окрашена, а в направлении к внутренней части кристалла интенсивность окраски сла-

беет, вплоть до полного ее исчезновения. На месторождении Сельбур, напротив, от ядра кристалла к его периферии и головке интенсивность окраски падает. Местом особого сгущения окраски является также ребра кристаллов и границы дофинеяского двойникования. Более интенсивно окрашена также регенерированная часть обломанных кристаллов кварца по сравнению с кристаллами, выросшими с ними одновременно. Следует также отметить, что окрашена только головка кристалла, а призматическая его часть сложена либо более светлым аметистом, либо обычным кварцем.

Литература

1. Файзиев А. Р., Оймахмадов И. С. О генетических особенностях аметистовой минерализации в проявлениях Таджикистана // Докл. АН РТ, 2001. № 7—8. С. 47—53.
2. Хасанов А. Х., Астапов А. С., Тагиров Т. Н. Аметист месторождения Ракзоу // Минералогия Таджикистана, 1989. Вып. 8. С. 57—67.
3. Асхабов А. М. Регенерация кристаллов. Л.: Наука, 1979. 176 с.
4. Леммлейн Г. Г. Наблюдения над скрюченными кварцами // Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук. 1937. № 5. С. 937—962.
5. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовск. ун-та, 1961. 284 с.
6. Файзиев А. Р. Об эпитактическом срастании кварца и флюорита из месторождения Ак-Джилга (Восточный Памир) // ДАН СССР, 1972. Т. 206, № 3. С. 702—704.
7. Файзиев А. Р. Большой Канимансур. Душанбе: Дониш, 2008. 416 с.
8. Годовиков А. А. Введение в минералогию. Новосибирск: Наука, 1973. 257 с.
9. Леммлейн Г. Г. Распределение окраски в кристаллах кварца // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1951. № 6. С. 255—268.

Кристаллизация окисной пленки никеля

Т. Хасанов

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия; hasanov@isp.nsc.ru

В настоящем сообщении ранее предложенная методика реализуется для обнаружения кристаллизации окисной пленки никеля [1]. Процедура изготовления образцов, техника эксперимента и расчета существенно не отличаются от процедур, производимых с титаном, следовательно, возникшие неясности можно уточнить по работе [1].

Напомним, что сам никель имеет удивительные свойства, хотя бы вспомнить тот факт, что за долго до открытия лауреатом Нобелевской премии Ден Шейхтманом квазикристаллов были обнаружены кристаллы с осью симметрии пятого порядка на тонких усиках никеля.

Измерения эллипсометрических параметров Ψ и Δ проводились двумя способами. Результаты определения оптических постоянных никеля в рамках моделей М1 и М2 (о моделях М1 и М2 см. работу [1]) представлены в таблице 1.

Полученные данные по модели М1 отличаются от литературных данных. Однако результаты измерений через подложки плавленого кварца (по модели М2) хорошо согласуются с литературными данными полученные для объемных и толстых пленок совпадающих с данными полученными в условиях высокого вакуума. Как было отмечено в работе [1], какого-либо изменения эллипсометрических параметров Ψ и Δ от времени выдерживания на воздухе при втором способе измерения не обнаружено. Наши измерения проведены для температуры 22 °С.

Значения n_2 и k_2 никеля, определенные при падении луча света через кварцевую подложку (М2) были приняты как истинные. По углам Ψ и Δ , измеренным на внешней поверхности толстых пленок никеля, были рассчитаны толщина d_3 и показатель преломления n_3 окисной пленки в предположении, что она прозрачна и однородна. Для n_3 получено значение 1.47 ± 0.2 , толщина d_3 около 4 нм. Это значение n_3 существенно меньше показателя преломления окиси никеля 1.82 полученного при температуре 400 °С для пленки толщиной 200 нм [2]. Меньшее значение показателя преломления в пленке окиси никеля от его объемного значения монокристалла отмечено и в работе [3].

Важное отличие никеля от титана, то, что после двухгодичного хранения образцов результаты определения n_2 и k_2 , полученных по модели М1 существенно не отличаются от первичных измерений (см. табл. 1). Только анализ результатов четырехзонных эллипсометрических измерений, позволил обнаружить заметные отличия происходивших с поверхностью образцов никеля. Действительно для двух результатов измерений, представленных на табл. 2 и 3 это отличие явно наблюдается. Напомним, что самым простым способом обнаружения наличия анизотропии (или наличия недиагональных элементов матрицы Джонса для отражающей системы) является не выполнение эллипсометрических зонных соотношений (более подробно см. [4, 5]). Недиагональ-

Таблица 1

Здесь n_2 и k_2 — показатели преломления и затухания никеля соответственно, λ — длина волны светового пучка.

В примечании время извлечения пленок никеля из камеры

n_2	k_2	λ , нм	Модели	Примечание
1.74	3.50	632.8	М1	Через 48ч
1.70	3.46	632.8	М1	Через 2 года
2.04	3.74	632.8	М2	Через 48ч

Таблица 2

Результаты четырех зонных измерений при двух неэквивалентных ориентациях компенсатора ($C = \pm 45^\circ$) при угле падения 70° для системы толстая пленка никеля на плавленом кварце через два года после выемки из вакуума. Р(1), Р(2), Р(3), Р(4) — углы гашения поляризатора в 1 — 4 зонах, $\psi(1)$, $\psi(2)$, $\psi(3)$, $\psi(4)$ — эллипсометрические углы ψ в 1—4 зонах. В строке 1 — первая и вторая зоны, в строке 2 — третья и четвертая. В третьей строке результат зонных соотношений. Обозначения номера зон приведены в соответствии [5]

C	P(1,4)	$\psi(1,4)$	P(2,3)	$\psi(2,3)$
+45°	102°44'	33°16'	12°44'	34°01'
-45°	77°15'	33°56'	167°16'	33°24'
Результат	179°59'	-0°40'	180°00'	+0°37'

Таблица 3

Результаты четырех зонных измерений при двух неэквивалентных ориентациях компенсатора ($C = \pm 45^\circ$) при угле падения 70° для системы толстая пленка никеля на плавленом кварце через 48 часов после выемки из вакуума.

Все остальные обозначения такие же, как в таблице 2

C	P(1,4)	$\psi(1,4)$	P(2,3)	$\psi(2,3)$
+45°	103°11'	33°27'	13°05'	33°34'
-45°	76°49'	33°32'	166°48'	33°34'
Результат	180°0'	-0°05'	179°53'	0°00'

Результаты четырёх зонных измерений при двух неэквивалентных ориентациях компенсатора ($C=\pm 45^\circ$) при угле падения 70° для системы кремний — двуокись кремния (Si-SiO_2). Все остальные обозначения такие же, как в таблице 2. Для данной системы Si-SiO_2 зонные соотношения воспроизводятся и не меняются в течение нескольких десятков лет

C	P(1,4)	$\psi(1,4)$	P(2,3)	$\psi(2,3)$
$+45^\circ$	$84^\circ 49'$	$43^\circ 31'$	$354^\circ 40'$	$43^\circ 37'$
-45°	$95^\circ 14'$	$43^\circ 35'$	$5^\circ 19'$	$43^\circ 37'$
Результат	$180^\circ 03'$	$-0^\circ 04'$	$359^\circ 59'$	$0^\circ 00'$

ные элементы матрицы Джонса возникают в первую очередь при наличии анизотропии в кристаллической структуре. Заметим, что в работе [6] утверждается об отсутствии анизотропии в пленках никеля. Но еще в работе [7] упоминается о наличии анизотропии в доменах окиси никеля.

Из таблицы 2 видно, что зонные соотношения, полученные после двухгодичного хранения, для значений у отличаются примерно на 40 минут (см. 3 строку в таблице 2). Анализ четырехзонных измерений после выемки образца через 48 часов (таблица 3) показывает выполнение зонных соотношений, которые свойственны изотропной отражающей системе. Надо подчеркнуть, что результаты наблюдения и расчета методом ДЭВЭО не дали никаких предпосылок о наличии кристаллической структуры и, следовательно, оптической анизотропии на поверхности. Для сравнения в таблице 4 также представлены результаты четырехзонных измерений и их анализ для заведомо изотропной отражающей системы Si-SiO_2 .

Напомним, что технология изготовления данной отражающей системы Si-SiO_2 давно отработана и эта система сохраняет свои стабильные параметры в течение длительного времени. Таким образом, при увеличении времени контакта с атмосферой экспериментальные значения Ψ и Δ для никеля существенно не изменяются, хотя свойства поверхности ощущимо меняются, что вызваны кристаллизацией окисной пленки никеля.

Заключение

Определены комплексный показатель преломления и толщина наноразмерных металлических пленок никеля. При этом параллельно определены толщина и показатель преломления пленки естествен-

ного оксида на поверхности металла. Показано, что метод определения оптических постоянных пленок никеля из измерений эллипсометрических параметров Ψ и Δ при падении пучка света на границу раздела металл — подложка через подложку из плавленого кварца позволяет получить значения оптических постоянных металла, соответствующие наиболее надежным измерениям, выполненным непосредственно в вакуумной камере. Обнаружено, что показатель преломления окисной пленки на поверхности никеля существенно меньше объемного значения NiO как это имело место для окисной пленки титана. Однако, в отличие от титана, толщина окисной пленки на поверхности никеля от времени выдержки на воздушной атмосфере в рамках изотропной модели существенно не изменяется, но структура поверхности ощутимо меняется, что вызвана кристаллизацией окисной пленки.

Литература

1. Григорьева Т. И., Хасанов Т. Оптические постоянные наноразмерных пленок металлического титана // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. Вып. 4. С. 629—636.
2. Sawaby A., Selim M. S., Marzouk S. Y., Mostafa M. A., Hosny A. // Physica B 405 (2010) 3412—3420.
3. Franta D., Negulescu B., Thomas L., Dahoo P. R., Guyot M., Ohlidal I., Mistrk J., Yamaguch T. / Applied Surface Science 244 (2005) 426—430.
4. Аззам Р. и Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. Пер. с английского языка Москва, Мир, 1981. 584 с.
5. Ржанов А. В., Свиташев К. К., Семененко Л. В., Семененко А. И., Соколов В. К. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука. 1979. 422 с.
6. Johnson P., Christy R. // Phys. rev. B. 1974. V. 9. № 12. P. 50—56.
7. Roth W. L. Appl. Physics. 1960. Vol. 31. N 11. P. 168—179.

Кристаллохимия нового медного диортофосфата рубидия $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

А. П. Чернятьева, Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Фосфаты переходных металлов представляют большой интерес, как в связи с их многочисленными приложениями, так и ввиду большого структурно-химического разнообразия. Особый интерес вызывают фосфаты меди как аналоги минералов, образующихся в различных условиях земной поверхности (от fumarольных полей до зон окисления рудных месторождений). Фосфаты щелочных металлов, кроме всего прочего, интересны в качестве возможных матриц для захоронения радиоактивного цезия

Кристаллы соединения $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ получены высокотемпературной реакцией RbNO_3 , $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. На монокристаллах полученного соединения выполнены рентгеноструктурные исследования. Соединение $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группы $P2_12_12_1$, $a = 9.9410(7)$, $b = 13.4754(6)$, $c = 18.6353(3)$ Å, $V = 2496.4(2)$ Å³, $R_1 = 0.0748$ для 5459 независимых отражений [$I > 2\sigma(I)$]. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл размерами $0.10 \times 0.25 \times 0.25$ мм. Эксперимент выполняли на дифрактометре STOE IPDS II оснащенном плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки и матрицу ориентации определяли по 5459 отражениям и уточняли по всему массиву отражений. Уточнение поглощения проводилось в программе SHELX-97 [1]. При этом ввиду большого коэффициента поглощения кристалла и его неправильной (осколочной) формы, R_{int} составил 0.0748.

Структура построена из анионного каркаса $[\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^-$, образующего в пространстве каналы,

в полостях которого расположены катионы Rb^+ , занимающие три кристаллохимически независимые позиции Rb1, Rb2, Rb3 (рис. 1). В структуре находятся шесть позиций атомов меди, которые объединяют дифосфатные комплексы в каркас, через связи Cu-O. Координация атомов меди в структуре представлена разнообразной координацией [2]: симметричноквадратные полиэдры, ассиметричные полиэдры, неправильные пирамиды и октаэдрические полиэдры [3].

Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения обусловлено их свойствами: высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением, способностью включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера, что делает перспективной дальнейшее развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов.

Согласно литературным данным, среди соединений фосфатов образованных диортогруппой (P_2O_7), чаще встречаются слоистые структурные типы архитектур. Это двумерные слои, подобные обнаруженным в структурах $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ [4]. Каркасные фосфаты с комплексами диортогрупп формируются в присутствии дополнительных анионов (Cl^- , F^-) гидроксильных групп или воды [5–7].

Каркас структуры можно разбить на условные слои и описать их топологию при помощи двумерных графов, в которых белые и черные вершины символизируют координационные полиэдры Р и Cu (рис. 2).

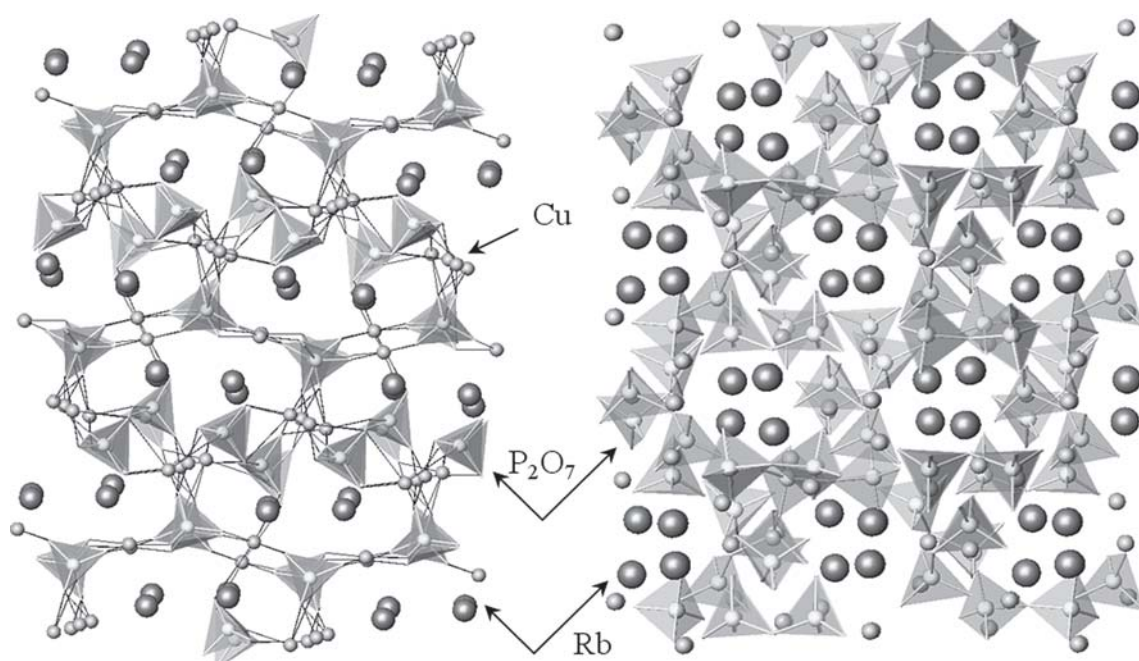


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в проекции на плоскости (001) справа и (010) слева

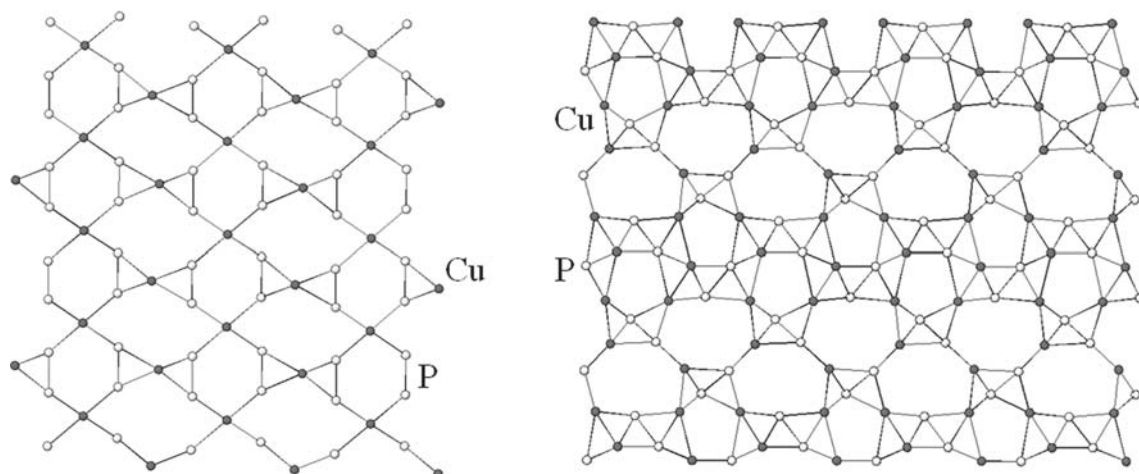


Рис. 2. Черно-белые графы, слоев координационных полиэдров меди и фосфора в каркасной структуре описывающих топологию $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Помимо прикладного значения эти исследования носят также фундаментальный характер. В ходе их проведения устанавливается взаимосвязь состава и строения этих соединений, исследуются кристаллохимические закономерности.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 3.37.84.2011.

Литература

1. Sheldrick G. M.: SHELX-97: program for the solution and refinement of crystal structures. Siemens Energy and Automation, Madison, Wisconsin, 1997
2. Jahn H. A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states // Proc. R. Soc. London, Ser. A., 1937, Vol. 161. P. 220—235.
3. Burns P. C., Hawthorne F. C. Coordination geometry pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals // Can. Mineral. 1995, Vol. 33. P. 889 — 905.
4. Chernyatjeva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V. 2008, $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ and $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ — new alkali metal copper diphosphates: synthesis and crystal structure determination // International conference «Inorganic Materials» Dresden, 2008. P3 — 143
5. Kopilevich V. A., Panchuk T. K., Shchegrov L. N. Uslovija formirovanija $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zh. Neorg. Khim., 1992, 37(4) 762—766.
6. Pigaga A., Jučkėnas R., Selskis A. The novel copper ammonium diphosphate — dimorphic $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the related elements, 2002, 177 (5). 1237—1243.
7. Huang, Q. Hwu, S. J. High-temperature synthesis of two new aluminophosphates, $\text{NaRb}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)(3)$ and $\text{NaCs}_2\text{Al}(\text{PO}_4)(2)$, in molten alkali metal chloride media. Chemistry of Materials, 2001, 13. P. 1794—1799.

Особенности проявления гексагональной симметрии в пространственных структурах минералов

Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Гомель, Беларусь; ya-shablovsky@yandex.ru

Морфологическое и структурное многообразие минералов подчиняется универсальным закономерностям, не зависящим от числа известных минеральных видов. В частности, многообразие внутреннего строения минералов ограничено в силу ограниченности числа возможных групп пространственной симметрии кристаллических структур (фёдоровских групп). Минералы распределены по этим группам крайне неравномерно, и во всех сингониях, кроме триклинной, имеются «пустые» группы, для которых до сих пор не обнаружено ни одного представителя [5]. Для минералогии этот факт имеет принципиальное значение, особенно если учесть, что взаимное соотношение «заселённости» разных фёдоровских групп постепенно меняется, и на рубеже XX—XXI веков даже имела место отмеченная А. П. Хомяковым кубо-триклинная инверсия системы минеральных видов [7].

Причины, по которым для ряда фёдоровских групп не удаётся найти ни одного представителя, пока ясны не в полной мере. Авторы [6] пришли к выводу, что истолковать закономерности распределения кристаллических структур по отдельным пространственным группам можно лишь при совместном рассмотрении разных симметричных правил и ограничений. Соответственно, «незаселённость» групп разных кристаллографических сингоний обусловлена разными причинами. Нами исследованы гексагональные группы.

В общем случае трёхмерная область обладает пространственной симметрией, если структура этой области допускает её закономерное разбиение на конгруэнтные симметрично-равные фрагменты — стереоэдры. Из всех возможных стереоэдров гексагональной симметрией обладает только правильная шестигранная призма, и уже этот факт указывает на то, что проявления гексагональной симметрии в структурах минералов связаны с ограничениями, которые другим видам симметрии не свойственны. Ниже мы проанализируем упомянутые ограничения, что позволит объяснить отсутствие в природе минералов со структурами, отвечающими семи гексагональным фёдоровским группам: P_6 , P_6 , P_6 , P_6 , P_6 , P_6 и P_6 .

Особенность поворотной гексагональной симметрии состоит в том, что кристаллографическая ось 6 не является первичным элементом симметрии и реализуется лишь в определённом сочетании с другими элементами симметрии. Чтобы убедиться в этом, вначале воспользуемся стандартной схемой рассуждений [1].

Пусть поворотная ось симметрии r -го порядка перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 1). Если

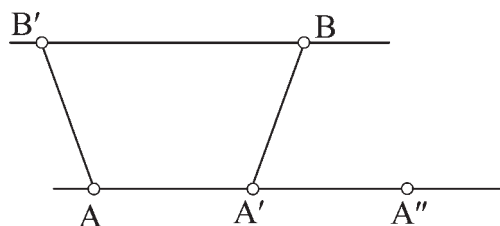


Рис. 1. Узлы плоской сетки, обладающей поворотной симметрией

A — точка выхода этой оси, то в силу требования трансляционной инвариантности в каждой точке гомологичного ряда узлов $A, A', A'', \dots$ выходит такая же ось. Поворот на угол $\varphi = 360^\circ/r$ вокруг оси в точке A переведёт точку A' в положение B' , а такой же поворот вокруг идентичной оси в точке A' переведёт точку A в положение B . Точки $B, B', \dots$ должны образовать ряд гомологичных точек, параллельный ряду $A, A', \dots$. Поэтому на длину отрезка BB' накладывается требование

$$\overline{BB'} = N\tau, \quad (1)$$

где N — целое число, $\tau = \overline{AA'} = \overline{A'A''}$ — величина трансляции. С учётом геометрического соотношения $\overline{BB'} = \tau(1 - 2\cos\varphi)$ из (1) следует, что

$$\cos\varphi = (1 - N)/2 \quad (2)$$

Возможные для кристаллов значения r или, что то же, возможные значения угла φ определяются с учётом того, что отвечающие этим значениям φ целочисленные N должны удовлетворять требованию $-1 \leq \cos\varphi \leq 1$. Однако случаю $r = 6$ ($\varphi = 60^\circ$) соответствует $N = 0$, т. е. рассматриваемая трансляционно-инвариантная плоская сетка в таком случае вырождается ($BB' = 0$).

Если же вместо плоской сетки рассмотреть трёхмерную решётку, то поворот на угол φ , переводящий узел этой решётки в симметрично эквивалентный ему узел, определится матрицей

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix},$$

где знаки «+» и «−» соответствуют простому повороту и повороту с отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Возможные для кристаллов значения угла φ определяют, исходя из требования целочисленности следа этой матрицы [2]. Между тем, требование целочисленности следа матрицы симметричного преобразования распространяется только на примитивные решётки [4]. Гексагональная решётка к ним не относится.

В самом деле, фёдоровская группа кристаллического пространства должна однозначно воспроиз-

водить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в некоторой наперёд выбранной ячейке разбиения. Сказанное означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения кристаллического пространства должна быть фундаментальной областью фёдоровской группы — совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигранные призмы содержат несколько фундаментальных областей [3]. Этот математический факт означает непримитивность и неэнантиоморфность гексагонально-симметричной решётки, т. е. гексагональная ось симметрии в ней может обнаруживаться лишь в сочетании с неаксиальными элементами симметрии.

Таким образом, поворотная гексагональная симметрия в кристаллической структуре возможна только при наличии в этой структуре плоскости симметрии и (или) центра инверсии. Поэтому пространственная симметрия $P6$, $P622$ и $P6cc$ в кристаллических структурах минералов не встречается.

Сочетание гексагональной оси с неаксиальными элементами симметрии в кристаллических структурах не обязательно, если эта ось является не поворотной, а винтовой. Формально можно выделить пять винтовых гексагональных осей (6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , и 6_5). Т. к. правые оси 6_1 , 6_2 равнозначны соответственно левым осям 6_5 , 6_4 и наоборот, принципиально различны только оси 6_1 , 6_2 и 6_3 . Оси 6_2 и 6_3 суть поворотные оси второго и третьего порядка соответственно, поэтому здесь рассматривается только ось 6_1 (см. рис. 2).

Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решётки соответствует точка x . Размножение этой точки всеми движениями фёдоровской группы данной решётки (т. е. группы её пространственной симметрии) должно давать множество $\{x\}$ точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [3]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказанное означает, что множество $\{x\}$ должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трёх либо из четырёх компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней

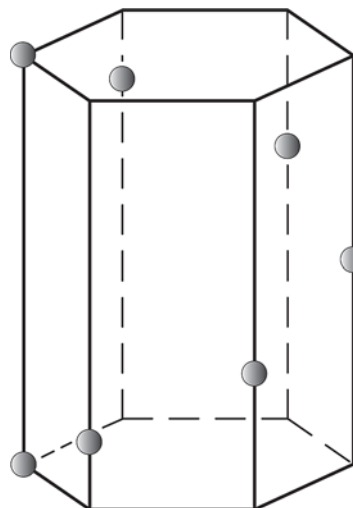


Рис. 2. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси 6_1 .

мере, трём таким подмножествам. Как видно из рис. 2, размножение произвольной точки гипотетической винтовой осью 6_1 даёт множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию. Поэтому ось 6_1 (равно как эквивалентная ей ось 6_5) в кристаллических структурах минералов не встречается. Соответственно, в природе не встречаются минералы со структурами, отвечающими фёдоровским группам $P6_1$, $P6_5$, $P6_122$, $P6_522$ и $P6cc$.

Литература

1. Белов Н. В. Структурная кристаллография. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 88 с.
2. Васильев Д. М. Кристаллография. СПб.: С.-Петербургский госуд. техн. ун-т, 1996. С. 102—174.
3. Делоне Б. Н., Галиулин Р. В., Штогрин М. И. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства. Л.: Наука, 1979. С. 235—260.
4. Жидков Н. П., Щедрин Б. М. Геометрия кристаллического пространства. М.: МГУ, 1988. С. 66—72.
5. Урусов В. С. Новые уроки симметричной статистики минеральных видов // Проблемы геологии и минералогии. Сборник трудов, посвящённый 70-летию академика Н. П. Юшкина / Ред. А. М. Пыстин. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 19—30.
6. Урусов В. С., Надежина Т. Н. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50, Приложение. С. S26—S43.
7. Хомяков А. П. Кубо-триклинная инверсия общей системы минеральных видов и её связь со структурно-симметричными особенностями минералов щелочных пород // Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: К & М, 2010. С. 9—13.

Особенности фракционирования лантаноидов в монацитах как индикатор процессов минералообразования

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

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

На Приполярном Урале, в районе месторождения Желанное, на плоской вершине г. Баркова В. С. Озеровым был выделен участок распространения пород алькесвожской свиты, названный им «Руины». Нами было проведено изучение вещественного состава золотоносных алькесвожских гравелитов. По набору акцессорных минералов, их морфологическим и химическим особенностям изученные породы аналогичны отложениям алькесвожской свиты ($\text{Є}_3\text{-O}_1\text{al}$), хр. Малдынырд [2]. Состав пород, составляющих разрез базального горизонта уралитов на участке «Руины», в значительной степени сформировался за счет переотложения материала коры выветривания по метаморфическим породам мороинской и пуйвинской свит позднего рифея, вулканитам основного и кислого составов. Среди акцессорных минералов обнаружено самородное золото, а также аутигенные редкоземельные фосфаты и минералы, характерные для глиноземистой коры выветривания по кислым вулканитам. Одним из наиболее распространенных акцессорных минералов в изученных отложениях является монацит, редкоземельная составляющая которого может отражать как состав материнских пород, так и физико-химические условия его образования. Морфологические особенности и химический состав монацитов изучались с помощью сканирующего микроскопа JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link (оператор В. Н. Филиппов).

Монацит представлен плоскими зернами, состоящими из таблитчатых субиндивидов (монацит-1) с многочисленными включениями остроугольных микронных зерен кварца (рис. 1, а) и идиоморфными кристаллами (монацит-2) (рис. 1, б).

Вне зависимости от морфологических особенностей, по химическому составу изученные монациты делятся на три группы с различным соотношением

лантаноидов (табл. 1), четко обособляющиеся на диаграмме $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Наблюдается обратная корреляция между содержаниями La_2O_3 и Nd_2O_3 , прослеживаемая и в спектре лантаноидов (табл. 2). Наиболее распространенной является группа La-Nd-монацитов, отличающаяся также максимальными содержаниями ThO_2 (до 3.73 мас. %).

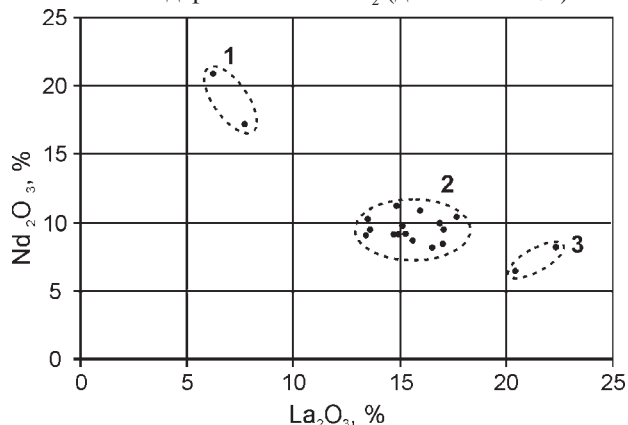


Рис. 2. Соотношения содержаний La_2O_3 и Nd_2O_3 в монацитах

Составы Nd-монацитов сходны с составами описанных Н. П. Юшкиным и А. А. Котовым тиманских «куларитов» [8], источником которых были породы рифейского фундамента. Они отмечают, что такие монациты являются характерным минералом латеритных кор выветривания по породам, обогащенным фосфором и редкими землями, и являются новообразованными продуктами избирательной перекристаллизации рассеянного обычного монацита и других редкоземельных фосфатов, выветриваемых из материнских пород. Аналогичные монациты были обнаружены И. В. Швецовой в палеозойской бокситоносной коре выветривания на Среднем Тимане [7]. По данным Е. К. Подпориной [3], в процессе гипер-

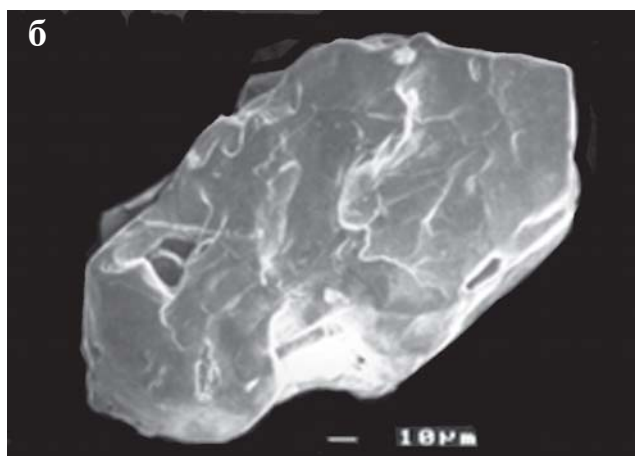
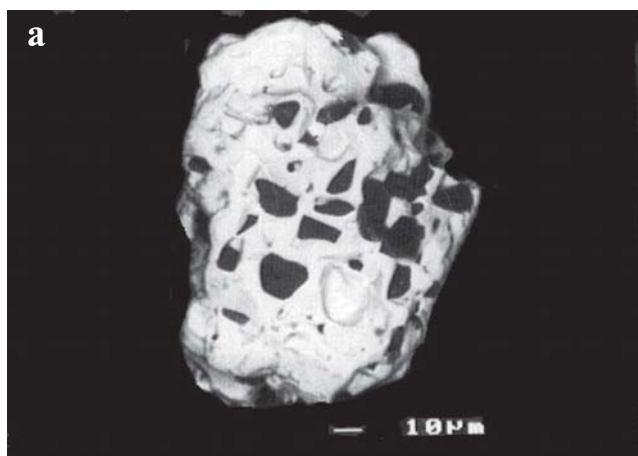


Рис. 1. Морфотипы монацита:

а — зерно монацита-1 с включениями кварца (темное), обр. 3-07-9, б — идиоморфный кристалл монацита-2, обр. 5-05-3

Таблица 1

Химический состав монацитов, мас. %

Номер образца	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	ThO ₂
5-05-1	6.23	25.46	5.06	20.86	4.18	1.36	32.86	0.28	—
5-05-7	7.71	27.25	4.93	17.21	3.68	—	31.88	0.5	2.05
Среднее (1)	6.97	26.36	5.00	19.04	3.93	0.68	32.37	0.39	1.03
5-05-2	14.84	26.8	3.00	11.23	—	1.52	24.95	0.50	3.44
5-05-3	15.09	26.59	3.18	9.81	1.95	1.19	23.75	0.48	2.44
5-05-4	17.07	28.35	3.10	9.53	—	—	26.58	0.61	2.43
5-05-5	16.52	26.05	2.60	8.21	—	1.30	25.49	—	1.86
5-05-6	17.02	27.59	2.14	8.49	—	—	26.44	0.28	1.38
5-05-8	17.68	31.27	3.55	10.44	—	—	32.02	—	—
5-05-9	13.47	25.62	—	10.19	2.26	—	30.94	0.74	3.7
5-05-10	15.26	27.58	2.52	9.27	1.52	—	31.41	0.37	2.53
3-07-1	15.59	23.33	2.53	8.74	—	1.12	27.84	0.60	3.73
3-07-2	13.4	23.78	2.53	9.04	—	—	28.45	—	0.97
3-07-3	13.59	24.00	2.16	9.55	1.59	1.51	28.65	0.52	2.86
3-07-4	14.96	24.48	2.89	9.16	—	1.18	22.82	0.40	1.62
3-07-6	14.73	23.48	2.19	9.18	1.18	1.18	24.34	0.57	3.29
3-07-7	15.96	27.02	2.38	10.88	1.30	1.13	25.89	0.68	2.74
3-07-9	16.89	26.53	3.83	10.00	1.38	—	25.46	0.71	2.52
Среднее (2)	15.47	26.16	2.57	9.58	0.75	0.68	27.00	0.43	2.37
3-07-5	20.46	25.64	—	6.46	—	—	30.71	0.41	—
3-07-8	22.31	31.51	—	8.2	—	—	30.11	0.27	1.32
Среднее (3)	21.39	28.58	—	7.33	—	—	30.41	0.34	0.66

Примечание. Рассчитанные (по средним содержаниям) формулы монацитов:

(Ce_{0.38}Nd_{0.27}La_{0.10}Pr_{0.07}Sm_{0.05}Ca_{0.02}Th_{0.01}Gd_{0.01})_{0.92}P_{1.08}O₄ (1);

(Ce_{0.44}La_{0.26}Nd_{0.16}Pr_{0.04}Th_{0.02}Ca_{0.02}Sm_{0.01}Gd_{0.01})_{0.96}P_{1.04}O₄ (2);

(Ce_{0.44}La_{0.33}Nd_{0.11}Ca_{0.02}Th_{0.01})_{0.91}P_{1.09}O₄ (3).

Таблица 2

Спектр лантаноидов в монацитах

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
1	11.25	42.53	8.07	30.72	6.34	1.10
2	28.02	47.38	4.65	17.35	1.36	1.23
3	37.33	49.88		12.79		

генного выветривания происходит перераспределение лантаноидов и их фракционирование, обусловленное различной подвижностью их комплексных соединений, при котором интенсивно выносятся иттрий и тяжелые лантаноиды, а легкие накапливаются. Более тяжелый состав лантаноидов, по данным С. А. Репиной, характерен также для ранних генераций монацитов из серицитолитовых гнезд в кварцевых жилах месторождения Желанного [4]. Содержащие легкие редкие земли монациты из хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев мороинской свиты верхнего рифея на хр. Росомаха, в 30 км к северо-востоку от изучаемого участка, описаны А. Ф. Хазовым [6]. Поскольку на участке «Руины» подстилающими породами являются именно мороинские сланцы, то возможно, что именно они стали источником вещества исследованных нами монацитов. Наличие нескольких разновидностей минерала свидетельствует, по нашему мнению, о его преобразованиях под воздействием гидротермальных процессов. Известно, что главным фактором стадийности этих процессов является постепенное падение температуры, которое приводит к увеличению степени разделения легких и тяжелых лантаноидов за счет удаления последних [1]. Кроме того, с понижением температуры отмечается и значительное уменьшение содержаний тория [5]. Эти особенности, возникшие

в результате воздействия низкотемпературных гидротермальных растворов, характерны для изученных нами монацитов.

Таким образом, анализ литературных данных и минералого-геохимическое изучение монацитов показывают разнообразие их составов, форм кристаллов и минеральных парагенезисов в генетически различных породах, а также многостадийность их преобразований. Исследования монацитов представляют большой интерес, особенно с точки зрения рассмотрения их как индикаторов условий минералообразования и важного минерагенического признака при поисках минералов цветных, редких и благородных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований УрО РАН № 12-С-5-1020 «Общие и локальные критерии различия высокодисперсных экзогенных и низкотемпературных гидротермальных рудоформирующих систем» и № 12-У-5-1008 «Редко- и благороднометалловая минерализация осадочного генезиса в нижнепалеозойских толщах севера Урала».

Литература

1. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
2. Никулова Н. Ю. Минералогические критерии зотоносного горизонта алькесвожской свиты на участке

«Руины» (Приполярный Урал) // Литосфера, 2010 в. № 6. С. 105—110.

3. Подпорина Е. К. Гипергенные редкоземельные элементы в корах выветривания // Кора выветривания как источник комплексного минерального сырья. М.: Наука, 1988. С. 145—151.

4. Репина С. А. Фракционирование редких земель в индивидах и минеральных агрегатах // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы межд. минер. семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 126—128.

5. Семенов Е. И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). М.: ГЕОС, 2001. С. 248.

6. Хазов А. Ф. REE-минерализация в сланцах моринской свиты как возможный фактор обогащения золотоносных кор выветривания редкими землями // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информ. мат-лы 10-й научной конф. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 212—215.

7. Швецова И. В. Апатит и монацит в бокситоносных корах выветривания на Среднем Тимане // Минералы и минеральные месторождения европейского северо-востока России. Сыктывкар, 1994. С. 93—101.

8. Юшкин Н. П., Котов А. А. Черный монацит («куларит») Тимана // Минералогия рудоносных территорий европейского северо-востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 58—68.

Формы быстрого роста кристаллов окислов титана, марганца и железа в стеклянных сферах из взрывных образований мантийного типа

И. Г. Яценко¹, С. Н. Бекеша¹, Н. Т. Билык¹, А. С. Варичев², Г. М. Яценко¹

¹Львовский национальный университет, Львов, Украина; Yatsenko1941@list.ru

²Гейдельбергский университет, Германия;

Авторами проведено изучение микросферул из кимберлитов Кировоградского блока Украинского щита (Щорсовский участок, Кировоградско-Смелянское поле, трубка «Мрия»), Архангельской алмазонной провинции (трубка им. Карпинского-1), Якутской провинции (район р. н. Куанакпа), осадочных пород флишевых образований «Скибовой» зоны Карпат (Турковский район, скв. Борыня-3).

Микросферулы представляют собой образования сферической формы (до 1.5 мм в диаметре) состоящие из раскристаллизованного в различной степени стекла (симплектита кристаллической и аморфной фаз). В некоторых случаях сферулы представлены гомогенным стеклом (трубка «Мрия», Якутская провинция). Первичный состав стекла (до выделения кристаллической фазы) достаточно близкий для сферул из различных регионов — N_2O (0.5—3.3 %), MgO (0.2—6.2 %), Al_2O_3 (2.2—6.2 %), SiO_2 (17—27 %), K_2O (0.38—8 %), CaO (0.5—10.5 %), TiO_2 (23—44.3 %), MnO (10—19 %), FeO (7—32 %). Кристаллическая фаза представлена окислами титана, марганца и железа, при увеличении содержания кристаллической фазы в сферах остаточная аморфная фаза (стекло) обогащается легкоплавкими компонентами — окислами кремния, алюминия, щелочных металлов. Сферулы подобного типа обнаружены в кимберлитах Якутской провинции и различных образованиях флюидизатно-взрывного типа [1, 4, 5].

Результаты микрозондового и рентгеноструктурного анализа позволили установить следующие минералы в составе микросферул: самородное железо, вюстит, ильменит, армолколит, шпинель (ульвошпинель), рутил. Самородное железо наблюдается в виде эмульсионной вкрапленности или выполняет ядра микросферул размером до 1 мм в диаметре.

Ильменит в микросферах наблюдается как в виде вытянутых игольчатых индивидов размером от 20 до 80 нм (рис. 1), так и в сростках с армолколитом (рис. 2). Идиоморфные выделения ильменита свидетельствуют о его первичном происхождении в отличие от армолколита, который является ксеноморфным и выполняет вместе со стеклом матрикс микросферул.

Результаты микрозондовых анализов свидетельствуют о преобладании в составе ильменита пиррофанитовой компоненты. В частности, в микросферах из кимберлитов Щорсовского участка и трубки им. Карпинского-1 содержание Mn^{2+} варьирует от 18.41 до 24.71 %. Такая концентрация марганца не характерна для ильменитов из кимберлитов, лампроитов и мантийных ксенолитов из различных ре-

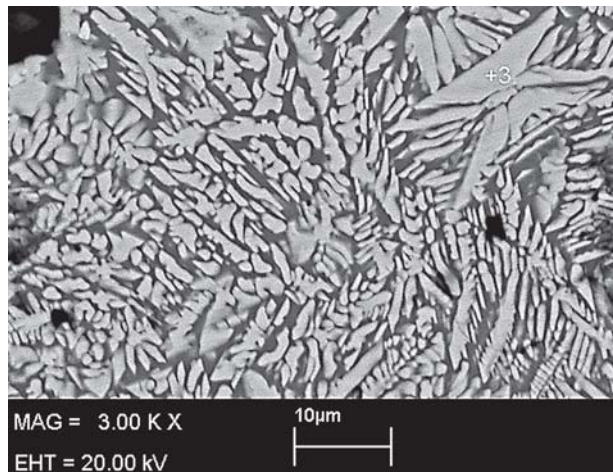


Рис. 1. Игольчатые кристаллы ильменита (светло-серый цвет) в мезостази (серый цвет) из высокотитанистого стекла. Шлаковидные частицы из кимберлитов трубки Карпинская-1 (Архангельская провинция)

гионов мира. Кристаллохимическая формула минерала следующая: $(Fe^{2+}_{0.33}Mn^{2+}_{0.48}Mg^{2+}_{0.16})_{0.97}Ti^{4+}_{1.01}O_3$.

Армолколит $(Mg, Fe)Ti_2O_5$ в микросферах встречается в виде идиоморфных удлиненных до игольчатых индивидов размером 20—60 нм как в гетерогенном стекле (рис. 3) так и в сростках с ильменитом (рис. 2). Следует отметить, что данный минерал впервые был обнаружен в Ti -базальтах Моря Спокойствия на Луне (1969 г.), а позже его присутствие было установлено на Земле (вулканических лавах, ударных кратерах, изредка встречается в уль-

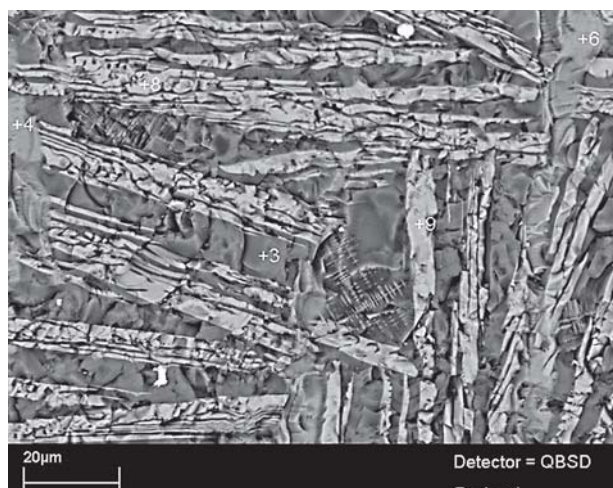


Рис. 2. Игольчатые кристаллы ильменита (светло-серый цвет) в сростании с армолколитом (серый цвет), интерстициальное пространство выполнено остаточным стеклом (темно-серый цвет) с высоким содержанием титана и марганца. Шлаковидная частица из кимберлитов Щорсовского участка Кировоградского блока Украинского щита

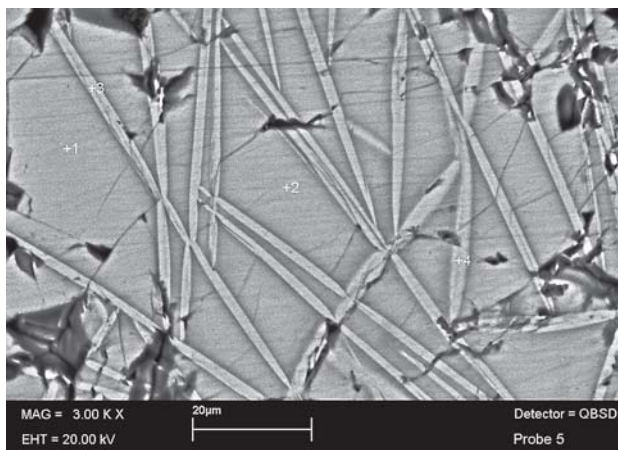


Рис. 3. Игольчатые кристаллы армалколита погруженные в стекло с высоким содержанием титана и марганца. Шлаковидные частицы из кимберлитов трубки Карпинская-1 (Архангельская провинция)

траосновных породах). Согласно данным [6] армалколит образуется при низких давлениях и высоких температурах. При температурах ниже 1000° легко разрушается, превращаясь в смесь обогащенных магнием ильменита и рутила, однако при резком охлаждении остается как метастабильная фаза в сростках с ильменитом и рутилом.

Армолколит из исследованных микросферул характеризуется присутствием примеси Mn^{2+} до 12.42 %. Кристаллохимическая формула минерала, рассчитанная по результатам микрозондового анализа следующая $(Mg^{2+}_{0.35} Mn^{2+}_{0.33} Fe^{2+}_{0.26})_{0.94} Ti^{4+}_{2.03} O_5$.

Ульвошпинель формирует скелетные кристаллы в гетерогенном стекляном матриксе сферул (рис. 4), что свидетельствует о быстрой кристаллизации минерала в условиях резкого охлаждения расплава.

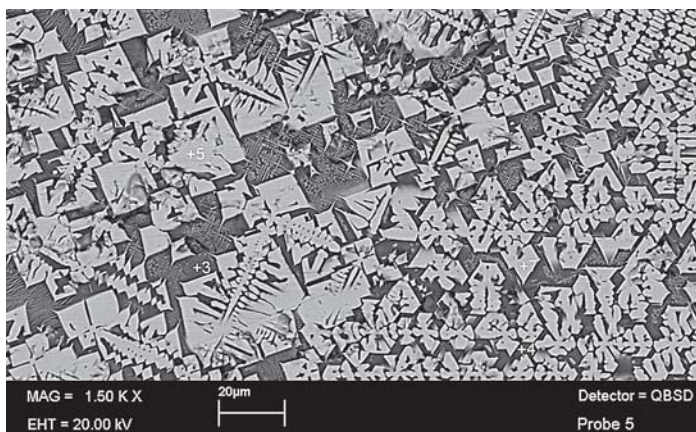
Содержание примеси Mn^{2+} в ульвошпинели достигает 15.42 %. Кристаллохимическая формула минерала, рассчитанная по результатам микрозондового анализа следующая $(Fe^{2+}_{1.1} Mn^{2+}_{0.45} Mg^{2+}_{0.26})_{1.82} (Ti^{4+}_{0.99} Al^{3+}_{0.13})_{1.12} O_4$. Следует отметить, что кристаллизация шпинели в сферах связана с повышенным

содержаниям железа в изначальном расплаве по отношению к титану и марганцу. Суммарное содержание этих трех окислов в изученных образцах имеет довольно стабильное значение в пределах 60—70 %.

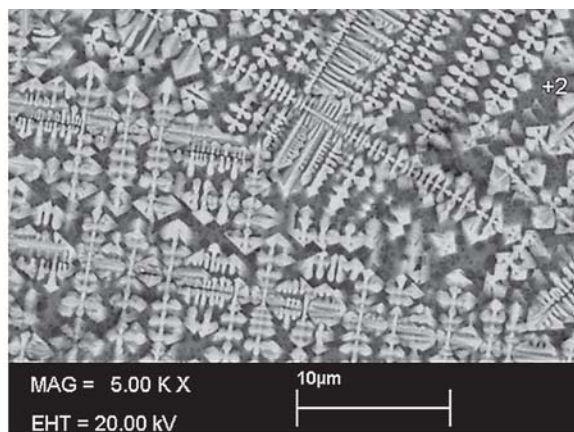
Рутил в микросферах образует удлиненные, до игольчатых индивиды размером 20—100 нм в стеклянном матриксе (рис. 5). Главными изоморфными примесями являются Fe^{2+} (9.97—12.31 %) и Mn^{2+} (9.2—9.66 %). Кристаллохимическая формула минерала следующая $(Ti^{4+}_{0.86} Fe^{2+}_{0.14} Mn^{2+}_{0.12} Cr^{3+}_{0.06})_{1.18} O_2$.

Наиболее вероятный механизм образования сферул — это быстрое остывание капель расплава во флюидно-газовой среде в результате резкого адиабатического расширения вызванного взрывным процессом. Об этом свидетельствуют и морфология сферул и специфические кристаллические формы, присутствие армалколита свидетельствующие о быстром остывании (закалке) вещества. Проблематичным представляется объяснение происхождения специфического расплава — источника вещества сферул, который не соответствует известным типам пород. Очевидно, что образование сферул связано с весьма глубинными источниками. Как правило сферулы встречаются в совместно с специфической ассоциацией безкислородных соединений мантийного происхождения (*UHP minerals*) муассанит, алмаз, самородные металлы и интерметаллические соединения, самородный кремний, ферросилиций, карбиды. Состав флюидной компоненты характеризуется высоким содержанием водорода, азота со значительной примесью углеводородов и отсутствием воды [1]. Этот факт, как и присутствие самородного железа в сферах указывают на резко восстановительную среду формирования сферул, характерную для наиболее глубинных образований.

Как рабочую гипотезу образования специфического расплава резко обогащенного окислами титана, марганца и железа, авторы предлагают механизм окисления железного расплава содержащего примесь кремния. Существование подобного распла-



а



б

Рис. 4. Скелетные кристаллы марганцевой ульвошпинели (светло-серый цвет) в матриксе, представленном стеклом с высоким содержанием титана и марганца (темно-серый цвет). Шлаковидные частицы: а) трубка Карпинская-1 (Архангельская провинция); б) палеогеновая флишевая толща (скв. Боряня-3, Турковский р-н, Карпаты)

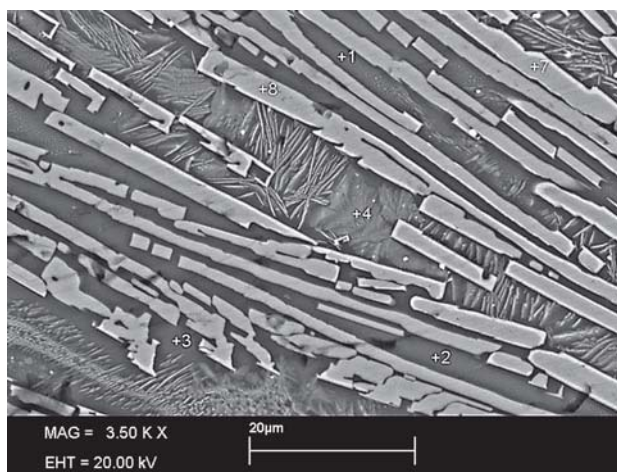


Рис. 5. Игольчатые кристаллы рутила (серый цвет) с ин-терстициальным стеклом (темно-серый цвет). Шла-ковидная частица, палеогеновая флишoidная толща (скв. Борыня-3, Турковский р-н, Карпаты)

ва подтверждается находками сферул из ферросили-ция [2], силицида титана и железа — цангбеита [6]. При увеличении активности кислорода, например в случае продвижения расплава на вышележащие уров-ни, в первую очередь из него будут выносятся более окисляемые примеси, т. е. кремний, титан, марганец и таким образом формировать в контактовых обла-стях с одной стороны очищенное железо, с другой сто-роны силикатноокисный расплав источник вещества сферул. Подобные процессы широко используются в металлургическом производстве для очистки же-

леза. В нашем случае мы встречаем достаточно чист-ое природное железо (100 % при точности анализа 0.2 %), в качестве примеси могут присутствовать ме-нее окисляемые примеси — медь и никель. Такие представления достаточно гармонично сочетаются с идеями Ларина о существенно металлическом соста-ве внутренних частей Земли [3].

Литература

1. Братусь М. Д., Татаринцев В. И., Сахно Б. Э. Со-став флюидных включений в закаленных частицах из взрывных кольцевых структур и кимберлитовых трубок // Геохимия. 1987. №11. С. 1563—1568.
2. Лазаренко Є. К., Сребродольський Б. І. Міне-ралогія поділля. Львов: «Видавництво Львівського універ-ситету», 1969. 348с.
3. Ларин В. Н. Наша Земля (происхождение, состав строение и развитие изначально гидридной Земли). Мос-ква: «Агар», 2005. 242с.
4. Маршинцев В. К. Природа сфероидных образо-ваний в кимберлитах. Следы космических воздействий на Землю. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1990. С.45—57.
5. Сандимирова Е. И., Главатских С. Ф., Рычагов С. Н. Магнитные сферулы из вулканогенных пород Ку-рильских островов и южной Камчатки // Весник КРА-УНЦ наук о Земле. 2003. №1. С.135—139.
6. Фрондел Д., Минералогия Луны. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 334 с.
7. Qingsong Fang, *, Wenji Bai, Jingsui Yang, Xiangzhen Xu, Guowu Li, Nicheng Shi, Ming Xiong and He Rong, Qusongite (WC): A new mineral // American Mineralogist February-March. V. 94. № 2—3. P. 387—390.

Кристаллы и некристаллические вещества
в экономике и материальной культуре,
кристаллографическое материаловедение,
месторождение кристаллосырья, их изучение
и освоение, кристаллотехнология,
кристаллосинтез, современная индустрия
кристаллов

Пирит из ореолов активизации крупных разломных структур: некоторые типоморфные особенности и связь с углеродистым метасоматозом

О. Б. Азовскова¹, Ю. В. Щегольков², С. П. Главатских¹, А. А. Некрасова³

¹ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *Oazovskova@yandex.ru*

²ЦНИГРИ, Москва

³ОАО Уральская геолого-съемочная экспедиция, Екатеринбург

Исследованиями последних лет установлено значительное распространение ореолов поздней пиритизации в пределах сложно-построенных тектонических структур (глубинные разломы, зоны смятия и пр.) на сочленении двух крупнейших мегаблоков Урала — Тагильского и Восточно-Уральского [2, 3]. К настоящему времени такие ореолы откартированы в пределах нескольких площадей (Мраморская, Красноуральская, Северо-Красноуральская, Богомоловская), где проводились поисковые работы на рудное и россыпное золото и золотоносные коры выветривания. «Молодой» (мезо-кайнозойский) возраст пиритовой минерализации определяется ее преимущественным распространением в верхней части разреза — в корях выветривания, сопряженных с низкотемпературными метасоматитами, и в перекрывающих их рыхлых отложениях различного возраста и генезиса. Содержания пирита по данным шлихового опробования варьируют от знаков до весовых количеств.

Одной из отличительных особенностей поздней пиритовой минерализации является ее пространственное тяготение к зонам углеродистого метасоматоза и к участкам, где отмечались проявления углеродизации [1, 2]. При этом следует отметить, что для всех исследованных площадей характерно значительное или преимущественное присутствие битумов в составе углеродистого вещества (УВ). О возможной генетической связи «молодого» пирита с углеродистым процессом свидетельствуют данные изучения состава поверхности отдельных граней пирита с использованием метода электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Исследовано небольшое количество зерен из разных точек Красноуральской и Северо-Красноуральской площадей. Некоторое количество углерода, адсорбированного из воздуха, обычно присутствует на поверхности образцов, однако было установлено, что для всех изученных зерен концентрации углерода в процессе ионного травления остаются аномально высокими. Кроме того, на грани куба пирита кубооктаэдрической формы (проба С—1001/7—8г, Красноуральская площадь) обнаружено включение (размером порядка 10—15 % от общей площади грани) состоящее, практически, из одного углерода. Весьма интересным является присутствие азота на гранях кубического пирита из нескольких проб (рис. 1). Его наличие свидетельствует о резко выраженных восстановительных условиях образования. Следует отметить, что аномальные содержания углерода в процессе ионного травления

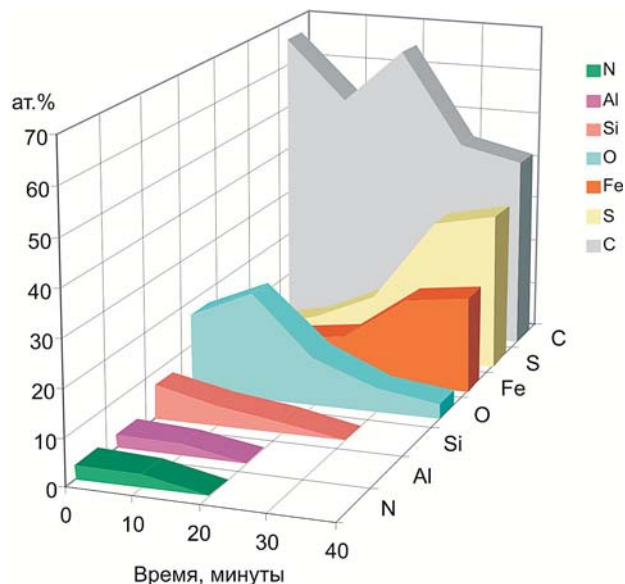


Рис. 1. Оже-спектры, характеризующие изменение состава поверхности грани пирита кубической формы в процессе ионного травления в течение 40 минут. Проба 3000, периферия Осиновского рудопроявления золота; Северо-Красноуральская площадь

были выявлены в золотоносном пирите месторождения Сухой Лог, здесь же фиксировалась небольшая примесь азота [5]. А более выраженное присутствие азота характерно, к примеру, для пирита из гидротермальных глин одного из геотермальных месторождений Камчатки [4].

Данные ЭОС хорошо коррелируются с результатами исследования зерен пирита на электронном микроскопе с ЭДС-анализатором, которые показывают нередкое присутствие на его поверхности или в трещинах и сколах углеродистых фаз, иногда в смеси с продуктами вмещающих кор выветривания (рис. 2—4). Несмотря на невозможность точных количественных измерений, необходимо отметить, что в составе УВ во всех случаях определяется наличие хлора и очень часто — азота.

Еще одной характерной особенностью рассматриваемого пирита является частое присутствие самых разнообразных минеральных фаз (в том числе весьма экзотических) в виде включений, вростков и/или нарастаний на поверхности (рис. 3, 4). Причем наиболее характерно это для кубических пиритов и комбинаций кубов с другими формами. По составу включения и вростки можно разделить на несколько групп: самородные элементы и интерметаллиды (в том числе золото и серебро), сульфиды, сульфосоли, теллуриды и сульфотеллуриды, селениды (единичные определения), сульфаты (барит) и фосфаты

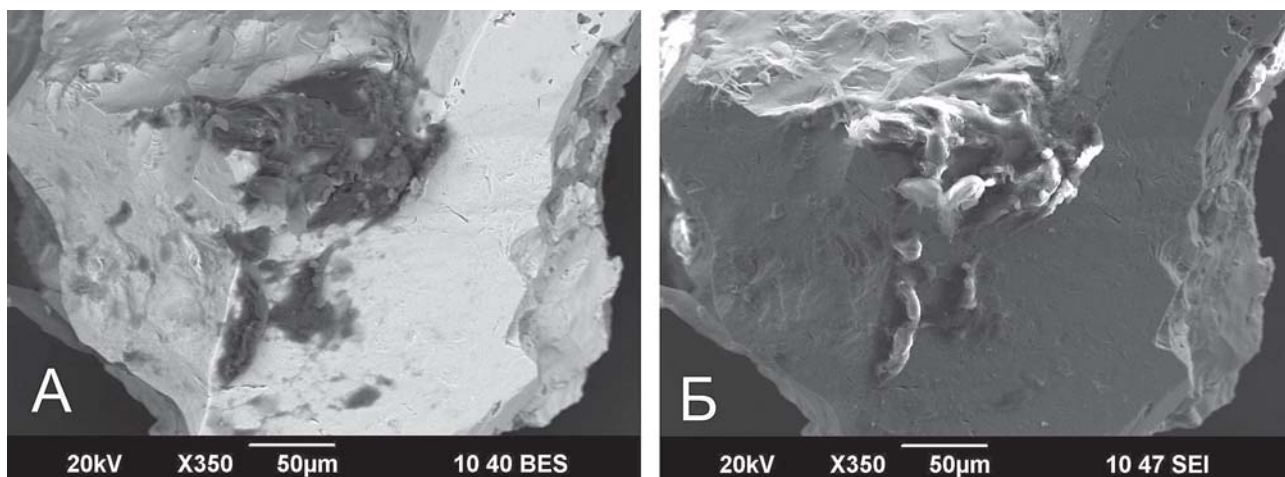


Рис. 2. Гнездовидное выделение битумов (с примесью вмещающего корового материала) на поверхности пирита: А — снято в режиме BES (темное), Б — снято в режиме SEI (светлое). Проба С-6/77-78; Богомоловское месторождение золота

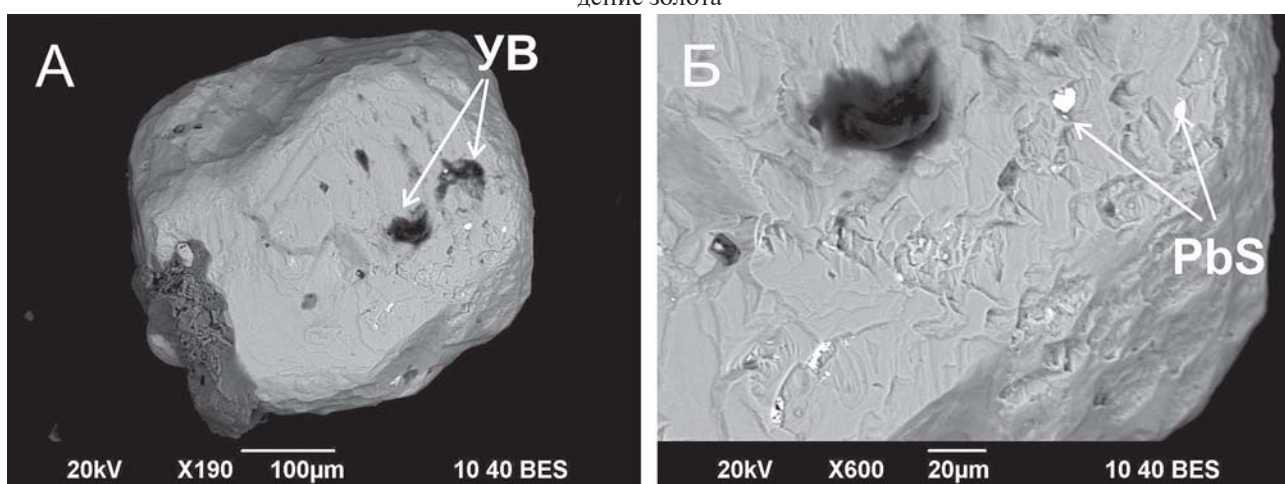


Рис. 3. Выделения УВ (битумы?) и галенита на пирите: А — общий вид, Б — детали строения. Проба С-11/58,8-59,7; Богомоловское месторождение золота

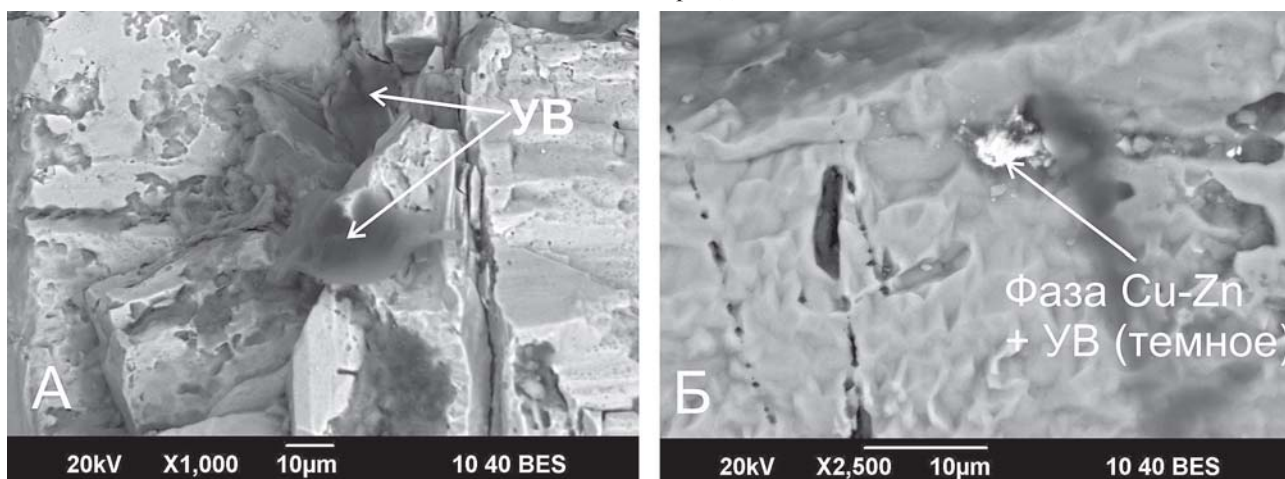


Рис. 4. Выделения УВ (А, Б) и интерметаллической фазы близкой к цинкистой меди (Б) на разных зернах пирита из одной пробы. Золотоаномальная зона, южная часть Северо-Красноуральской площади

(монацит). С каждым зерном пирита может быть связано как одна, так и несколько минеральных фаз. Иногда, как это показано на рисунках 3 и 4, здесь же, или на других зернах из одной пробы наблюдаются выделения УВ или скопления материала вмещающих пород, насыщенные органическим веществом. Примечательно, что наиболее разнообразный набор микровключений и нарастаний наблюдается

в пробах, отобранных в районе известных или предполагаемых золоторудных объектов. В каждом случае этот набор имеет свои особенности. Так, например, для пиритов Мраморской площади [2] (рудопроявление Водораздельное и одноименная рудоносная зона) характерно присутствие разнообразных теллуридов, а для пиритов Богомоловского рудного поля — большое количество самых разных сульфид-

ных фаз, присутствие сульфосолей, барита и монацита. К наиболее необычным находкам можно отнести выделения молибденита на пиритах Мраморской площади и выделения самородного вольфрама на пиритах района Богомолковского месторождения.

Результаты изучения пиритов из ореолов сульфидизации в пределах крупных разломных структур свидетельствуют об их связи с активизационными процессами на мезо-кайнозойском этапе развития Урала, а некоторые особенности микроминералогии могут отражать специфику полихронных рудных процессов.

Исследования поддержаны инициативным проектом фундаментальных исследований, финансируемых из средств УрО РАН (проект № 12-У-5-1042) «Благороднометальное оруденение в углеродистых метасоматитах крупных тектонических зон (на примере Урала и В. Саян)».

Литература

1. Азовскова О. Б., Александров В. В., Галахова О. Л., Гуляева Т. Я., Корякова О. В., Некрасова А. А., Петрищева В. Г. Некоторые особенности низкотемпературных рудно-метасоматических процессов в зоне Серовско-Маукского разлома (Айвинско-Емехский блок). // Вестник Уральского отделения РМО № 7, Ек-бург. 2010. С. 5—10.
2. Азовскова О. Б., Зубарев К. А., Ронкин Ю. Л., Некрасова А. А., Магазина Л. О. Первые данные по геохимии пирита зон мезо-кайнозойской активизации на Среднем Урале, связь с эндогенным золотым оруденением. // Материалы международной конференции: «Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии». Москва, 2008. С. 113—117.
3. Азовскова О. Б., Некрасова А. А., Щегольков Ю. В. Характеристика «молодой» пиритовой минерализации зоны Серовско-Маукского разлома (Айвинско-Емехский блок). // Вестник Уральского отделения РМО, 2011. № 8. Ек-бург. С. 5—12.
4. Рычагов С. Н., Щегольков Ю. В. Минеральные образования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии, Южная Камчатка. // Руды и металлы, 2011. № 2. С. 52—57.
5. Таусон В. Л., Немеров В. К., Развозжаева Э. А. и др. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита. // ДАН, 2009. Т. 426, № 4. С. 528—532.

Сульфосоли висмутин-айкинитового ряда Харбейского месторождения (Полярный Урал)

И. С. Астахова, С. С. Шевчук, В. Н. Филиппов

Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар; astakhova@geo.komisc.ru

Современные научные исследования, модернизация лабораторно-технической базы позволяют детально рассмотреть уже изученные геологические объекты. На Харбейском месторождении Полярного Урала установлено более 200 минеральных видов и разновидностей. Основные породообразующие, вторичные, рудные минералы исследованы Д. Н. - Литошко и В. И. Силаевым [3, 5]. Нерудными минералами жил Харбейского месторождения являются кварц, эпидот, кальцит, хлорит и мусковит, из рудных в значительном количестве встречаются молибденит, пирротин, халькопирит и молибдошеелит. Кроме того, обнаружено еще около 50 аксессуарных минералов, преимущественно сульфосолей и теллуридов.

Сульфовисмуты свинца и меди представлены минералами изоморфного ряда айкинит-висмутинитового состава. Проведенные микрозондовые исследования позволили диагностировать минералы и в соответствии с новой номенклатурой уточнить их видовой принадлежность.

В этой группе установлены собственно висмутин и айкинит, минералы близкие к теоретическому составу фридрихита, линдстремита, хаммариита, крупакита и эмилиита.

Висмутин распространен в виде реакционных оторочек в ассоциации самородного висмута, бисмита и галенобисмутита. По составу висмутин стехиометрически выдержан. В минерале присутствуют небольшие содержания меди (до 0.05 %). Однако наибольшим распространением пользуется сернистое соединение висмута в виде удлиненно-призматических кристаллов (размер до 0.6 мкм). Исследуемый минерал отвечает фазе состава Bi_2S_2 . Соединение аналогичного состава прослежено в рудах Pb-Zn месторождения Джимидон (Северная Осетия) [2]. В составе данной фазы обнаружены элементы примеси Cu, Pb и Fe. Помимо отдельных выделений данный минерал прослежен в общей массе в виде изометричных зерен неправильной формы размером до 1 мкм. Продуктом окисления данных соединений является сульфат висмута, предположительно каннонит.

Широко распространены собственно сульфосоли. При идентификации сульфосолей использовалась классификация, принятая Международной минералогической ассоциацией. Результаты микрозондового анализа рассчитаны на 8 катионов [9].

Для уточнения названия минерального вида использовалась классификация на основе n_a , которую предложил М. Т. Маковицкий (1978) с использованием формулы: $n_a = 25(x + y)/2$, где x — число Pb, y — число Cu [11].

В исследованных образцах широко распространены минералы промежуточного айкинит-фридрихитового состава. Встречены конечные члены собственно айкинит и фридрихит, но чаще всего минерал имеет промежуточный состав. Установлено, что наиболее стехиометрически выдержанный состав характерен для отдельных выделений размером до 0.6 мм. Фазы, имеющие промежуточный состав, преимущественно развиты в виде неправильных выделений в сростании с другими минералами, чаще всего с галенитом размером до 0.3 мм. В минералах обнаружены включения галенита неправильной изометричной формы, размер которых достигает менее 5 нм.

Выявлено, что теллуридная минерализация развивается преимущественно по трещинам или в контактной зоне совместно с минералами айкинит-фридрихитового ряда.

При окислении минералов айкинит-фридрихитового ряда появляются реакционные каемки, которые сложены виттихенитом, каннонитом и англезитом.

Особый интерес из сульфосолей висмут-айкинитового ряда вызывает эмилиит.

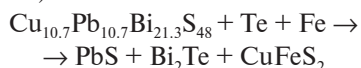
В ходе исследований Д. Н. Литошко обнаружил минерал с устойчивым химическим составом, отличающимся от известных минеральных видов в этом ряду. Данное соединение он назвал харбеит с кристаллохимической формулой $\text{Cu}_8\text{Pb}_8\text{Bi}_{14}\text{S}_{37}$, однако как новый минерал данное соединение не было зарегистрировано [3, 4]. На тот момент структурные особенности были теоретически вычислены на основе принадлежности к данному ряду, обладающему ромбической сингонией. Хотя, по мнению Н. Н. Мозговой (1985), в данной серии новых, отличающихся по составу минералов быть не должно.

Для выявления данного соединения результаты предыдущих исследований были нанесены на диаграмму Bi_2S_3 - Cu_2S - Pb_2S_2 . Графически установлено, что состав харбеита близок к эмилииту с кристаллохимической формулой $\text{Cu}_{10.7}\text{Pb}_{10.7}\text{Bi}_{21.3}\text{S}_{48}$. Минерал описан как новый минеральный вид висмутин-айкинитового ряда в 2006 году [10]. Он был встречен в ассоциации с сульфосолями в кварц-шеелитовых жилах месторождения Фельбертайл, Зальцбург, Австрия.

Наши исследования установили химическое соединение с промежуточным составом близким к эмилиит-фридрихитовому составу. Состав минерала достаточно нестехиометричен. В полученных результатах в отличие от теоретической формулы эмилиита недостаточно висмута и избыток серы. Минерал об-

разует вытянутые кристаллы, размер которых не более 0.3 мкм в длину и находится в ассоциации с другими сульфосолями, жозеитом, хедлейитом, галениитом, висмутином.

Как уже установлено, теллуридная минерализация является более поздней, так как наблюдается замещение эмитита хедлейитом и галениитом. Замещение происходит по следующей схеме (по Литошко Д. Н., 1990):



Предыдущими исследованиями установлена последовательность кристаллизации висмут-теллуридной минерализации и предложена следующая схема: сульфовисмуты → висмут → жозеиты + тетрадимит + алексит → хедлейит + верлит + теллуrowисмутит → галениит + Ag-Te минералы [3, 5].

Несмотря на то, что изученные минералы являются малыми по размеру зернами, их парагенезис может быть использован как показатель физико-химических условий формирования, потому что они очень чувствительны к изменениям температуры, показателям кислотно-щелочности среды, условий $f\text{O}_2$ и $f\text{S}_2$.

Большая часть минеральных сообществ принадлежит к системе Au—(Cu) — Pb — Bi — S кристаллизуются в интервале между 200 и 400 °C [8].

Взяв за основу результаты ранее проведенных экспериментальных исследований сульфосолей, можно предположить, что минералы висмути-айкинитового ряда на Харбейском месторождении кристаллизовались в интервале температур 330—320 °C [7]. После отложения висмутовых сульфосолей они претерпели эпигенетическое преобразование. При изменении окислительно-восстановительных условий, химического потенциала серы и кислотно-основных свойств растворов (от кислых к нейтральным — слабощелочным) идет разложение сульфосолей. Растворы насыщаются висмутом, свинцом и медью. Являясь менее подвижными катионами, висмут и свинец образует труднорастворимые минералы, а наиболее подвижный катион меди выносятся. В этих условиях происходит отложение самородного висмута при температуре ниже 271 °C.

С привнесом теллурсодержащих растворов кристаллизуются сульфотеллуриды Bi-Pb и висмутсодержащей галениит. Существование висмута, хедлейита и висмутина считается характерными для зо-

лотоносных месторождений, особенно для скарного типа [12]. Экспериментальными исследованиями установлено, что данная ассоциация существует ниже 266 °C. Тот факт, что хедлейит и висмутин показывают максимальное содержание Bi и соотношение $\text{Te}/(\text{Te} + \text{Se} + \text{S}) \geq 1$, свидетельствует о высокой активности Bi и низкой фугитивности Te в гидротермальном растворе [6].

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований РАН № 12-П-5-1011.

Литература

1. Гетманская Т. И., Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Рябева Е. Г., Могилевкин С. Б. «Висмутовая минерализация Шумиловского оловянно-вольфрамового грейзенового месторождения» // «Геология рудных месторождений», №3. 1986. С. 36—46.
2. Грознова Е. О., Добровольская М. Г., Коноваленкер В. А. и др. Висмутовая минерализация в рудах Pb-Zn месторождения Джимидон (Северная Осетия) // Новые данные о минералах. М., 2005. Вып. 40. С. 72—79.
3. Литошко Д. Н. Топоминералогия медно-молибденовой рудной формации Полярного Урала. Л: Наука, 1988. 212 с.
4. Минералогия Урала: Элементы. Карбиды. Сульфиды. Сводловск: УрО АН СССР, 1990. 390 с.
5. Силаев В. И. Эволюция минералообразования в гидротермальных палеосистемах. Л: Наука, 1989. 264 с.
6. Dimitrova D., Kerestedjian T. Bismuth minerals in the postkarn sulphide-arsenide mineralization in the Martinovo iron deposit, NW Bulgaria.
7. Golebiowska B., Peczk A., Parafiniuk J. Minerals of the bismuthinite-aikinite series from Redziny (Western sudetes). Polskie towarzystwo mineralogiczne. Vol. 26, 2005. P. 167—170.
8. Mladenova V., Kerestedjian T., Dimitrova D. Ag-Cu-Pb-Bi mineralization from the Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria. Geochemistry, mineralogy and petrology. Sofia. 2001, 38, 55—66.
9. Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. Published online February. 2008, № 20, P. 7—46.
10. Locock A. J., Ercitt S., Kjellman J. New mineral names. American Mineralogist, Volume 91, 2006. P. 1945—1954.
11. Prsek J., Ozdín D. Chemical composition of the sulphosalts from the bismuthinite— aikinite series from the western carpathians // Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract Series 5. Szeged. 2006. P.100.
12. Tomkins A., Pattison R.M., Ronald Frost B. On the Initiation of Metamorphic Sulfide Anatexis. Journal of petrology. 2007. V. 48. № 3. P. 511—535.

«Поэтическая» кристаллография

В. В. Баакин

ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск; bakakin@niic.nsc.ru

Этот текст — не дополнение кристаллографии геометрической, структурной или минералогической новым таксоном, а лишь попытка привлечь внимание к кристаллографической терминологии в поэзии. Как трамплин — пушкинская классика:

*И даль свободного романа
Я сквозь магический кристалл
Ещё не ясно различал.*

Благодаря А. С. Пушкину выражение «магический кристалл» стало крылатым. Из массы авторов процитируем маститого Владимира Кострова (который, кстати, изучал основы кристаллографии как выпускник Химфака МГУ):

*Есть. Есть в отечестве моём
любви моей предмет,
которому, как и любви,
цены на свете нет.
Он как вина и как судья
передо мной предстал.
Предмет словесности. Судьба.
Магический кристалл.*

А вообще, как только не мучают поэты слово «кристалл», чего только не сравнивают с ним. Например, бестелесные субстанции. У Давида Самойлова: *Слово — солнечный кристалл*. У Беллы Ахмадулиной: *...зимы кристалл невзрачный*. У Виктора Соны в одном стихотворении: *Кристалл любви, кристалл надежды, кристалл забвенья, кристалл времен, кристалл дыхания...* У Александры Белковской: *кристалл таланта...* Или в известной песне Сергея Никитина: *И небо погасло, как синий кристалл*. Наконец, суперсравнение у Людмилы Бахаревой-Шевченко: *Лишь галактические глыбы — как сверхкристаллы темноты*.

Особо отметим стихотворение революционера, ученого и поэта Николая Морозова «Кристаллы», посвященное Е. С. Федорову (январь.1919 г. — за пять месяцев до его кончины):

*В недрах стеклянных фиалов
Словно волшебный скульптор
Светлые грани кристаллов
Лепит бесцветный раствор.
Родствен семье минералов
Мир бестелесных идей.
Грёзы, как грани кристаллов,
Вкраплены в душах людей.*

Похожее в отклике Владимира Соловьева на смерть А. Н. Майкова (1897):

*Тихо удаляются старческие тени,
Душу заключившие в звонкие кристаллы...*

*Поэзия! Завидуй кристаллографии!
Кусай ногти в гневе и бессилии!*

Осип Мандельштам

Из материальных объектов чаще всего метафорически используются здания. Так, у Семена Кирсанова: *Кристаллы зданий. Москва — несметно редкостная друза*.

У Иосифа Бродского в стихотворении «Архитектура»:

*Ты — вакуума императрица.
Гранённостью твоих корост
в руке твоей кристалл искрится,
идуший в рост...*

Закончим раздел близкими минералам метафорами у Петра Вегина:

*Пускай сквозь кристалл поэзии
Мерцает порода прозы.*

Другую ступень кристаллографичности представляют стихотворения с использованием специальных терминов, причём нередко видны различия между «физиками» и «лириками».

*У меня кристаллы красные растут...
Грани ортодомы пурпуром горят.*

Это Пётр Драверт — русский учёный-сибиряк, поэт, писатель, выпускник Казанского университета 1904 г. (кто помнит сейчас такие названия простых форм?).

Алексей Цветков (в современной «безпунктуационной» манере):

*внутри под одеждой поэты и певчие музы
мы племя платона тетраэдров крепкие
друзы // всё решено и ничему не стать <...>
не развернуть тетраэдр пятой гранью*

У Георгия Шенгели (в комплиментарной поэме 1937 г., но опубликованной в 2003 г. — о текстах выступлений Сталина) — любопытен строгий кристаллографический акцент:

*Вижу я каноны симметрии,
Члененья чёткие, антИтезы крутые
И пронизавшие всю толщу речи всей
Скращения строгие незыблемых осей.*

А вот у Виктора Панькова (2007) не очень внятно, но с претензией на афористичность:

*Поэзия Жизни — есть смысла кристалл.
И кристаллизация — смысла.*

Предметнее о кристаллизации, например, у Евгения Винокурова:

*Я был, как перенасыщенный раствор:
Еще чуть-чуть, и начнется кристаллизация
— Поэзия станет выпадать во мне
Ромбами или октаэдрами.*

Не совсем кристаллографично, но допустимо. Кстати, геометрические фигуры используются доста-

точно часто, хотя иногда и без понятия. Например, у Льва Лосева (перевод из Марка Стрэнда) «По белому»:

*Вот лежит белый снег,
белый снег принимая <...>
Под сугробы легли
бездыханные шлюпки. Октаэдры легки,
шестигранники хрупки.*

Но откуда у снежинок шестигранники (даже если спутать их с шестиугольниками), а тем более октаэдры (восьмигранники)? Надо бы сравнить с оригиналом — как там?

К слову, поэты почему-то любят делать ударения у «п-гранников» на последнем слоге. Очередной пример у Бориса Слуцкого в любопытном — для химиков — стихотворении:

*Когда органика падёт
и воцарится неорганика
и вся оценочная паника
в упадок навсегда придет,
тогда безудержно и щедро —
Изольду так любил Тристан —
кристалла воспоет кристалл,
додекаЭдр — додекаЭдра.*

Вот — по контрасту с вышеприведенным ляпом у Лосева — кристаллографически корректный бытовоей пример (ситуация в читальном зале) у Константина Ваншенкина:

*Лишь мимоходом журналы листал.
Двигались блики.
Гладил рукой шестигранный кристалл
Выбранной книги.*

Два примера ошибочного (мягче — неточного) понимания симметрии.

*И в гололед начинает скольжение
Новый — две тысячи год второй.
В числах — зеркальное отражение,
Если разрезать по осевой. (Александр Бобров)*

Но в дате — 2002 — нет зеркальной плоскости, значит, нет и зеркального отражения.

Подобная некорректность у поэта, скрывшегося в журнале «Юность» под псевдонимом И Бо:

*Зеленый жук, веселый Пифагор,
Взваливший ось симметрии на плечи,
На черном дереве плетет ходов узор,
Свой лабиринт непостижимой речи.*

Здесь-то как раз речь (не жука, а наша) может идти о зеркальном отражении, а не об осевой — поворотной — симметрии.

И в завершение данной темы — отличная поэтическая находка у Юнны Мориц:

*...паук <...> изловит солнце в сеть
и будет нескончаемо висеть,
дыру своей симметрией заполня.*

Отдельная рубрика — стихотворные тексты, написанные специально для учёных-кристаллографов в связи с их юбилейными датами. Тут уж специальная терминология неизбежна. Долгие годы признанным мэтром в этой ипостаси был Иларион Ила-

рионович Шафрановский. Не имея доступа к его текстам (архивным?), автор приводит ниже несколько отрывков из своих опусов.

Строки из двух песенных текстов к 80-летию Николая Васильевича Белова (1971):

*Как-то раз, когда пора настала,
Нам Н. В. Белов давал урок,
Рассказал он сказку о кристаллах
И в Кристаллографию завлёл:
В страну прекрасную, в страну несчастную,
Где так красив симметрии закон,
Но элементами — его агентами —
Любой ион в решётку заключён.*

* * *

*Когда-то мы, как атомы нестройные,
нейтральные,
Едва образовавшись в Баку или в Москве,
Решёткой были встроены в ряды
монокристалльные
На Горьковском зародыше, и центр его — Н.В.*

*Н.В. читал нам лекции, устраивал протекции,
Московскою пропиской и деньгами выручал.
Он столько дипломировал, ворчал,
но оппонировал.*

*Он нас кристаллографии и жизни обучал.
Для Виктора Альбертовича Франк-Каменецкого (1985):*

*От Бреста до Владивостока
Блещет неувядающий Ваш талант.
В рентгенографии Вы — дока,
В кристаллографии — гигант.
Вы полиморфны, многогранны,
Голоэдрия — символ Ваш.
Вы и новаций друг желанный,
Вы и традиций верный страж!*

О нём же — экспромт после его доклада (о кристаллических дефектах) во Львове. Любопытно, что забытый текст через много лет сообщил автору П. М. Зоркий, и он был включён О. В. Франк-Каменецкой как эпиграф в монографию «Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов».

*Кристаллов нет, а есть дефекты,
но это всё изоморфизм.*

*И предлагается: эффектно
назвать его — франк-каменизм!*

И здесь уместно начало послания П. М. Зоркому по поводу его 70-летия (2003):

*Пётр Маркович! Натура уж такая:
Когда мы по годам шагаем крупным,
Однажды, центр симметрии теряя,
Становится наш возраст «углокруглым».
6·9 → 70*

А это — к 80-летию Георгия Борисовича Бокия от учеников и сотрудников ИНХ СО РАН, чьи судьбы, благодаря юбиляру, приобрели лестный эпитет «Сибирью связанные»:

*В короне ветреной мадам Кристаллографии
Вы — не простой, а типа два алмаз.
Как дальний отблеск Вашей биографии
Мы поздравляем Вас. Мы любим Вас.*

И к его же 90-летию, отмеченному на Геологическом факультете МГУ в октябре 1999 г.:

*Наши годы аморфны, как атомы, —
Тут закон симметрии не властен.
Но порой — перед круглыми датами —
Собираются годы в кластеры.*

*Вот шестидесятиатомники,
Хоть — формально — уже пенсионники,
Симметрией блещут: красавчики,
Б а к и б о л ы, футбольные мячики.*

*А с семьюдесятью трудновато нам
Сохранить бока не помятыми.
И условия ныне вредные,
Будто нами играют в регби.*

*До восьмидесяти достроится
Из десятка не каждая троица.
Тут уже не до выбора формы,
Тут уж многие квазиаморфны.*

*В девяносто — на мудрость проверка.
(Очень редки у Бога проколы.)
Это — классные кластеры века.
Им присвоен таксон — б о к и й б о л ы!*

Из поздравления Михаила Александровича Порай-Кошица (1988):

*Кристаллов суть —
«состав—структура—свойства».*

*В трёхполье этом Вы и жнец, и жрец.
У Вас талант, культура, благородство,
Как триединства лучший образец.*

И в заключение — о двух коллегах, очень продуктивных авторах и активных участниках Минералогических и кристаллографических семинаров в Институте геологии г. Сыктывкара.

К 70-летию В. С. Урусова (Геологический факультет МГУ, Москва):

*Вадим Сергеевич, судеб избранник!
Сияй теперь как септагинтогранник!
Пусть все кристаллы, где турусы на колёсах,
Учтут: Пришёл Урусов — нет вопросов!*

К 80-летию Станислава Васильевича Борисова (ИНХ СО РАН, Новосибирск):

*Красивы законы физики.
Но есть и красивые числа —
Года симметричной выделки
С кристаллографическим смыслом.*

*Желаем почтенному «Стасику»
Как кристаллографу-классику —
Помимо обычных Табличных
Максимум дат симметричных.
Шагать при полном параде
От ртутной к висмутной плоскости,
Hg(80) Bi(83)*

*К сверхсимметричности радия, Ra(88)
К кюрия инверсионности. Cm(96)
Включить в свою инсталляцию
Эйнштейния монотрансляцию. Es(99)*

*Рентгениевой волною
(С трансляцией двойною) Rg(111)
Омыть финальные тезисы —
«Все тайны кристаллогенезиса!»*

«Наука в Сибири» № 27 (2010)

Медицинские аспекты кристаллов, кристаллических и некристаллических минеральных веществ, их ресурсы и перспективы развития фарминдустрии на минеральной основе в Казахстане

О. Б. Бейсеев¹, А. О. Бейсеев²

¹КазаНТУ им. К. И. Сатпаева, Республика Казахстан, Алматы; *beiseyev@mail.ru*

²КазНУ им. Аль-Фараби, Республика Казахстан, Алматы; *Almas_B—1968@mail.ru*

Лавина технического прогресса, захлестнувшая человечество во второй половине XX в., привела к резкому ухудшению экологии, что характеризуется химическим и радиационным загрязнением окружающей среды. Сегодня, когда практически не существует естественного растительного корма, когда животные, мясом которых мы питаемся, растут на гормонах, а значит и витамины, и минералы, которые потребляем, энергетически мертвы, у нас нет времени эволюционно выжить в этих экстремальных условиях. В связи с чем только индивидуальные средства и способы защиты внутренней среды — эндоэкологии каждого человека являются единственно возможными. Как показывает мировой опыт, наиболее лучше этим целям соответствуют древние секреты и рецепты лечебного оздоровительного действия кристаллов природных минералов, минерально-породных агрегатов и гидроминеральных веществ, т. к. минеральное царство формирует всю костную систему и позвоночник, присутствует в клетках и тканях в виде элементов и микроэлементов, без которых не мыслим ни один функциональный процесс, обеспечивающий жизнедеятельность организма. Эти рецепты широко использовались древними и средневековыми учеными врачами и медиками: Закария-ар-Рази, Аль-Бируни, Авиценной, Аристотелем, Плинием Старшим, Гиппократом, Парацельсом, Ренским, Мейденбахом, Амирдовлатом Амасиаци и другими, а также народными целителями Китая, Тибета, Монголии, Индии, Аравии, Персии. В древневосточной, в частности, древнекитайской и тибетской медицине секреты использования кристаллов природных минералов и их агрегатов сохранялись тысячелетиями и дошли до наших дней в первозданном виде. В Европе в XVII—XX вв. интерес к лечебным свойствам природных минералов практически прекратился из-за влияния религиозных догм, отрицающих внутреннюю оздоровительную энергетику их кристаллов. Видимо с этим связано то, что страны Востока значительно опередили европейские государства в деле изготовления эффективных медицинских препаратов с применением кристаллов и природных минеральных веществ (и растений). Важно подчеркнуть, что лекарственные средства восточной медицины носят в основном естественно-природный характер, в то время как западная медицина еще со времен Гиппократа пошла по пути использования искусственных химических соединений, лишенных того оздоровительного воз-

действия на организм человека, какое присуще природным минералам [1—3].

Коренным и важнейшим отличием Западной медицины от Восточной, имеющей более 5000-летний опыт по саморегуляции организма человека, является их отношение к иммунной системе. Пока на западе следовали научной философии атомизма, китайцы на Востоке терпеливо и упорно шли по пути укрепления энергии, иммунитета и разработали теорию Регенерации. Восточный метод «Регенерации», в отличие от западной медицины не занимается болезнями, а предпочитает их профилактику. Исцеление понимается как помощь в процессе возобновления органов, которые Регенерируют или Возрождают организм и восстанавливают его здоровье. Восточная медицина считает: в каждом человеке дремлют могучие силы самовосстановления, разбудить которые всегда смогут собственные энергии Духа и Тела, если им помочь достичь сбалансированной гармонии между отрицательной и положительной энергетическими силами организма. На основе регулирования этих соотношений, восточная медицина разработала многочисленные методы профилактики и лечения болезней с использованием кристаллов, кристаллических и некристаллических минеральных веществ, часто в комплексе с лекарственными препаратами из целебных трав и растений [4—6]. Применяя кристаллы (минералы) в лечебных целях, необходимо, прежде всего, познакомиться с самими камнями-целителями. Ведь когда мы обращаемся к врачу или народному целителю, вначале пытаемся получить информацию о его способностях и только потом решаем, стоит ли доверять ему свое здоровье. Кристаллы и минералы, как свидетельствует многовековой опыт, прекрасные лекари, преданные и добросовестные. Они, «не задумываясь», отдают свою природную энергию нам, а взамен забирают в себя физическую боль и душевный дискомфорт. Механизм такой трансформации пока не совсем разгадан и нуждается в углубленном изучении состава строения минералов.

Каждому кристаллу (минералу) свойственны собственные, присущие лишь ему особенности, аспекты сознания и память. Эти принципы характерны для всех материальных форм на Земле, которые отличаются лишь уровнем сознания. По представлениям Э. Гоникуман и С. Бланк [7, 8] любая жизнь может быть констатируема лишь в том случае, если в ней присутствуют энергия и аспекты сознания.

Наличие энергии, как отличительного признака жизни, делает прозрачной грань между живым и неживым. Бесспорно, сознание клетки, камня, растения и сознание живого человека находятся на разных уровнях шкалы материи, но материя Духа, лежащая в их основе, едина.

По представлениям В. В. Кривенко и др. [9] ученые, посвятившие всю свою жизнь изучению кристаллов минералов, относятся к ним как к существам живой природы. Например, поэт камня академик А. Е. Ферсман мог говорить с обломком кристалла, как с живым существом, которое умеет прятаться от зоркого глаза искателя, а в ответ на обиду или несправедливость менять розовую окраску на черную. Металловеды часто говорят об усталости металлического кристалла, о его старении, способности отдыхать, издавать звуки, вероятно отражающие недовольство тяжестью возложенной на него нагрузки. Геологи рассуждают о памяти минерала, о его способности разумно приспосабливаться к внешним условиям, а те, кто в лабораториях искусственно создают кристаллы, поведают о том, как они растут, захватывают примеси и передают им по наследству какие-то определенные признаки. В связи с этим академик В. И. Вернадский подчеркивал, что жизнь требует более широкой базы для выявления полезных ископаемых и областей их применения, поэтому «...их изучение... должно вестись на минералогической основе...», которая является наиболее информативной по сравнению с другими методами исследований. Создатель металлогенической школы в Казахстане академик К. И. Сатпаев подчеркивал, что успехи в металлогенических прогнозах, оценке перспектив выявленных объектов и разработке схем технологического передела руд невозможны без опережающего проведения минералогических исследований. Природным кристаллическим образованиям с четкими гранями и плоскостями действительно присущи некоторые особенности, которые роднят их с живыми существами, например, способность расти в земных недрах. Подобно живым существам, морским звездам и ящерицам, кристаллы могут восстанавливать отломанные части и даже способны передавать информацию о своем строении на значительные расстояния. Эта удивительная способность была недавно открыта учеными-кристаллографами. По мнению специалистов, кристаллография сейчас находится на пути создания «мыслящего кристалла». Ученые — геологи и минералоги нередко ведут дискуссии о так называемой генетической памяти кристаллов, которые как будто бы «помнят» к какому роду они относятся и строят себя по вполне определенным законам. Академик Н. П. Юшкин на такой основе создал новое учение в минералогической науке, названное *генетико-информационной минералогией*. Разгаданы законы природы, которым подчиняются кристаллы, обнаруживая различные признаки жизни. Несомненно, это одна из форм жизни неор-

ганического мира, определяемая равенством двух противоположно направленных сил: отталкивания и притяжения всего ансамбля атомов, образующих минерал. Энергия взаимодействия является основной характеристикой кристалла. Связанные с этой энергией атомы колеблются в узлах кристаллической решетки, подобно маятникам. Интенсивность этого движения растет при повышении температуры. При снижении температуры кристалла до абсолютного нуля колебания, называемые в физике нулевыми, не исчезают. Они являются важнейшим свидетельством «жизни» кристалла. Они не чувствительны к температуре, не уничтожаемы. Нулевые колебания находятся за пределами привычных для понятий. Их энергия — необходимое условие существования. Она обязательный атрибут материи, форма существования материи и проявляется потому, что существует материя. А вот откуда берется энергия для обеспечения «жизни кристалла» — пока неясно.

Непременным признаком жизни кристалла является также самодиффузия, которая выражается в том, что составляющие его атомы периодически меняют свои места и не только колеблются вокруг положения равновесия, но и меняют эти положения, т. е. «блуждают» по решетке. При этом морфология и структура кристалла остаются неизменными, происходит только флуктуация энергии, обеспечивающей акт самодиффузии. К совершенно неожиданным признакам «жизни» кристаллов относится также самопроизвольная миграция расположенных в нем микроскопических газовых пузырьков.

Другими важнейшими характерными особенностями кристаллов являются их однородность и идеальная упорядоченность атомов, не смотря на их колебания. В отличие от однородных тел, атомы и ионы кристаллов располагаются строго закономерно, в определенном, присущем каждому кристаллу, порядке. Именно такая упорядоченная, симметричная структура кристаллов позволяет использовать их для подключения к энергиям Космоса. Причем энергообмен между минералами и окружающей средой, согласно правилу Бравэ, происходит по линиям спайности минералов — параллельным плоским кристаллическим сеткам, наиболее слабо связанными между собой. Поэтому минералы с совершенной спайностью (дающие при расколе ровные, блестящие поверхности) обладают высоким терапевтическим эффектом (например, полевые шпаты) при лечении широкого круга заболеваний.

По представлениям Н. П. Юшкина и В. И. Павлишина [10] энергетическое влияние минералов на человека включают их дистанционное, осязательное, пневматическое и пищевое (питательное) действие. В высокочастотном энергетическом поле наблюдается отчетливое структурированное свечение, испускаемое кристаллами, которое фиксируется на фотографической пленке по методу С. Д. Кирлиан [7], а так-

же изменение поля у исследуемого человека. В связи с чем представления об огромных и еще не до конца изученных возможностях минерального царства на тело, ум и сознание человека, уже нашли свое прочное научное обоснование.

Сейчас уже не вызывает сомнений факт, что кристаллы способны трансформировать энергию, которую затем можно использовать с определенной целью. Например, кварц, кремний и турмалин трансформирует тепловую энергию в электрическую; рубин, поглощая электромагнитные волны, преобразует их в когерентные пучки излучения. Трансформируя радиоволны, рубин работает как квантовый усилитель: поглощая свет, он затем испускает лазерный луч. Аналогично ведет себя и живой организм, который вначале поглощает энергию, а затем трансформирует ее в материалы химического эфира. Энергетическое излучение кристаллов проникает глубоко в организм, оживляет ткани и вызывает оздоровительное влияние на состояние больного пациента.

Все сказанное выше подтверждает мысль о том, что окружающая нас «неживая» природа в действительности живет, развивается, изменяется по определенным законам, и оказывает влияние на весь ее окружающий мир.

С развитием науки представления о теснейших связях между живыми организмами и минеральным миром углубились и расширились. Установлено, что почти все представители мира минералов в той или иной степени обладают оздоровительным и биологически активным действием. Особенности получения различных лекарственных форм на минеральной основе с позиции их механизма действия обуславливаются в каждом конкретном случае, физиологической эффективностью использования тех или иных компонентов, входящих в состав лекарственных препаратов. Они определяются такими параметрами как ионный радиус активного элемента или элементов, типов химической связи и их прочности, энергией этой связи и т. д. Так, например, установленная учеными Хайдельбергом и Кобаяси [11] легкая усваиваемость организмом человека фторсодержащих соединений, объясняется, прежде всего, близостью атомного радиуса фтора и водорода во фторсодержащих органических препаратах, т. к. замена одного из атомов водорода на атом фтора не оказывает значительного влияния на размеры молекулы вводимого в организм лекарственного вещества в целом. Создается тем самым «эффект маскировки» («mimic effect»), благодаря которой организм легко усваивает данные вещества, так же как его незамещенный аналог. Эффект маскировки может являться наиболее благоприятным фактором для получения различных совмещенных (комбинированных) литобио- и литофитопрепаратов. Сегодня со всей очевидностью можно утверждать, что в современном мире вновь начинают набирать силу такие методы натуральной медицины, как кристаллотерапия [12—

14], минералотерапия [1, 2, 6, 7, 11, 15], гемматерапия [3, 4, 6—8, 11, 14], литотерапия [4], металлотерапия [5, 6, 11], гидротерапия [16—18], радиотерапия и цветотерапия [8, 11, 19]. Вовлекая минеральное сырье в процесс жизнедеятельности (в виде медицинских лекарственных препаратов и БАДов), человек тем самым улучшает свое здоровье, побеждает болезни, укрепляет свою эндоэкологию и открывает путь в долголетие [1—3].

В результате комплексных минерало-технологических и медико-экспериментальных исследований нами выявлены перспективы использования для указанных целей ряда кристаллов природных и синтетических минералов и ювелирных камней Казахстана, в основном из группы силикатов и простых веществ, которые подтверждают обоснованность приведенных выше теоретических представлений [1, 2].

Минералы кварца, хотя по составу относятся к окислам, частично и к гидроокислам, одновременно могут причисляться к силикатам, так как составляют основу структуры последних. В природе известны 9 кристаллических разновидностей кварца и 12 разновидностей его скрытокристаллической модификации — халцедона [11, 19].

Лечебные эффекты от использования минералов этой группы обуславливаются важнейшей ролью кремния в жизнедеятельности организма человека и животных [11, 19], который способствует образованию соединительной ткани хрящей и костей, участвует в безостывлении (кальцификации) молодых костей. Уменьшение кремнезема в организме приводит к возникновению силикозной остеомалиции (размягчению) костей. Порошки и нанопорошки кварца лечат диабет, импотенцию, опухоли стойких и трудноизлечиваемых болезней, астму, стимулируют деятельность нервной системы, печени и кишечника.

Свободный кремний необходим для белка каллагена, содержащегося в костях, хрящах и других видах соединительной ткани. Кроме того, кремний необходим для формирования других тканей, например, эластина, способствующего целостности и эластичности кровеносных сосудов. Препараты кремния широко используются для укрепления волос и ногтей, а совмещенные препараты кремния, бора и фтора применяются для лечения переломов и профилактики остеопороза, лечения атипической экземы.

Кварц широко используется для производства изделий медицинского назначения: кварцевой лампы для лечения ультрафиолетовым светом, для которого кварц прозрачен; для подготовки минеральной смеси «Кварц-1», состоящей из 6 его природных разновидностей: горного хрусталя, аметиста, розового кварца, сердолика и кахолонга. Лечение заключается в приеме «загрязненной» кварцевой смесью воды во внутрь по полстакана 3 раза в день. С использованием оранжево-красной ювелирной разновидности халцедона — сердолика, обладающего ра-

диоактивностью в биологически допустимых дозах ($Ra = 2 \cdot 10^{-12}$ г) разработан оригинальный метод лечения — *сердоликотерапия*, являющаяся одним из видов восстановительной терапии [19].

Методика сердоликотерапии довольно простая: кусочек биологически активного сердолика крепится в выходное отверстие обычного фена для волос и нагретыми струями, прошедшими через сердолик, облучаются места повреждения или места заболевания тела. В результате такого облучения в организме человека усиливаются окислительно-восстановительные реакции, что приводит к стимулированию биохимических процессов, которые были заторможены различными болезнями, вследствие чего наступает полное выздоровление. Следует отметить, что по мнению Э. Гоникман и С. Бланк [8] такой терапевтический эффект при использовании сердолика может быть связан и влиянием на больное место пациента пирозлектричества, которое возникает в кристалле под действием горячего воздуха. Сердоликотерапия улучшает состав крови с приведением РОЭ к норме, помогает останавливать кровотечение, успокаивает нервы, устраняет воспалительные процессы, отеки, концентрации нагноений, ускоряет очистку ран, стимулирует регенерацию тканей организма; улучшается сон, аппетит, устраняется физическая и умственная усталость.

Кристаллы **горного хрусталя, аметиста, розового кварца, цитрина и дымчатого кварца** используются для биостимуляции организма и зарядки чакр по методам йогов, основанным на энергетическом воздействии драгоценных камней, вероятно, также связаны с их пироз- и пьезоэлектрическими свойствами. *Особо чистый диоксид кремния* оказался пригодным для получения силиконовых биосовместимых эндопротезов, имплантантов и тампонажных составов, используемых в хирургии для лечения тяжелых форм отслоения сетчатки глаза, а также для изготовления зубных протезов. По запасам кварцевого сырья Казахстан занимает 2 место в мире, что является полным основанием для организации производства аналогичных изделий в стране [19].

Многие минералы из группы *островных силикатов* также были использованы для лечебных целей еще в древние времена [1, 2, 11]. Например, **оливин-хризолит** считался камнем деловых людей и его в виде амулета, перстней и монокла носили купцы и банкиры. Его желто-зеленая окраска применялась в качестве цветотерапии для лечения от неврозов и заикания. **Гранат** считался камнем влюбленных. Его разновидности использовались для изготовления браслетов, перстней и гемм; считалось, что ношение их создает у владельца положительные эмоции, устраняет болезни горла и головные боли. **Топаз** считался камнем удачи при дипломатических встречах. Считалось также, что **голубой топаз** облегчает астму, избавляет от бессонницы, помогает при эпилепсии, лечит подагру; обеспечивает эмоциональное равно-

весие. Все разновидности **берилла** являются предметами каменной цветотерапии, камнями семейного очага, лечат сердечно-сосудистую систему, укрепляют кровеносные сосуды, очищают кровь [1—3, 11]. В последние годы установлено, что тонко измельченные порошки и пасты благородного берилла, размешанные в бытовом одеколоне, помогают от укуса ядовитых змей [1]. **Изумруд** относился к камням веселья, помогает при эпилепсии, укрепляет сердце, спасает от злых духов, устраняет горести. Его глубоко зеленый цвет оказывает благоприятное успокаивающее воздействие на глаза [8].

Циркон улучшает умственные способности владельца, охраняет от укусов ядовитых змей. Металлический цирконий, как уже отмечалось, входит в комплект медицинского прибора «Неватон — Цирконий», где используются его бактерицидные свойства. Синтетический аналог двуокиси циркония — *фианит* ($ZrO_2:Y$) обладает высокой твердостью (8 по шкале Мооса), белизной и насыщенной полупрозрачностью. Зубные протезы, изготовленные из фианита, синтезированного из казахстанского сырья антибактерицидные, соответствует нормативным требованиям стандарта DIN EN 6872 для материалов, применяемых в стоматологии: прочность по Вискерсу 1250 МПа; плотность 6.05 g/cm^3 ; вайбуль-модуль > 12 . Казахстан обладает прочной сырьевой базой диоксида циркония для производства фианита и изделий из него. Производство фианита может быть организовано на базе циркона суперкрупного Обуховского месторождения циркон-ильменитовых руд, где функционирует одноименный Горно-обогатительный комбинат [11].

Из группы *кольцевых силикатов* лечебными свойствами, согласно древней тибетской медицине [11], обладает также «**тансил**» — **турмалин** — **шерл**, который, благодаря наличию пьезо- и пирозлектрических свойств может способствовать очищению костей. Разноцветные кристаллы **турмалина** служат символом веры и духовной устойчивости человека. Благодаря наличию пьезоэлектрических свойств турмалин может также использоваться в качестве стабилизатора волн определенной длины. Следовательно, он может оказать заметное влияние на физиологию и психическое состояние человека путем преобразования отрицательных энергий в положительные. Согласно шкале каменной цветотерапии доктора Э. И. Гоникман [8], красный **турмалин-рубеллит** лечит все вирусные, инфекционные и онкологические заболевания, активизирует деятельность сердца, желез внутренней секреции и обмена веществ, устраняет различные застойные явления, воспалительные процессы, гипертонию, острые респираторные заболевания, является символом тела и страстной любви.

Цепочечные силикаты. Главным лечебным минералом этой группы является **жадеит** — культовый камень стран древнего Востока и индейцев Цент-

ральной Америки. Амулеты и перстни из жадеита по понятию древних ацтеков, ольмеков и майя охраняют от злых духов и несчастий. По шкале каменной цветотерапии [8] зеленый цвет жадеита регулирует сердечную деятельность, стабилизирует артериальное давление, улучшает деятельность почек, снимает напряжение глаз, повышает работоспособность.

Авторами данного сообщения выявлены превосходные качества **белого жадеита**, входящего в состав мономинеральной **жадеитовой** породы.

Жадеиты Прибалхашья представляют собой плотные монолитные породы, ранее не нашедшие массового практического применения и относящиеся к категории некондиционных, если подойти к их оценке с позиции ювелирного сырья, так как обогащенные зелёным жадеитом разновидности этих пород издревле используются для изготовления различных поделок [2, 11]. Но такие разновидности составляют долю процента при пересчёте на основную массу породы, которая имеет белую и серовато-белую окраску. Проведённые нами исследования показали, что этим породам присущи исключительные полезные свойства, ставящие их в один ряд с традиционно используемыми видами индустриального сырья и определяющие возможность использования в новых отраслях промышленности, в частности в производстве изделий медицинского и технического назначения.

Пробы для исследования были отобраны с разных тел жадеитов Итмурундинского месторождения, представленного отдельными телами и залежами жадеитов, которые залегают в Кентерлауском гипербазитовом массиве. Контакты массива с вмещающими эффузивно-осадочными породами нижнепалеозойского возраста преимущественно тектонические. Массив вытянут с запада-северо-запада на восток. Его длина около 30 км. Ширина от нескольких м до 1.5 км. Он сложен хризотил-антигоритовыми серпентинитами с реликтами гарцбургитов и верлитов. Жадеитовые тела приурочены к крупнолистоватым антигоритовым серпентинитам, развивающимся в зонах дробления и расщеливания массива. К таким же антигоритовым серпентинитам в северо-восточной части массива приурочены мелкие тела гранитоидного состава, которые, по мнению Н. Л. Добрецова и Л. Г. Пономарёвой, образовались в результате дифференциации гибридизированной за счёт ксенолитов боковых пород ультраосновной магмы. Наиболее крупная жадеитоносная зона локализуется в эндоконтактной части массива и контролируется мощной зоной расщелированных серпентинитов субширотного направления. Общая протяжённость жадеитоносной зоны более 400 м, ширина до 40 м, где размещено более 20 тел жадеитов. Форма тел жадеитов жилообразная, линзовидная, изометричная (округлая) и штокообразная. Размеры их в плане до: 17 × 35 м; 27 × 9 м; 18 × 60 м.

Изученные пробы (20) жадеитов представляют собой среднезернистые монолитные породы пре-

имущественно белого и серовато-белого цвета. Порода состоит из плотно прилегающих друг к другу мономинеральных зёрен жадеита, в интерстициях которых иногда наблюдаются тонкие разрозненные включения анальцита, содержание которого фиксируется рентгеновским анализом и не превышает 1 — 2 %.

Химический состав (среднее из 20, %): SiO_2 — 56.46; Al_2O_3 — 20.77; FeO — 1.82; Fe_2O_3 — 1.03; TiO_2 — 0.23; Cr_2O_3 — 0.016; MnO — 0.05; CaO — 3.07; MgO — 2.46; K_2O — 0.32; Na_2O — 11.95; NiO — 0.01; H_2O — 0.99; CO_2 — 0.22; n.p.n. — 0.43; сумма — 99.98 жадеитовой породы соответствует составу мономинерального жадеита с небольшими включениями анальцита, полевого шпата и кварца.

Спектральным анализом в пробах также не обнаруживаются чуждые для жадеитов элементы, в том числе ядовитые и токсичные. Несколько повышенное содержание титана, железа и хрома в породах указывает на присутствие этих элементов в виде красящих «пигментов», влияющих на незначительное изменение цветового тона породы.

Жадеиты Прибалхашья обладают высокой химической устойчивостью (кислоторастворимость, % — 0.72—1.44; щелочерастворимость, % — 1.95—2.63); белизной, % — 89—98.3; плотностью, кг/м — 3000; твёрдостью — 6—7 по шкале Мооса; сопротивляемостью на: сжатие, кг/см — 300.0—1100.0; растяжение, кг/см — 320—480; истирание, г/см — 0.03—0.079; низкой теплопроводностью, ккал/ч. м град. — 0.20 и пористостью, % — 1—2.3.

Наличие таких ценных прочностных свойств и экологическая чистота позволяют прогнозировать возможности использования кусковых жадеитов в изготовлении костных и зубных протезов, а порошковых и песчаных отходов в качестве наполнителя композиционных материалов, предназначенных для производства медицинских изделий.

Лабораторные исследования показали, что введение тонко измельченного жадеитита (фракция — 0.125 мм) в рецептуру композиционного материала марки 143—63 в количестве 5—15 % способствует значительному повышению его предела прочности на срез, сопротивляемости удельной ударной работе, предела прочности на сжатие, изгиб, снижению набухаемости. При нормальных и повышенных температурах коэффициент трения опытных образцов композиционного материала из жадеитита ниже, чем такового серийного материала; теплоемкость, теплопроводность, твердость, прочность на разрыв остались на уровне серийного.

Особенно привлекательны жадеиты для изготовления зубных, возможно, и костных, протезов, вместо традиционно употребляющихся для этой цели бионеорганических материалов (нержавеющая сталь, титан и его сплавы, корунд и др.), состав которых резко отличен от состава костной ткани, вследствие чего корродируют и оказывают на последние вредные действия. *Жадеиты* упомянутого

выше самого крупного в СНГ Итмурындинского месторождения, представляют собой среднезернистые монолитные мономинеральные породы белого цвета, относимые нами к традиционно некондиционной разновидности ювелирного жадеита, характеризуются высокой химической устойчивостью, значительной белизной и полупрозрачностью, вязкостью, механической прочностью и экологической чистотой (не содержат радиоактивные, ядовитые и токсичные элементы). Лабораторные испытания образцов итмурындинского жадеитита в специализированной стоматологической фирме «Denta C» показали его высокую технологичность для обработки и фрезерированию, благодаря чему из них легко можно получить формы зубных протезов заданной конфигурации и высокого качества. Запасы белого жадеитита вполне достаточны для организации постоянно действующих экспортоориентированных предприятий по производству изделий стоматологического и травматологического назначения. Минеральная природа костной и зубной ткани, вероятно, обеспечит биоминеральную совместимость жадеитита с костной и зубной тканью, и тем самым появятся возможности проведения костной и зубной имплантации с использованием природных жадеитов, обладающих высокими эстетическими, физико-механическими свойствами и громадными при целевом использовании ресурсами. Суммарные прогнозные ресурсы по категории P_1 оцениваются в 1.5 миллиона тонн.

Для подтверждения пригодности жадеитов в костных и зубных протезах намечается проведение специальных исследований с привлечением травматологов и стоматологов.

Из подгруппы *пироксеноидов* для производства зубопротезных препаратов и биоактивных керамических материалов для зубной и костной имплантации весьма перспективен по своим универсальным физико-техническим свойствам **воластонит**, получивший признание как материал будущего. Он пригоден также для производства медицинских изделий, в частности, медицинской керамики, стекла и посуды, деталей медтехники.

Имеются указания о широком использовании в традиционной китайской медицине ряда пироксенов: **авгита**, **геденбергита**, **эгирина**, **гиперстена**, **энстатита** и **сподумена** [11.]. К сожалению, названия лекарственных средств, изготовленных на основе этих минералов, в опубликованной литературе не приводятся.

Ленточные силикаты. В данной группе насчитываются более 100 минералов, относящихся по структуре и составу **амфиболам** [20]. Полезные свойства их определяются стойкостью к нагреву, холоду, воздействию агрессивных сред и механических усилий, благодаря которым они находят применение в производстве различных изделий медицинского назначения. Для некоторых амфиболов присуща волок-

нистая асбестовидная текстура, которая придаёт им специфические полезные свойства, характерные для синтетических нитевидных кристаллов, использующихся в специальных ответственных отраслях промышленности.

Одним из важнейших и главных лечебных минералов ленточных силикатов является **нефрит** — плотная и вязкая горная порода, состоящая из волокнистого актинолитового (зеленая и темно-зеленая разновидности) и тремолитового (белая разновидность) амфибола [2, 11, 20]. Название минерала происходит от греческого слова «nephros», в переводе означающее *почка*, что связано, по-видимому, с суеверными представлениями его древних владельцев о способности нефрита излечивать болезнь почек. Нефрит считался святым национальным камнем Китая. Первый трактат о нефрите был написан именно в этой стране в 1176 году. Он назвался «Ку-ту-пу», состоял из 100 томов с 700 иллюстрациями. Древние тюрки использовали нефрит как лечебное средство при многих заболеваниях органов пищеварения и для снятия стресса, а также для изготовления медицинских (хирургических) инструментов; индейцы-ацтеки — в качестве зубных протезов; тибетские мудрецы и врачи — в качестве шаров для медитации; китайцы — толченый нефрит добавляли в лекарства для сохранения молодости и долголетия, пластинки зеленовато-серого нефрита прикладывали к пояснице при болезнях почек; монголы — белый нефрит — «цаган-хаш» — как средство умиротворения.

Использование нефрита в указанных целях объясняется, по-видимому, высокой теплоемкостью камня, его способностью сохранять тепло длительное время, что позволяет использовать его в качестве грелки, а также наличием в его составе физиологически активных микроэлементов. По мнению современных китайских врачей, белый нефрит снижает жар в желудке, улучшает работу легких и сердца, укрепляет печень, почки, селезенку и другие внутренние органы. В качестве изделий медицинского назначения в Китае и других странах Востока используются различные **массажеры и нефритовая подушка**, называемая «Золотой», хотя она состоит из 280 нефритовых шариков диаметром 10 мм, гибко соединенных между собой и закрепленных на плотной материи несколькими рядами.

Эффективность использования нефритовой подушки при лечении больных оказалась весьма высокой: у больных отмечалось укрепление нервной системы, улучшилось кровообращение, нормализовалась деятельность печени, почек, половых органов. Запатентованная нефритовая подушка по решению авторитетного жюри на конкурсе народных изобретений в 1991 году была удостоена «Золотой премии». В настоящее время подушку изготавливает фирма «Долгая жизнь» в провинции Ляолин на основе рецептов древней китайской народной медицины [11]. Южно-Корейская компания CERAGEM недавно

вышла на рынок Казахстана с новинкой в области традиционной восточной медицины, представив многофункциональную кровать-массажер *CERAGEM MASTER CGM-M3500*, внутренние ролики которой изготовлены из *нефрита*, которые, двигаясь вдоль позвоночника, массируют мягкие ткани и прогревают их длинноволновыми инфракрасными лучами. Кроме того они создают также эффект акупунктуры — стимулирование биологически активных точек на спине пациента. В результате такого массажа мышцы расслабляются, устраняются ущемления нервных окончаний, смещенные позвонки выправляются. Кровать-массажер с нефритовыми роликами сочетает в себе различные методы оздоровления: рефлексотерапевтического воздействия, мануальной терапии, физиотерапии инфракрасным излучением, сочетание которых в одном изделии и совместное воздействие на организм позволяет проводить эффективную профилактику, лечение и оздоровление: опорно-двигательного аппарата, периферической нервной системы (радикулиты), нервное переутомление, синдром хронической усталости и т. д. всего более 12 видов болезней. Прогревание частей тела при массажировании длинноволновыми инфракрасными лучами с помощью ручных прожекторов улучшает кровообращения, способствует рассасыванию тромбов, прожиганию биологически активных точек любых участков тела и снятию утомления.

Перспективы Казахстана на этот вид кристаллосырья определяются наличием в стране множества рудопоявлений и 2 крупных месторождений нефритов, которые выявлены в альпинотипных ультрамафитах двух регионов: *Чу-Илийского* и *Джетыгаринского* [11, 26].

По декоративным, физико-химическим, теплофизическим и экологическим (нетоксичность) параметрам джетыгаринские нефриты соответствуют ТУ 41—81—297—77 и вполне пригодны для использования в качестве ювелирного сырья и в изделиях медицинского назначения. В частности, значительная вязкость и прочность нефритов позволяют получить из них мелкие шарики, тонкие пластинки для «подушек» и округлые стержни для массажных нефритовых валиков.

Из других лечебных минералов амфиболовой группы следует отметить серию кристаллов волокнистой текстуры, в частности разновидности **амфиболовых асбестов**, количество которых достигло 14. Многие из них, особенно синие и зеленые асбесты, по данным тибетской медицины, лечат сухожилия, а в настоящее время являются ценным сырьем, используемым для эко- и биозащитных целей [20].

Плотная шестоватая разновидность микроволонистого родусита во многом сходна с нефритами как по физико-химическим и физико-механическим свойствам, так и по текстурно-морфологическим особенностям [20] и поэтому может также оказаться лечебным. Запасы сырья в 3 разведанных месторож-

дениях Кумолинской синклинали составляет 648 т. Суммарные прогнозные ресурсы по 14 месторождениям оцениваются в 678 тыс. т.

Антофиллит-асбест используется для производства зубоврачебного препарата «тэхекс» [20], что связано, по-видимому, прежде всего с их высокой химической устойчивостью и технологичностью для разработки специальных зубопротезных композитов и пломбировочных материалов, предназначенных также для восстановления дефектов в передней областях зубов. Месторождения и проявления антофиллита и антофиллит-асбеста локализируются в пределах Восточно-Мугоджарского поднятия, представляющего собой южную часть Уральской складчатой системы [20].

К настоящему времени выявлены и детально разведаны 8 месторождений и более 50 проявлений кристаллического антофиллита и волокнистого антофиллит-асбеста в пределах этой геологической структуры. Исследования показали, что для разработки различных химстойких композиций среди представленных образцов наиболее перспективными являются мономинеральные антофиллит-антофиллитасбестовые руды или полиминеральные антофиллит-актинолитовые и тальк — антофиллитовые метасоматиты, которые обладают универсальными физико-техническими и технологическими свойствами, позволяющими прогнозировать их использования в разработке комплектов пломбировочной терапии марки Arabesk VOCO, фтористых лаков для подавления кариеса типа Fluoridin, Pele Tim, Klint, Бифлюорид 12 и т. д. Запасы кристаллов волокнистого антофиллит-асбеста изученных месторождений 60 тыс. тонн, прогнозные ресурсы 120 тыс. тонн, которые могут служить, так же как и жадеититы, неисчерпаемой сырьевой базой для развития стоматологической ортопедии в Казахстане.

Из минералов группы *слоистых силикатов* наиболее широкое применение находят микрокристаллические и нанокристаллические глинистые минералы: **монтмориллонит, бентонит, каолинит, глауко-нит, галлуазит** и некоторые, так называемые смешанно-слоистые образования, лечебные свойства которых были известны с древних времен и довольно широко использовались в медицинской практике [1,2]. Применяются глинистые минералы и в современной народной и научной медицине России, Болгарии [1], Китая и других стран. Наряду с монтмориллонитовыми глинами, предпочтение отдается также, особенно в Китайской медицине [11], **белой глине — каолиниту**, которая обладает высокой дисперсностью и превосходными адсорбирующими свойствами. Согласно китайским источникам «Shen Nond Chinese Materia Medica» и др. каолинит с древних времен считался весьма эффективным средством от хронической дизентерии, диареи и нарушения менструального цикла у женщин. В научной медицине его используют в виде пилюль и таблеток при лечении

желудочно-кишечных заболеваний: колитах, энтеритах, интоксикации и др.; в виде присыпок, паст и мазей при лечении кожных заболеваний [11].

Лечебные эффекты от применения микглин обуславливаются, прежде всего, их поглощающей способностью, связанной с тонкой дисперсностью их частиц, обладающих, соответственно, большой поверхностью. Глина поэтому одна из лучших средств при лечении внутренних заболеваний.

Второй особенностью глин является наличие в них радия, который присутствует в биологически допустимых дозах, и поэтому глины обладают антибактериальными свойствами, устраняют из организма токсичные вещества и микробы, тем самым способствуя полному выздоровлению пациентов.

Лечебный эффект усиливается, кроме того, способностью глин концентрировать в себе солнечный магнетизм, а также магнетизм воздуха и воды, наличием в их составе физиологически активных микроэлементов и минеральных солей. Таким образом, присущие глинам: радиоактивность в биологически допустимых дозах, солнечный магнетизм, микроэлементы и минеральные соли в купе с их сорбционной способностью оказывают на больной организм совокупное тонизирующее, антибактериальное и антиканцерогенное воздействие, восстанавливают обмен веществ, очищают организм от шлаков, токсинов и гнойных образований и приводят к полному его выздоровлению.

Наружно глины употребляются в виде аппликаций при лечении артритов, ревматизма, остеохондроза, нервного паралича, подагры, невралгии, фурункулов при болезнях горла (полоскание глинистой водой), зубов и десен (чистка зубов глиной и полоскание полости рта глинистой водой), при варикозном расширении вен (растирание и глинистые примочки), при облысении (растирание смесью из глинистой воды, чеснока и луковичного сока, мастиках — наложение на грудь «глинистые лепешки», при онкологических заболеваниях для снятия воспалительных процессов, болезнях почек и печени, кожи, язвах, ожогах, ран, опрелостях — («лепешки» и примочки).

К лекарственным препаратам минералов глин для внутреннего потребления относятся микропорошки: **смекта — диоктаэдрический монтмориллонит** листовидной структуры размером частиц в 1 нм, **биофикола, колибактерина**, предназначенные для защиты желудочно-кишечного тракта; **тагансорбент** — лечебно-профилактический препарат, разработанный Е. М. Сапаргалиевым [21] из бентонитовых глин Таганского месторождения в Казахстане (применяется также и наружно); биологически активные добавки: **индигель** и **тагангель** (применяется также и наружно); совмещенный литофитопрепарат **бентофитовит**, также разработанный [21] на основе бентонитовой глины Таганского месторождения, богатой микроэлементами с добавлением пектина, мяты

перечной и биосластилина, который используется как профилактическое и вспомогательное лечебное средство при нарушении обмена веществ, атеросклероза, ожирения, гипертонии, острых респираторных и кишечных инфекциях, аллергии и алергодерматозах, острых отравлениях, алкогольных интоксикациях, дисбактериозе кишечника, хроническом энтероколите, язвенных болезнях [21].

Из группы *каркасных силикатов*, в качестве лечебных средств используется кристаллы *природных цеолитов*, объединяющие около 40 природных минералов, более 100 синтетических аналогов и разновидностей. К промышленноценным относятся **клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит, гейландит**. Кристаллы этих цеолитов обладают хорошо выраженными адсорбционными, каталитическими, ионнообменными, молекулярноситовыми свойствами. Для цеолитов весьма характерна способность к быстрой потере воды и вновь поглощать ее без нарушения кристаллической решетки, т. е. к регенерации. Вместо воды обезвоженный цеолит может поглощать аммиак, ртуть, сероводород, различные масляные, токсичные, ядовитые и другие вещества. Благодаря наличию таких уникальных свойств, цеолиты находят применение во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства. В медицине в качестве: фильтров ядовитых веществ, очистки и смягчения питьевых вод, для изготовления дезодорантов, моющих и косметических средств, при внутреннем употреблении оказывают существенное влияние на минеральный обмен и метаболизм, выводят адсорбированные газы, подавляют развитие гриппа.

Для профилактики и лечения желудочно-кишечного тракта российской фармацевтической фирмой «АРКО» на основе природных цеолитов разработан комбинированный литофитопрепарат **«Литовит»** как биологически активная пищевая добавка (БАД), в состав которого входят различные пищевые компоненты. В настоящее время налажен выпуск следующих видов фармпродукции типа «Литовит»: 1) «Литовит» — природный цеолит + отруби ржаные и пшеничные, 2) «Литовит-К» — цеолиты + ламинария сахаристая, 3) «Литовит-О» — цеолиты + отруби ржаные и овсяные, 4) «Литовит-У» — цеолиты + морена красильная, 5) «Литовит-М» — природные цеолиты, 6) «Литовит-Б» — природные цеолиты + кровохлебка лекарственная + отруби ржаные и пшеничные, 7) «Литовит-Ч» — цеолиты с чагой. «Литовит» дает следующие положительные клинические эффекты: повышение стрессоустойчивости, выведение из организма тяжелых металлов и токсинов, нормализация липидного, белкового и углеводного обменных процессов, оптимизация функции эндокринной системы, улучшение функции печени, антиишемический и антисклеротический эффекты, выраженное радиозащитное свойство, улучшение репродуктивной функции, нормализация моторной функции желудка [11].

Как сообщалось нами раньше [22, 23] наиболее эффективными при лечении различных, в том числе и стойких заболеваний оказываются наноразмерные кристаллы минералов как неорганического, так и органического происхождения. Исследования в этом направлении нами продолжаются совместно с биотехнологами и фармацевтами ряда соседних стран.

Казахстан обладает громадными практически неисчерпаемыми ресурсами лечебных минералов [24] при их оценке с позиции источников лекарственных средств. Подсчитанные запасы кварцевого сырья составляют свыше 10 млрд. тонн, в том числе природно-диспергированного 1700 млн. тонн. Республика располагает более 595 месторождениями драгоценных и ювелирных камней, 80 % из которых представлены месторождениями силикатов: бериллов, турмалинов, горного хрусталя, благородного серпентина, нефрита, гранатов, изумруда, цветных разновидностей кварца и др., более 50 месторождениями бентонитовых глин, которые испытаны в качестве лекарственных препаратов, прошедших клиническую проверку. Общие запасы цеолитов более 20 млн. тонн. Разведанные запасы других видов силикатных минералов: талька, волластонита, мусковита, вермикулита, литиевых слюд и других вполне достаточны для организации на их базе стабильно действующих собственных фармацевтических предприятий и уменьшения тем самым дефицита лекарственных средств за счет синтеза их из природных лечебных минералов [25].

Литература

1. Бейсеев А. О. К истории использования природных минералов для лечебных целей и развития медицинской минералогии // Вестник КазНТУ. — Алматы: ИИА АЙКОС, 1999. — № 1—2. — С. 31—40.
2. Бейсеев О. Б. Истоки, основные периоды становления и развития ювелирного дела на территории Казахстана // 2002 International Conference on Orogenic Belt and Mineral Deposits. Chang'an University, September 16—20, — Xi'an, 2002. — С. 61—82.
3. Пыляев М. И. Драгоценные камни, их свойства, местонахождения и применение. СПб ООО «СЗКЭО», 2008. 192 с.
4. У Вэй Синь. Целительная сила минерала. — СПб.: ИД «Нева»; — М.: «ОЛМА-ПРЕСС», 2001. (серия «Китайская медицина»). — 160 с.
5. У Вэй Синь, У Лин. Лечение металлами. — СПб.: ИД «Нева», 2004. — 160 с.
6. Вайдья Гохагван Даш. Алхимия и применение лекарств на основе минералов и металлов в Аюрведе. — М.: «Саттва», 2001. — 240 с.
7. Гоникман Э.И., Бланк С. Лечебные свойства минералов в свете эффекта Кирлиан. — Минск — Нью-Йорк.: ИД МСП, Центр народной медицины «Сантана», 2000. 268 с.
8. Гоникман Э.И. Ваш талисман (о целебных свойствах драгоценных камней). Лечебная радуга камня (ка-

менная цветотерапия). Минск.: Изд. Дом МСП, 1997. 272 с.

9. Кривенко В. В., Хмелевская А. В., Потебня Г. П. Литотерапия. Лечение минералами. — М.: Педагогика-Пресс, 1994. 224 с.
10. Юшкин Н. П., Павлишин В. И. Минералогические проблемы экологии // Минералогический журнал. 1991. 13, № 2. С. 36 — 45.
11. Beiseyev O.B. The geological — technological criteria forecasting of suitability of natural minerals of Kazakhstan for the medical purposes. // Journal of geotectonics. V. 14, № 2 Xian, China 2004. P 57—64.
12. Симпсон Л. Лечение кристаллами. Перевод с английского. — М.: БММ АО, 1998. — 128 с.
13. Стюарт Дж.С. Кристаллотерапия. — М.: ООО «Изд-во Астрель»; ООО «Изд-во АСТ», 2004. — 109 с.
14. Клингер-Оменка У. Целительные свойства драгоценных камней *Перевод с немецкого*. — М.: «Изд-во ФАИР», 2011. — 186 с.
15. Юшкин Н. П. Медицинская минералогия: общие и топоминералогические аспекты // Труды II Международного семинара «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия». Сыктывкар: Изд. АН СССР [Уральское отделение], 1991. С. 1—3
16. Моханти Р. Лечебная сила воды. Секреты индийских мудрецов. СПб.: Питер. 2006. 128.
17. Преображенский В. Полное очищение и лечение грязями и минеральными водами. — Ростов на Дону: ООО «БАРО-ПРЕСС», 2000. 64 с.
18. Бондаренко Н. М., Жеваго В. С., Кан М. С. Эликсир бодрости и здоровья. Алма-Ата: Наука, 1990. 112 с.
19. Бейсеев А. О., Бейсеев О. Б. Перспективы использования биоактивных свойств кварца и кремния Казахстана. // Вестник Института геологии Коми научного Центра УрО РАН, 2011. № 10 (116) С. 18—24.
20. Beiseyev O. B. Geological and physicochemical conditions of formations of amphibole-asbestos deposits. // Journal of geotectonics. Vol. 15. № 2. 2005 P. 8—18.
21. Сапаргалиев Е. М., Сапаргалиева Л. А. Тагансорбент — природный минерал в медицине — адсорбирующее, детоксикационное средство. — Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ, 2001. — 148 с.
22. Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О. Медицинские аспекты наноминералогии // Труды Международного минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». — Сыктывкар: Геопринт, 2000. — С. 187—188
23. Бейсеев А. О., Бейсеев О. Б. Медицинские аспекты органической минералогии, органических минералов, минералоидов, биоминеральных соединений и перспективы Казахстана. // Вестник Института геологии Коми научного Центра УрО РАН, 2011, №7 (11). С. 21—36.
24. Бейсеев О.Б. Минерально-сырьевой комплекс Республики Казахстан // Orogenic Belt and Mineral Deposits. Proceedings of International Conference. Chang'an University, Xi'an, China, September 16—20. 2002. С. 88—104.
25. Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О. Перспективы развития геммологической науки и индустрии ювелирного дела в Казахстане и проблемы их кадрового, материально-технического и минерально-сырьевого обеспечения // Вестник КазНУ. Серия географическая, № 20, 2009. С. 8—14.

Органические минералы и биоминералы позднеюрских горючих сланцев.

Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина, В. С. Илясов

Отделение геологии НИИ ЕН Саратовского госуниверситета, Саратов; ple40seck@san.ru

Многолетние исследования горючих сланцев Волжского бассейна, проводимые авторами, позволили детально изучить наиболее полные разрезы сланценосной толщи по керну скважин Перелюбской, Коцебинской, Чаганской, Общесыртовской и других площадей. [1]. Исходя из принципов экосистемного подхода опорные разрезы изучались нами по комплексной методике, включающей литолого-геохимические, фациально — генетические и палеонтологические исследования [2]. Данные вещественного состава и характер палеоценозов, позволили коррелировать разрезы по всей площади Волжского бассейна. Ранее изучение горючих сланцев проводилось вне связи с вмещающими породами, органическая составляющая изучалась в отрыве от минеральной.

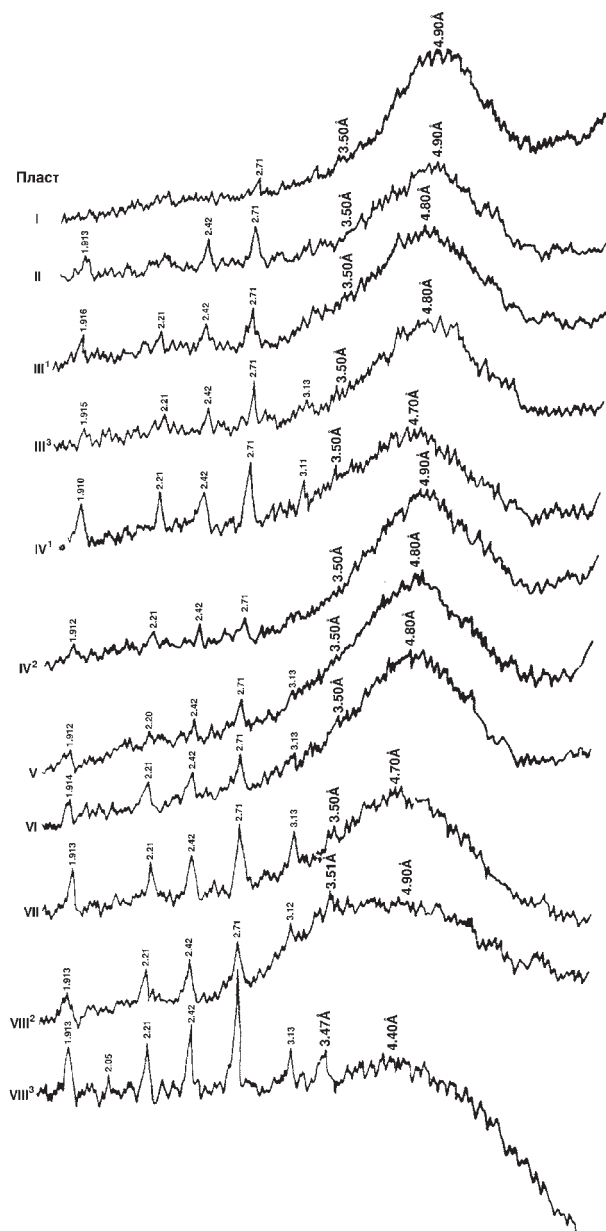
Однако горючие сланцы представляют собой генетически обусловленную смесь органических минералов, биогенных карбонатов и алюмо-силикатной составляющей. Для их определения были привлечены литолого-петрографические и наноструктурные наблюдения, химико-спектральные исследования, дифрактометрия и электронная микроскопия. Если данные электронной микроскопии нами более широко освещены (Букина и др. 1980—2010), то результаты рентгеноструктурного анализа пока не нашли отражения в публикациях. Органическое вещество (ОВ) исследованных горючих сланцев, плохо растворяющееся в органических растворителях, относится к категории керогена.

Концентрат керогена изучался на установке ДРОН-3. По параметрам элементарных ячеек структур определялась роль алифатических и ароматических соединений. Характер дифрактограмм изменяется от резко дифференцированных до сглаженных с диффузным максимумом 4.5—4.9 ангстрем для алифатических соединений и 3.4—3.5 ангстрем — для ароматических. На дифрактограммах керогена высота диффузного максимума заметна больше (рис. 1), чем на дифрактограммах природного горючего сланца [1, 2], отвечает преобладанию алифатических соединений. Внутри микролинз керогена могут прослеживаться переходы от ярко-желтого в проходящем свете альгинита к желтовато-бурому сапро-коллиниту и буровато-красному псевдовитриниту. Это органическое вещество не относится к остаткам высших растений, что подтверждается слабым проявлением пиков в области 3.4—3.5 ангстрем (см. рисунок).

Сравнение данных попластного исследования керогена на Перелюбском месторождении отражает худшую сохранность ОВ в пластах II и VIII скв.559, при относительно низком его содержании — 27—31 % и 15—21 %, что сопоставимо с данными петрографи-

ческих исследований и подтверждается результатами дифрактометрии керогена. Степень сохранности ОВ определяется, по-видимому, неблагоприятными условиями его захоронения в осадках. Лучшую сохранность имеет кероген в пласте IV с содержанием ОВ 36—59 %, а также в пласте I (ОВ — 34—54 %), что подтверждается выраженностью соответствующих рефлексов на дифрактограммах (см. рисунок) Эти особенности ОВ обуславливают высокую теплопроводную способность рассматриваемых горючих сланцев — более 3000 ккал/кг, в сланцах низкого качества она может снижаться до 1000 ккал/кг.

В разряд гумусо-сапропелевого ОВ попадает плохо сохранившееся вещество, с повышенным со-



Дифрактограммы керогена горючих сланцев Перелюбского месторождения по данным скв. 559

держанием кислорода. Гуминовые кислоты в этом случае являются производными сапропелевого ОВ, отлагавшегося в условиях, неблагоприятных для захоронения. О преобладании в составе ОВ относительно упорядоченных алифатических структур, свидетельствуют максимумы, выраженные на дифрактограммах в виде гало в области 4.8—4.9 ангстрем (см. рисунок) и крайне слабая выраженность рефлексов 3.4—3.5 ангстрем. К группе альгинита относятся достоверные остатки планктонных водорослей, сохранивших исходную структуру, в химическом составе которых отмечается 8—11 % водорода. В составе ОВ возможно также участие остатков зоопланктона, также с алифатической структурой.

Электронномикроскопические исследования позволили авторам определить хорошую сохранность структур минерального, и органического вещества [3]. Среди планктонных организмов — керогенообразователей горючих сланцев Волжского бассейна выявлено ведущее значение золотистых водорослей — кокколитофорид (ККФ), относимых к гаптофитам. Эти организмы, как показал С. Н. Голубев [4], способны менять тип размножения от спорофитных (делением) к гаметофитным поколениям (когда одна клетка выделяет до 800 дочерних, размером менее одного микрометра — почти чистого альгинита, сопоставимого с таллоомальгинитом). Крупные клетки с хорошо развитыми кокколитами (КК), сложенными биогенным кальцитом, продуцировались спорофитными поколениями, а наиболее мелкие с тонкими кокколитами (зиголитами) и с матрицами неразвитых кокколитов — гаметофитными. Остатки крупных клеток, в том числе на стадии деления, преобладают в известковых разностях, гаметофиты — в высококалорийных слабоизвестковистых горючих сланцах. Органическое вещество заключено внутри клеток, облекает кокколиты, при выдавливании из отверстий КК имеет вид лепестковых форм [5]. Наличие биогенного кальцита в составе КК определяется на дифрактограммах по рефлексу 3.02 ангстрема, различного и на рисунке.

Сапро-коллинит образует единую массу с глинистым веществом и является органо-минеральным соединением на субмолекулярном или молекулярном уровне. Химико спектральные исследования органической и минеральной составляющей горючих сланцев показали, что все пороодообразующие окислы связаны положительной корреляцией с минеральными компонентами и между собой. С органическим веществом коррелируются SO_3 и P_2O_5 , в связи с участием этих окислов в жизнедеятельности как ККФ, так других организмов, обитающих в слан-

церодном бассейне. В сланцах, обогащённых сапро-коллинитом, рефлекс 4.9 снижается до 4.7, а в пласте VIII — до 4.4. ангстрем (см. рисунок).

В слабо известковистых глинах, с реликтовой кокколитовой наноструктурой выявляется встроенность глинистых частиц в структуру кокколитов. Механизм образования таких пород связан с декарбонатизацией осадков, обогащенных ОВ, на стадии раннего диагенеза [1, 2]. Глинистые минералы сапропелевых глин и горючих сланцев связаны с керогеном и при отмучивании не отделяются, но хорошо диагностируются с помощью рентгеноструктурного анализа. Наличие хлорита, каолинита, гидрослюда, монтмориллонита и смешанно-слоистых образований обуславливает прочную связь органических минералов и биоминералов [1, 2]. Нередко смешанно-слоистая фаза импрегнирована новообразованными гуминовыми кислотами, в связи с чем глинистые частицы под электронным микроскопом становятся почти непрозрачными. Таким образом, обилие сростков кальцита с керогеном, как видим, определяется их генетической принадлежностью единым клеткам ККФ, а встроенность в них глинистых минералов, по-видимому, обусловлена участием пелитовых компонентов в «питании» нанопланктона. Органические минералы являются составляющими керогена, а биоминералы представлены биокальцитом скелетов ККФ и других организмов.

Литература

1. Букина Т. Ф. Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланценосных отложений центральной части Волжского бассейна : автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук: 04.00.21 / Тамара Филипповна Букина ; АН СССР, Геол. ин-т ; Саратов. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского, НИИ геологии. М., 1988. 24 с.
2. Кулёва Г. В., Яночкина З. А., Букина Т. Ф., Иванов А. В., Барышникова В. И., Троицкая Е. А., Еремин В. Н. Разрез верхнеюрских сланценосных отложений Волжского бассейна (зона *Dorsoplanites panderi*) // Тр. НИИ Геологии. Новая серия. — Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. Т. 17. 11 и др. 2004...
3. Яночкина З. А., Букина Т. Ф., Суетнова Н. А. Использование электронной микроскопии для изучения органического вещества горючих сланцев Волжского бассейна / Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии, 8—10 окт. 1980 г. Звенигород: тез. докл. симпоз. М., 1980. С. 177.
4. Голубев С. Н. Реальные кристаллы в скелетах кокколитофорид. М. : Наука. 162 с. 1981.
5. Букина Т. Ф., Яночкина З. А. О керогене юрских горючих сланцев Волжского бассейна // Вопросы геологии и геохимии горючих ископаемых. Юб. сб. научн. тр. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 2006. Вып. 2. — С. 7—14.

Юрские горючие сланцы Волжского бассейна — месторождения органического вещества — и проблемы их освоения

Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина, А. Д. Коробов

Отделение геологии НИИ ЕН Саратовского госуниверситета, Саратов; *ple40seck@san.ru*

Накопление керогена обычно связано с теми частями бассейнов седиментации, где глубинные воды, обогащенные питательными веществами (фосфатами, нитратами, микроэлементами поднимаются к фотическому слою и при этом резко возрастает продукция фитопланктона), что наблюдается при вертикальном перемешивании воды на стыке холодных и теплых течений. По этой причине месторождения верхнеюрских горючих сланцев тяготеют к восточной части Волжского бассейна, а на западе — распространение получили известняки и песчаники. Вряд ли условия сланценакопления следует трактовать в терминах «пышного цветения» всех форм жизни. Многие исследователи усматривают в них признаки стрессовых аномальных систем (Я. Э. Юдович, М. С. Кетрис,) [1]. По представлениям В. В. Романовича [2] — исследователя сланцев Тимано-Печерской провинции, совокупность литологических признаков и тафономические наблюдения указывают на седиментацию в мелководных (не глубже 50 м) участках бассейнов с ограниченной связью с палеоокеаном. В этих участках происходили периодические опреснения, имевшие катастрофический характер для морской фауны. Водоросли могли в таких условиях наращивать свою биомассу.

Большое разнообразие видов водорослей в керогене Волжских горючих сланцев было установлено еще в 1928 году М. Д. Залесским, однако электронномикроскопическими исследованиями подтверждается пороодообразующее значение кокколитофорид и, возможно, цианобактерий, о наличии которых указывается в сообщениях С. И. Жмура и в работе В. М. Горленко и Н. Б. Погребновой [3] на основе изучения относительно мелководных горючих сланцев Чаганской площади, более близкой к береговой зоне бассейна. Фациально-генетический анализ сланцев центральной части Волжского бассейна показал участие в разрезах как мелководных, так и относительно глубоководных отложений [4, 5]. Глубина бассейнов во впадинах могла достигать 200 метров и более, где отлагались кокколитовые и фораминиферо-кокколитовые известковые илы, сходные с пелагическими, а ОВ (менее 3 %) успевало разложиться по мере оседания частиц и переработки взвеси копеподами.

Колонии кокколитофорид в симбиозе с другими видами водорослей развивались в фотической зоне в виде «живых пластов» (на глубине не более 50 м), которые по достижении определенной массы (толщина пластов высококачественных горючих сланцев стабильно составляет 1—1.2 м), а толщина сапропелевого осадка могла быть в 7—10 раз больше

и в результате самоотравления продуктами своей жизнедеятельности, отмирая опускались на дно целиком. За время «жизни» сапропелевых слоев под ними успевала накопиться намного более мощная толща илов почти нацело сложенных кокколитами, сброшенными клетками при делении, а также фораминиферами различных видов. В известковых глинах В. И. Барышниковой насчитывалось до 9000 экземпляров раковин на 100 граммов породы [5]. Мощность глин на глубине 133 м в скв. 559 достигает 10 метров. Следы обрушения «сапропелевых слоев» в кокколито-фораминиферовые илы имеются.

Цианобактерии (или сине-зеленые водоросли), по-видимому, селились на пластах, уже опустившихся на дно, или систематически развивались на поверхности более мелких колоний ККФ, как на островах, еще взвешенного в водной массе на небольшой глубине сапропеля. В этом случае цианеи можно называть бентосными организмами весьма условно. Учитывая наличие стрессовых ситуаций в виде резкого опреснения вод по Романовичу [2], можно предположить, что эти явления в большей мере были свойственны периодов обмеления сланцeroдного бассейна, когда развитие цианей усиливалось.

В стрессовых экосистемах цикл углерода сильно разомкнут, что и могло обеспечить усиленную фоссилизацию ОВ. Причину возникновения таких систем геологи связывают с позднеюрским — раннемеловым эпизодом быстрого спрединга, вызвавшим раскол Гондваны, повлекшим за собой образование горючих сланцев Волжско-Печерской провинции, Западной Сибири, Западной Европы, Австралии, Южной Америки, Северного моря (Ажгиревич, 1987) [6]. С. Н. Неручев (1982) [7]. объясняет периодическое (через 31—32 млн лет) проявление ситуаций, связанных с накоплением высоких концентраций органического вещества в осадках астрономическими причинами, вызывавшими оживление рифтогенеза, выделение урана и других тяжелых элементов в воды бассейнов, провоцирующих мутагенные реакции и размножение фитопланктона, цианей, других высокорезистентных организмов и вымирание наименее резистентных видов. Эти явления — ответная реакция биосферы на наиболее яркие тектонические перестройки литосферы Земли. Согласно С. Г. Неручеву [7]. позднеюрская эпоха, связанная с начальным эпизодом раздвига Атлантики, проявила себя как этап накопления огромного количества ОВ и в том числе горючих сланцев. «События, связанные с глобальным проявлением рифтогенеза и поступлением по глубинным зонам растяжения земной коры радиоактивных элементов и вместе с ними металлов, в

том числе золота, серебра, ванадия, цинка, свинца имеют место в определенные этапы истории Земли» и сопровождались наиболее интенсивным сланценонакоплением [8].

Горючие сланцы, дающие при пиролизе смолу (сланцевую нефть) это крупнейший нетрадиционный потенциальный ресурс углеводородного сырья. Запасы сланцевой нефти в сотни раз превышают запасы природной нефти в залежах [1]. Их отрицательной стороной является высокая сернистость, в среднем выше 3 %. Волжский бассейн с сернистыми сланцами в то же время самый перспективный в России для получения больших количеств тиофена, топливных и химических продуктов. Многие годы сжигаются и перерабатываются горючие сланцы Каширского месторождения, открываются новые — например, Перелюбское, Коцебинское на территории Саратовской области, Чаганское — на территории Оренбургской области. Имеются все предпосылки для организации селективной добычи и переработки сланцев данных месторождений в крупных масштабах. Прогнозные запасы горючих сланцев в Волжском бассейне по литературным данным составляют 500 миллиардов тонн с выходом сланцевой смолы до 45 миллиардов тонн.

Проведенными исследованиями подтверждена единая генетическая сущность горючих сланцев и ассоциирующих с ними тонкодисперсных пород, выраженной в преобладающем участии в их формировании минеральных и органических компонентов планктонных микроорганизмов — ККФ. Основным материнским веществом керогена изученных горючих сланцев являлись органические компоненты кокколитофорид. Массовое отмирание колоний связано, по-видимому, с отравлением продуктами собственной жизнедеятельности в период массового расцвета и захоронения в восстановительных условиях придонных вод стагнированного бассейна седиментации.

По характеру и соотношению компонентов кероген сланцев отнесен к альгинитовому и в меньшей мере к сапро-коллинитовому типам. По данным комплексных исследований верхнеюрских горючих сланцев и вмещающих пород раскрыты возможные механизмы осадконакопления и фоссилизации ОВ. По сопоставлению литературных и наших данных подтвержден глобальный характер концентрации керогена в осадках фазы *Dorsoplanites panderi*, а по результатам палеомагнитного анализа представляется возможность прямой корреляции Волжского яруса с титонем [5].

Помимо теоретического значения полученные данные имеют практический интерес, заключающийся в возможности применения их при оценке качества горючих сланцев и вмещающих пород в качестве комплексного энерго-химико-технологичес-

кого сырья. Только внедрение безотходных технологий, как это показано в работах Каширского, Коваль [9], Букиной, Яночкиной, Илясова [10], позволит получить от производства максимальную отдачу и одновременно сохранить от загрязнения окружающую среду. Индивидуальные пробы керн селективно извлечённых пластов должны быть строго «привязаны» к определённым частям разрезов, а для каждого пласта разработана оптимальная схема комплексирования исследований, эффективной последующей добычи и безотходной переработки. Направления такой переработки долгое время рассматриваются в лабораториях Саратовского государственного технического университета и СГУ [11].

Литература

1. Юдович Я. Э. Геохимия черных сланцев / Я. Э. Юдович, М. С. Кетрис. Л.: Наука, 1988. 272 с.
2. Романович В. В. Биостратомические особенности мезозойских отложений Северо-Востока Европейской части СССР // Сер. Препр. «Научные доклады», 1981. Вып. 67. 43 с.
3. Горленко В. М., Погребнова Н. Б. Участие фотосинтезирующих организмов в образовании горючих сланцев Волжского бассейна / В. М. Горленко, Н. Б. Погребнова // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 3. С. 120—129.
4. Букина Т. Ф. Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланценосных отложений центральной части Волжского бассейна: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук : 04.00.21 / Тамара Филипповна Букина; АН СССР, Геол. ин-т; Саратов. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского, НИИ геологии. М., 1988. 24 с.
5. Кулёва Г. В., Яночкина З. А., Букина Т. Ф. и др. Разрез верхнеюрских сланценосных отложений Волжского бассейна (зона *Dorsoplanites panderi*) // Тр. НИИ Геологии СГУ. Новая серия. — Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. Т. XVII. 110 с.
6. Ажгиревич Л. Ф. Геодинамические процессы и формирования чёрных сланцев / Л. Ф. Ажгиревич // Геохимия, минералогия и литология чёрных сланцев: сб научн. тр. Сыктывкар, 1987. С. 7—8.
7. Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, 1982. 208 с.
8. Ажгиревич Л. Ф. Закономерности размещения и образования горючих ископаемых. Минск: Наука и техника, 1986. 174 с.
9. Каширский В. Г., Коваль А. А. Горючие Сланцы Поволжья и их значение для развития экономики Саратовской области. Саратов, 2002/ 53 с.
10. Букина Т. Ф., Яночкина З. А., Илясов В. Н. Селективные способы извлечения горючих сланцев Волжского бассейна с целью повышения экономической и экологической эффективности их использования // Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологий их комплексного освоения: Материалы годичного собрания Российского минералогического общества. СПб, 2006. С. 120—122.
11. Каширский В. Г., Коваль А. А. Горючие Сланцы Поволжья: прошлое, настоящее, будущее. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2007. 156 с.

Особенности рентгенолюминесценции жильного кварца

Ю. В. Глухов, С. К. Кузнецов

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

Спектры люминесценции минералов типоморфны и могут использоваться для решения различных практических задач, связанных с поисками и оценкой месторождений различных полезных ископаемых [3, 7 и др.]. Особенности рентгенолюминесценции жильного кварца рассматривались ранее во многих работах [1, 2, 6, 8, 9 и др.]. Тем не менее, идентификация структурных дефектов, ответственных за его рентгеностимулированную люминесценцию кварца остается проблематичной. Нами получены новые данные о рентгенолюминесценции жильного кварца некоторых уральских месторождений.

Изучение рентгенолюминесценции (РЛ) кварца проводилось на установке, включающей монохроматор AAS1 Karl Zeiss (Jena), рентгеновский аппарат УРС-1.0 (Fe-антикатод, напряжение ~ 50 кВ, ток ~ 12 мА), ФЭУ-106. Стабилизация РЛ осуществлялась предварительной рентгенизацией проб в течение 1 часа, с контролем интенсивности РЛ в полосе 365 нм. Спектры регистрировались в диапазоне 240—800 нм. Оцифровка спектров проводилась вручную с шагом в 5 нм. Перед обработкой спектров в таблицах производилось коррекция спектров на аппаратную чувствительность. Для математической обработки использовался участок 645—285 нм (73 точки), который менее всего подвержен огрехам корректировки на аппаратную чувствительность и фон.

Большинство спектральных регистрограмм кварца, записанных в шкале нанометров, состояли, как правило, из двух-трёх переналоженных широких колоколообразных (гауссоподобных) полос с небольшой положительной асимметрией. По причине этой асимметрии перед математической обработкой регистрограмм спектральная шкала переводилась в электронвольты, после чего контуры спектров обретали вид симметричных кривых нормального распределения. Затем по определённому алгоритму проводилась аппроксимация спектров функцией Гаусса с использованием минимального числа (т. е. 2 или 3) компонент (полос), слагающих эти спектры. Судя по значениям хи-критерия, аппроксимация спектральных кривых, обработанных таким путём, в подавляющем большинстве случаев может быть признана удовлетворительной. Вместе с тем, мы полагаем, что использованная процедура аппроксимации является нестрогой, и в ряде случаев некоторые компоненты (в особенности малоинтенсивные) могли быть упущены. Отметим также, что в условиях, когда широкие полосы эффективно перекрывают друг друга, сложно, или практически невозможно только математически определить положения их максимума и значения полуширины. Для этого целесообразно использование аппаратуры, где можно разли-

чать полосы люминесцентного свечения по времени жизни возбуждённого состояния соответствующего центров.

Для случая однокомпонентной полосы используемая в процедуре обработки спектров РЛ функция Гаусса имеет следующий общий вид (1):

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} * e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (1)$$

Для случая двухкомпонентного спектра РЛ используемая функция Гаусса имеет вид (2):

$$y = y_0 + \frac{A_1}{w_1\sqrt{\pi/2}} * e^{-2\frac{(x-x_{c1})^2}{w_1^2}} + \frac{A_2}{w_2\sqrt{\pi/2}} * e^{-2\frac{(x-x_{c2})^2}{w_2^2}} \quad (2)$$

где, y_0 — положение базовой линии спектра на оси ординат, x — значение длины волны в точке спектра, x_c — максимум пика (полосы РЛ), w — стандартное отклонение (близко к значению полуширины полосы), A — площадь пика РЛ.

Спектры РЛ изученных проб жильного кварца разнообразны по набору полос свечения, по соотношению их интенсивностей и варьируют по общей (интегральной) интенсивности (рис. 1). Характерной особенностью всех спектров РЛ является уширенный характер полос свечения, свидетельствующий о сильном влиянии кристаллического поля на центры люминесценции, которые, как видно из различных публикаций, практически всегда содержат кислород. Как видно на диаграмме спектральной плотности (рис. 2) для люминесцирующего кварца характерно несколько узких устойчивых спектральных интервалов, где чаще всего находятся максимумы полос в спектрах люминесценции. Эти частотные моды, очевидно, приурочены к проявлениям центров свечения различной природы, которые есть у кварца. Далее мы будем использовать эти частотные моды при характеристике центров РЛ.

Для кварца весьма характерна коротковолновая полоса рекомбинационного свечения 340—380 нм. Данная полоса особенно интенсивна в спектрах РЛ кварца после прокаливании проб. Природу полосы 340—380 нм чаще всего связывают с собственными дефектами структуры кварца. Предполагаемая в этом случае связь люминесценции с кислородным возбуждением обычно закреплена в символической записи соответствующих центров типа O^* или $(O^{2-})^*$ [4]. Дан-

ный спектр является «сквозной» компонентой практически у всех способных к люминесценции кислородных соединений (оксидов, оксосоединений, включая силикаты). Подобная полоса РЛ есть и у галоидных соединений.

В полученных нами спектрах РЛ жильного кварца коротковолновая полоса фиксируется в диапазоне 320—410 нм (3.0—3.9 эВ). Она имеет сложную структуру и состоит из одной, а иногда двух переналожённых широких полос свечения, варьирующих от образца к образцу по положениям максимумов, полуширинам и интенсивностям (рис. 1). На рис. 2 видно, что в обсуждаемом коротковолновом диапазоне выделяется до четырёх отчётливых мод встречаемости максимумов полос, соответствующие им интервалы — 335—345 нм (3.6—3.7 эВ), 350—360 нм (3.4—3.5 эВ), 360—370 нм (3.3—3.4 эВ), 395—410 нм (3.0—3.1 эВ). Такое большое количество мод, превышающих число полос свечения собственных дефектов в коротковолновом участке индивидуальных спектров, демонстрирует определённые отличия спектров у разных проб кварца, по-видимому, в свою очередь, отличающихся по условиям происхождения. Интенсивность спектра 320—410 нм, как правило, скачкообразно уменьшается в первоначальный момент рентгенизации. Затем в процессе облучения кварца это спектр продолжает плавно снижаться в большей или меньшей степени у разных проб. Учи-

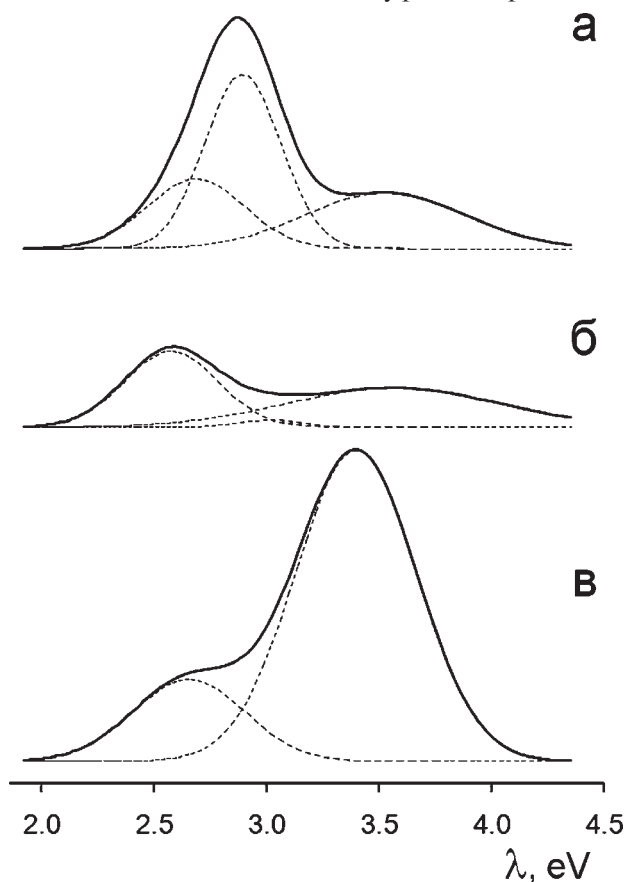


Рис. 1. Основные типы спектров РЛ кварца с различными доминантными полосами центров свечения: а — 430—435 нм (2.8—2.9 эВ), б — 475—495 нм (2.5—2.6 эВ), в — 360—370 нм (3.3—3.4 эВ)

тывая литературные данные [2], такое поведение спектра 320—410 нм уместно связывать с процессами радиационного светозапасания в кварце. Суммарную (интегральную) интенсивность спектра 320—410 нм, как мы полагаем, можно принять за параметр, отражающий главным образом участие собственных центров в люминесценции.

Практически во всех случаях в спектрах РЛ кварца изученной коллекции в диапазоне 410—530 нм (2.3—3.0 эВ) фиксировался широкий спектр, который, как правило, удовлетворительно аппроксимировался одной или двумя компонентами (рис. 1). На диаграмме рис. 2 у этого длинноволнового участка спектра отчётливо видны две моды наиболее частого присутствия максимумов у спектров РЛ — 430—435 нм (2.8—2.9 эВ) и 475—495 нм (2.5—2.6 эВ). Отметим, что у моды 475—495 нм заметно присутствие отрицательной асимметрии.

Полосы РЛ диапазона 410—530 нм обычно связывают с излучением примесных центров. По данным работы [1] в коротковолновой и длинноволновой областях данного участка спектра кварца могут присутствовать полосы дефектов, локализованных на алюминий-кислородных тетраэдрах. Эти алюминийсодержащие дефекты отличаются друг от друга входящими в их состав щелочными ионами — компенсаторами избытка отрицательного заряда, образовавшегося при изоморфном гетеровалентном замещении ионов Si^{4+} на Al^{3+} . В работе [1] этим дефектам соответствуют полосы 420—430 нм ($\text{AlO}_4^{4-}-\text{Na}^+$), и 480—520 нм ($\text{AlO}_4^{4-}-\text{Li}^+$). По данным работы [1] в обсуждаемом диапазоне 420—520 нм в спектрах РЛ кварца может присутствовать полоса с максимумом 450—470 нм которая может быть связана с дефектами типа AlO_4^{4-} (без компенсатора) или это, могут быть даже собственные кремнийсодержащие структурные дефекты (квазимолекулярные дефекты из атомов основного вещества). В работе Гётзе и его коллег [9], занимавшихся люминесценцией кварца, приводятся обобщённые данные по полосам катодо- термо- и рентгенолюминесценции, связанным с примесными алюминий- и титансодержащими центрами типа $\text{AlO}_4/\text{M}^+ \text{TiO}_4/\text{M}^+$, в которых в качестве компенсаторов заряда (M^+) выступают Li^+ , Na^+ и H^+ . Причём проявления названных примесных дефектов по данным Гётзе и его коллег перекрывает коротковолновый диапазон (например указывается полоса примесных дефектов 380—390 нм), в котором в спектрах рентгенолюминесценции как сообщается в работе [1] проявляются в основном собственные дефекты структуры. Также Гётзе и его соавторы приводят сведения о других разнообразных центрах, в том числе и германийсодержащих, в длинноволновой спектральной области с которыми может быть связана катодо- и термолуминесценция кварца. И здесь, любопытно, что у Гётзе и его коллег [9] отмечается присутствие полосы люминесценции собственных дефектов (450 нм), возбуждаемых рентгеновским

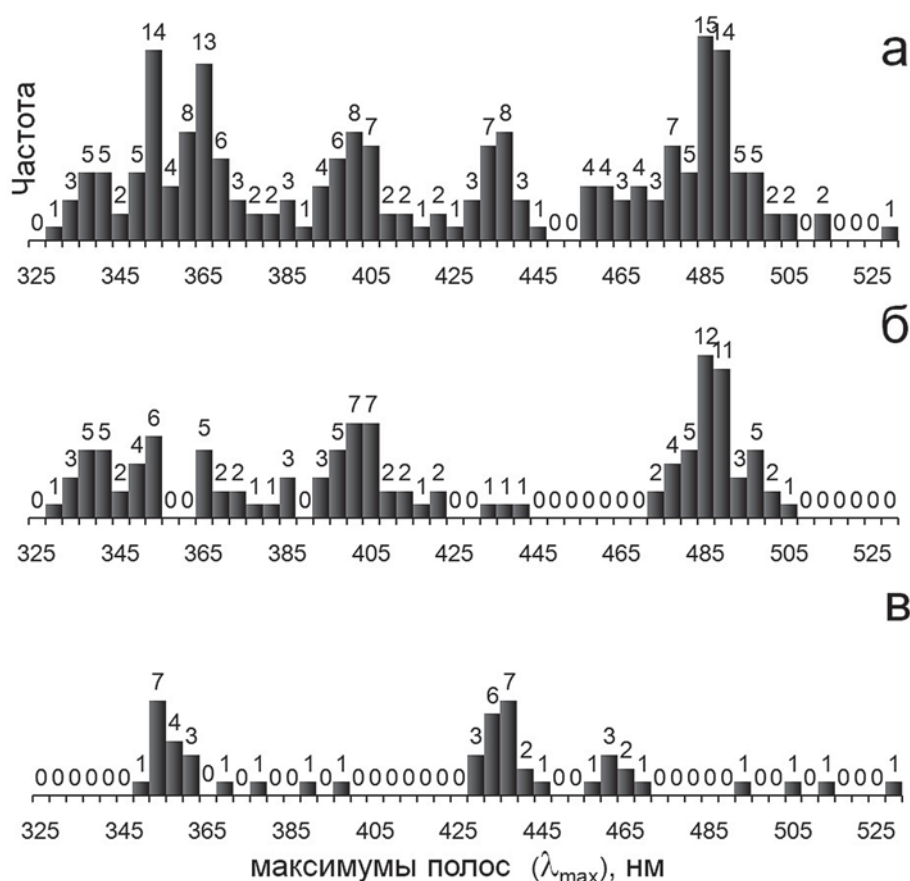


Рис. 2. Встречаемость максимумов полос у спектров РЛ кварца в различных областях спектрального диапазона: а — вся выборка, б — спектры с доминантой 475—495 нм, в — спектры с доминантой 430—435 нм

облучением, подтверждая наши сомнения в однозначности интерпретации спектров кварца. В различных публикациях в том числе и в [1] также приводятся сведения о других полосах рентгеностимулированного излучения в длинноволновом спектральном диапазоне (связанных с немостиковым кислородом, с примесными ионами железа и т. п.), которые в нашем случае для спектров РЛ изученных образцов кварца, по-видимому, оказались не характерными

По нашему мнению, интенсивность спектра 410—530 нм является параметром, отражающим в целом участие примесных дефектов в рентгеностимулированной люминесценции кварца. Инерция свечения при рентгенизации кварца у данного спектра во многом такая же, как и у спектров типичных примесных ионов-люминогенов различных минералов.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 12-П-5-1027.

Литература

1. Борозновская Н. Н., Быдтаева Н. Г. Люминесцентные способы определения качества кварцевого сырья // Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья-2011. Сборник научных статей / Материалы Всероссийского совещания

(24—27 мая 2011 г). Миасс—Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 27—31.

2. Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я. Кинетика рентгенолюминесценции и радиационное светозапасание в природных минералах // ДАН СССР, 1984. Т. 277, № 1. С. 178—180.

3. Горобец Б. С. Спектры люминесценции минералов. (Методические рекомендации Научного совета по методам минералогических исследований при ВИМС Мингео СССР). М.: ВИМС, 1981. 154 с.

4. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: Изд-во ВИМС. 2001. 312 с.

5. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца // С. Л. Вотяков, В. Я. Крохалев, В. К. Пуртов, А. А. Краснобаев. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. 70 с.

6. Марфуни А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 328 с.

7. Портнов А. М., Горобец Б. С. Люминогены — индикаторы режимов минералообразования в стратифицированной земной коре // ДАН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 486—490.

8. Тарашан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.

9. Götze J., Plötze M., Habermann D. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz — a review // Mineralogy and Petrology, 2001. Vol. 71. Pp. 225—250. [http://www.geology.wisc.edu/~johnf/g777/CL/2001-CL %20of %20quartz.pdf](http://www.geology.wisc.edu/~johnf/g777/CL/2001-CL%20of%20quartz.pdf)

«Лопарский крест» — новый плоский двойник ставролита. Комплексное исследование пойкилокристаллов ставролита месторождения Семиостровье, Зап. Кейвы

Г. И. Дорохова¹, В. С. Евченко¹, А. В. Иоспа², М. Н. Петелько¹

¹МГУ, Москва;

²ВИМС, Москва; ada_heals@mail.ru

Изученная коллекция состояла из двух частей: ~100 образцов коммерческого назначения, отпрепарированные (максимально удалены вмещающие породы и продукты выветривания на поверхности кристаллов), промытые кислотой (поэтому у многих кристаллов изменен цвет и часть ассоциирующих минералов вытравлена) и около ~100 полупрепарированных образцов (без удаления продуктов выветривания).

Для всех монокристаллов и двойников характерен удлинённый облик (по c), пинакоидально призматический габитус (развиты простые формы: пинакоиды $b\{010\}$ и $c\{001\}$, ромбическая призма $m\{110\}$, на крупных кристаллах — пинакоид $\{201\}$). Выделено два морфологических типа кристаллов: 1 — с псевдогексагональным сечением и 2 — уплощенные по a , в которых практически выклинивается пинакоид $\{010\}$ (рис. 1).

Для уплощенных характерно самая низкая степень сохранности кристаллов, грани просматриваются как эродированные с отшелушивающимися фрагментами.

В работе [1] теоретически обоснованы законы двойникования ставролита. Авторы структурно установили истинную моноклинную симметрию ми-

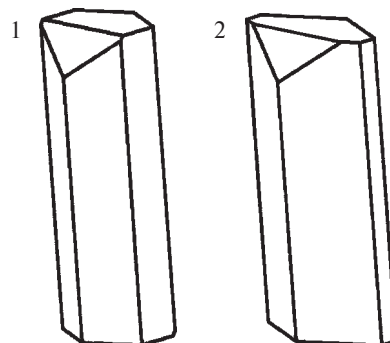
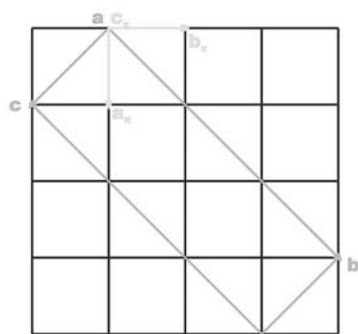
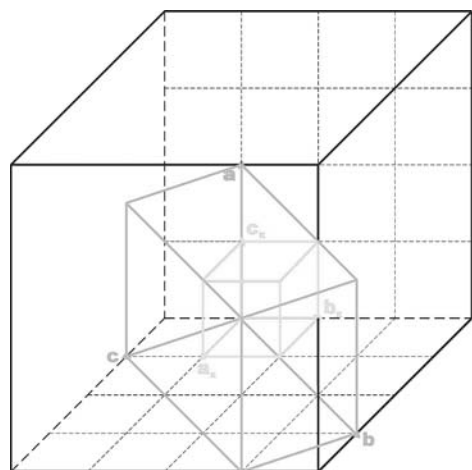


Рис. 1. Идеализированное изображение кристаллов ставролита изученной коллекции:

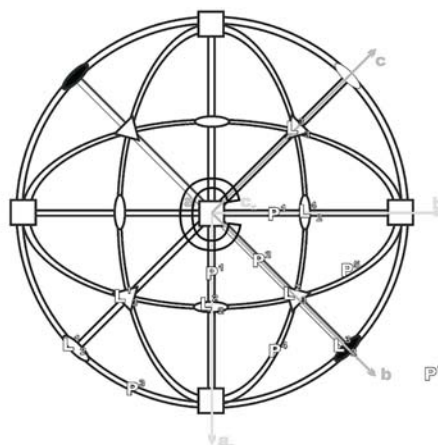
1 — псевдогексагональное сечение, 2 — уплощенные кристаллы

нерала, подчеркнув высокую псевдоромбичность (симметрия ставролита $C 2/m$; $a = 7.83\text{--}7.95$; $b = 16.50\text{--}16.82$; $c = 5.62\text{--}5.71 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ \pm 3'$). Высокая псевдоромбичность, обусловленная интересной структурной особенностью — практически идеальной трехслойной упаковкой атомов кислорода, приводит к особому типу двойников «мероэдрии высшего порядка».

Авторы [1] подробно излагают основные положения работ Фриделя (1904, 1926 гг.), в которых для вывода двойников ставролита использована мультиплетная ячейка псевдокубической формы.

Нами полностью повторен и, самое главное, проиллюстрирован этот вывод, т. е. вычерчены идеализированные двойники ставролита по все рассмотренным законам. На рисунке 2 показаны соотношения

Рис. 2. Соотношение координатных осей ставролита и псевдокуба (б) и взаимосвязь их точечных групп (а). Красным показаны элементы симметрии и координатные оси ставролита. На стереографической проекции указаны все возможные оси и плоскости двойникования



координатных осей ставролита и псевдокубической ячейки, отмечены выходы псевдоосей куба — четвертого и третьего порядка, а также плоскостей куба. Установки координатных систем ставролита и псевдокуба связаны матрицей перехода (300/013/01-3). В справочнике «Минералы» [2] упоминаются данные, обоснованные в [1]. В таблице 1 приведены все законы двойникования ставролита, выведенные в [1].

В справочнике «Минералы» [2] упоминаются данные, обоснованные в [1]. Херст и др. ссылаются на Дэна (E. S Dana, 1876), установившего два закона: (230) и (−130) в результате выполнения которых индивиды пересекаются под углом порядка 70° и при этом отмечают, что с тех пор больше никто таких законов не отмечал. Мы восстановили эти законы (рис. 3). Как видно из этого рисунка, впервые индивиды пересекаются при параллельности осей с.

Все изученные образцы относятся к так называемым плоским двойникам, хотя известно, что для ставролита, при сложном многократном двойниковании образуется объемные постройкИ. Факт присутствия только плоских двойников объясняется сложностью препарирования объемных двойников (табл. 2).



Рис. 3. Восстановленный вид двойника ставролита по Дэна — двойникование по (230) и (−130) дают один результат

Как видно из вышеприведенной таблицы 8 образцов не вписываются в уже известные законы двойникования ставролита. Автор коллекции, *Никифоров А. Б.*, условно назвал эти образцы — *Лопарский крест*. Измерение углов между индивидами показало значение 69—70°. Сам вид этих крестов — на нас явно смотрит грань пинакоида (010) — подсказывает, что законом двойникования будет отражение в плоско-

Таблица 1

Плоские двойники ставролита		
Законы двойникования по [1]	Морфологические типы изученных кристаллов	
	1	2
<i>«Косой» — крест Св. Андрея</i>		
1. [102], [−102] -поворот ±120° (угол между осями «с» индивидов — 120° 00') * 2. [320], [3-20] — поворот ±120° (угол между осями «с» индивидов — 119° 49') 2. [313], [3-13], [−313], [−3-13]- поворот ±180° (угол между осями «с» индивидов — 120° 30') 4. (231), (2-31), (−231), (−2-31) - отражение (угол между осями «с» индивидов — 119° 30') * 5. [013] -поворот ±90° (угол между осями «с» индивидов — 119° 18') *		
<i>«Прямой» — греческий крест</i>		
1. [100] — поворот ±90° (угол между осями «с» индивидов — 90° 00') 2. [013], [0-13] —поворот ±180° (угол между осями «с» индивидов — 91° 14') 3. (031), (0-31) - отражение (угол между осями «с» индивидов — 120° 00')		

* Отмеченные законы подтверждены авторами [1] методами рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2

Выявленные двойники ставролита			
Морфологический тип кристаллов	«Косые» — крест Св. Андрея, угол пересечения 60°	«Косые» — новые, угол пересечения порядка 70°	«Прямые» — греческий крест, угол пересечения 90°
1	33	8	11
2	36	—	8

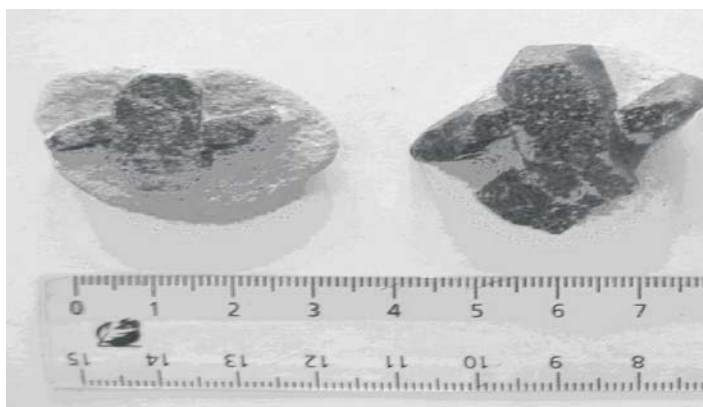


Рис. 4. Новый плоский двойник ставролита по (201) — *Лопарский крест*

сти типа (h0l). Мы вернулись к псевдокубу и определили, что в кубе такие углы можно получить только отражением в плоскостях {111} куба (аналог шпинелевого закона).

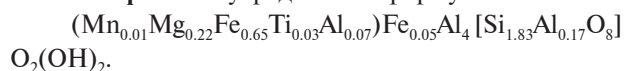
В установке ставролита плоскости, находящиеся в нужном нам положении (h0l), это — (201) и (–201). С грани (201) равно $55^{\circ}14'$, значит входящий угол двойника должен быть равен $180 - 2 \times 55^{\circ}14' = 69^{\circ}32'$. Совпадение измеренных нами углов между индивидами с этой цифрой полностью подтверждает наше предположение об этом законе двойникования (рис. 4).

Обычно ставролит — пойкилокристалл, т. е. содержит большое количество минералов — включений. Поэтому коллекция изучена также с точки зрения определения состава разных типов пойкилокристаллов.

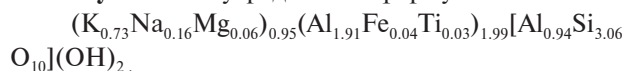
Микрорентгеноспектральный анализ выполнен на приборе Camebax SX50 Cameca (ток 15 нА, напряжение 30 кВ, область генерации — порядка 5 микрон, эталоны Si, Ti, Al, Cr, Mg, Ca, Fe, Mn, Ni, Co, Na, K, Fe) в лаборатории физических методов исследования кафедры минералогии геологического факультета МГУ.

В пойкилокристаллах кроме ставролита отмечаются еще 5 минералов — мусковит, ильменит, плагиоклаз, хлорит, кварц. Обработка полученных экспериментальных данных позволила вычислить кристаллохимические коэффициенты и составить формулы всех изученных минералов.

Ставролит — усредненная формула

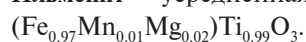


Мусковит — усредненная формула



Характер выделения (чешуйчатый) и цвет (практически белый) позволяют назвать его серицитом.

Ильменит — усредненная формула

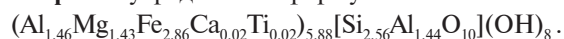


Плагиоклаз — усредненная формула



По систематике плагиоклазов полученные данные отвечают андезину An_{30-50} .

Хлорит — усредненная формула



По систематике хлоритов полученные нами результаты отвечают амезиту.

Среди перечисленных выше определенных минералов, в процессе микрорентгеноспектрального анализа были получены данные и по составу кварца, который присутствует во всех шлифах. Пересчет формульных коэффициентов для кварца не производился.

Для всех пойкилокристаллов ставролита отмечается однородность состава, как самого ставролита, так и ассоциирующих с ним минералов: амезин, андезин, кварц, мусковит, ильменит.

Количественные соотношения минеральных фаз пойкилокристаллов ставролита определены по методу, разработанному в лаборатории рентгеноструктурного анализа минералогического отдела ВИМСа и методом Ритвельда.

Литература

1. Vernon J. Hurst, B. S. Donnay and J. D. H. Donnay «Staurolite twinning», Mineral Magazine, vol. XXXI, 145—167, 1956
2. Справочник «Минералы», в 7-ми томах / Под ред. Чухрова. Наука, 1960.

Коллекция синтетических минералов геологического музея имени А. А. Чернова

Л. Р. Жданова

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

В зале «Минералогия» геологического музея им. А. А. Чернова, наряду с экспозицией систематической коллекции минералов, существует экспозиция, посвященная минералам, синтезированным в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

В 1971 году в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН была организована лаборатория генетической и экспериментальной минералогии. В 1981 г. лаборатория была преобразована в отдел минералогии в составе двух лабораторий региональной и экспериментальной минералогии. В лаборатории экспериментальной минералогии ставились эксперименты по моделированию процессов природного минералообразования и росту кристаллов [1].

В результате многолетней деятельности лаборатории экспериментальной минералогии в фондах музея появилась представительная коллекция синтетических минералов (искусственные минералы, синтетические материалы и продукты технологического модифицирования природных материалов). Коллекция состоит из 140 единиц хранения.

Авторами первых двух экспонатов для экспозиции «Синтетические минералы» являются Я. М. Нюссик и В. А. Петровский. Первый экспонат — образец монокристалла Al-K квасцов получен в гомогенном растворе, второй — в условиях влияния кристаллогенетического расслоения. Эти экспонаты появились в результате экспериментальной проработки теории микроблочного роста кристаллов [2]. После завершения работы, посвященной исследованию развития формы кристалла в различных условиях методом компьютерного моделирования, а также поиску путей оптимизации режимов выращивания для получения крупных и однородных кристаллов В. И. Ракиным в музей переданы образцы кристаллов Al-K квасцов. В этой коллекции находятся кристаллы Al-K квасцов октаэдрического облика, выросших при малых и больших пересыщениях с остановками роста, кристалл Al-K квасцов, выдержанных при суточных колебаниях температуры +2 °C в течение двух месяцев и кристалл, выросший на затравке Sr-K квасцов.

Большую лепту, в пополнении коллекции синтетических минералов, внес Ян Мяртович Нюссик, который занимался исследованиями в области экспериментальной минералогии. Им был выполнен комплекс теоретических разработок по электрохимии процессов минералообразования и механизму кристаллогенезиса, по созданию научных основ высокоэкономичных технологий получения различных материалов в низкопараметрических условиях. Им был разработан ряд способов синтеза новых минералов и материалов на минеральной основе. Он по-

лучил семь авторских свидетельств на изобретения (способ выращивания кристаллов неорганических солей, способ получения силикагеля и ксерогелей) [3]. Я. М. Нюссиком переданы в музей образцы синтетического пористого гидроксида аммония и синтетического силиката, полученные при взаимодействии растворов с соответствующими катионами и с активным силикагелем. Следующая его коллекция представлена синтетическими материалами и продуктами технологического модифицирования природных материалов (силифицированная бумага, марля, дерево, ткань и т. д.). Я. М. Нюссиком также переданы образцы стекловидных материалов, полученные при одностороннем сжатии гелей.

Среди образцов коллекции синтетических минералов особняком стоит собрание искусственных монокристаллов флюорита. Коллекция состоит из 48 единиц хранения, коллекция передана в музей Н. П. Юшкиным и Г. А. Марковой. В коллекции содержатся диски, пробы, пластинки из искусственного монокристалла флюорита. Коллекция искусственных монокристаллов флюорита появилась благодаря многолетним исследованиям, проведенным большим межведомственным коллективом. Сотрудникам Института геологии совместно с технологами ЛОМО удалось установить, что из флюорита Уральско-Новоземельской флюоритовой провинции, можно получить искусственные монокристаллы сверхвысокого качества с непрерывным пропусканием от инфракрасной области до дальнего ультрафиолета, обладающие высокой радиационной устойчивостью. В дальнейшем, по инициативе Института прикладной минералогии Болгарской АН были проведены исследования флюорита с различных месторождений Болгарии [4]. Впоследствии коллекция искусственных монокристаллов флюорита пополнился образцами, синтезированными из природного флюорита не только с месторождений Уральско-Новоземельской флюоритовой провинции, но и с гидротермальных флюоритовых месторождений Болгарии.

В лаборатории экспериментальной минералогии в рамках выполнения научно-исследовательской темы «Научные основы поисков, оценки, технологического модифицирования и переработки природного минерального сырья для получения высококачественных монокристаллов, оптических стекол и ювелирных изделий» производилось выращивание высококачественных монокристаллов бромистого калия. Кристаллы выращивались расплавным методом и имели форму монокристаллических цилиндрических буль. Размеры буль 12—16 см в диаметре, высота 6—8 см. Вес 2.5—4 кг. Для получения заготовок необходимых размеров були раскалывались по плоскостям

спайности кристалла [5]. В экспозиции музея демонстрируется крупный образец монокристалла бромистого калия — диаметр були составляет 14 см и образец спайного выкола из бромистого калия.

Экспериментальные работы по синтезу кристаллов фосфата и арсената иттрия, а также кристаллов смешанного состава были проведены методами соосаждения из водных растворов при комнатной температуре, кристаллизацией в геле, в гидротермальных системах, твердофазным синтезом, кристаллизацией из раствора в расплаве, расплавным методом в вакууме [6]. В результате проведения экспериментов, вышеперечисленными способами были получены ряд образцов. Кристаллические образцы ксенотима и черновита, синтезированные методом кристаллизации из раствора в расплав демонстрируются в экспозиции «Синтетические минералы». Эксперименты были проведены Г. Г. Зайнуллиным.

Для решения проблем синтеза минералов, в первую очередь высокотемпературных сверхпроводников, в отделе минералогии в 1988 г. была организована временная научно-техническая лаборатория кристаллотехнологии [1]. В результате деятельности этой лаборатории музейный фонд пополнился новыми образцами. Синтезированные раствор-расплавным методом образцы купрата висмута, бария и купрат гадолиния переданы в музей. Синтетический кристалл на основе оксида циркония — фианит, полученный методом расплавной кристаллизации, кристаллы высокотемпературной сверхпроводимости $YBaCuO$ также демонстрируются в этой экспозиции.

В последние годы в лаборатории экспериментальной минералогии ведутся работы над созданием надмолекулярно упорядоченных структур на основе сферических частиц кремнезема. В результате

этого коллекция синтетических минералов пополнилась двумя новыми экспонатами. Это образец опаловой матрицы и опаловая матрица в этаноле. Образцы переданы Д. В. Камашевым.

Основная часть коллекции синтетических минералов состоит из образцов, выращенных в стенах института, но кроме этого в составе данной коллекции имеется небольшое собрание экспонатов, синтезированных в других учреждениях. В экспозиции демонстрируются разноцветные друзы, кристаллы синтетического кварца и образец искусственного исландского шпата, выращенные на заводе «Кристалл» и во всероссийском научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС). Коллекция пополнилась благодаря П. П. Юхтанову. Среди экспонатов коллекции синтетических кристаллов есть один экспонат, обнаруженный А. А. Беляевым в банке с вареньем из желтой черешни — кристалл сахарозы.

Литература

1. Шафрановский И. И. Кристаллография в СССР. 1917—1991. СПб.: Наука, 1996. С. 63.
2. Акта-ОМ. Приложение к Вестнику Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2001. № 5. С. 4—5.
3. К 75-летию Яна Мяртовича Нюссика // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 2. С. 31.
4. Юшкин Н. П. Познавая тайны минеральной физики // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 1999. № 11. С. 24—25.
5. Асхабов А. А., Зайнуллин Г. Г., Маркова Г. А. Кристаллы оптические для исследовательских и прикладных целей. Сыктывкар, 1985. С. 2. Препринт.
6. Зайнуллин Г. Г. Синтез и свойства искусственных кристаллов изоморфного ряда ксенотим—черновит // Автореф. дисс. ... кандидата геолого-минералогических наук. Сыктывкар, 1997. С. 5.

Структурно-морфологические особенности смешанослойных образований в древних корах выветривания различного состава

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН РС(Я), Мирный; nnzinchuk@rambler.ru

Смешанослойные образования, широко развитые в корах выветривания, почвах, гидротермальных выделениях, в современных осадках и в древних породах, обычно различаются числом переслаивающихся фаз, их типом, количественным соотношением и порядком чередования отдельных пакетов в структуре. В зависимости от конкретных условий образования одни и те же разновидности смешанослойных минералов характеризуются неодинаковыми степенью и масштабом взаимного смещения слоёв по осям a и b в реальных кристаллах, а также соотношением и характером переслаивания в них различных пакетов. Указанные дополнительные критерии свойственны в основном смешанослойным образованиям из переотложенных продуктов (главным образом современные осадки и частично древние породы), т. е. являются следствием воздействия на них механического и отчасти химического факторов в процессе деструкции исходных пород, а также при переносе, переотложении и накоплении аллотигенного материала. В этом случае влечет за собой ухудшения порядка в наложении отдельных слоёв в структуре минералов, а во втором — выщелачивания катионов преимущественно из межслоевых промежутков первично не разбухающих пакетов и частично из силикатных слоев, вплоть до растворения отдельных наиболее дисперсных частиц, особенно с преобладанием лабильных слоев в структуре слагающих их минералов. В отличие от этого смешанослойные фазы, связанные с образованием в породах *in situ* (в почвах, корах выветривания, в пределах собственно гидротермальных полей, а также частично в катагенетически измененных песчано-алевритовых и трещинных разностях карбонатных пород, включая наложенное на них воздействие глубинных гидротерм), отличаются меньшей дефектностью структуры. В почвах, корах выветривания и на территории гидротермальных полей эти фазы в той или иной степени наследуют структурные признаки первичных или исходных минералов, за счёт которых (трансформационным путем) происходит их возникновение, а в зонах гидротермальной деятельности и порах первично проницаемых песчано-алевритовых и трещинах карбонатных пород отражают характер среды, в которой происходит их кристаллизация. Это позволяет в большей мере, чем в случае аллотигенных разностей смешанослойных образований в осадочных породах, использовать результаты изучения различных структурных особенностей их аллотигенных аналогов для более объективного выяснения генезиса последних. Кроме того, такие данные имеют важное значение

для проведения на их основе различных палеогеографических реконструкций при сравнительном анализе кор выветривания и продуктов их переотложения в коррелятивных толщах.

В связи с этим нами проведено комплексное изучения ряда позднедевонских-раннекаменноугольных и средне-позднетриасовых кор выветривания в основных алмазоносных районах Сибирской платформы и связанных с их размывом верхнепалеозойских и мезозойских осадочных толщ преимущественно континентального типа. В зонах выщелачивания коры выветривания *на терригенно-карбонатных породах* нижнего палеозоя содержатся гидрослюды политипной модификации $2M_1$ и $1M$, которые ассоциируют с диоктаэдрическим смешанослойным образованием монтмориллонит-гидрослюдистого типа ($b = 0.900$ нм). В октаэдрических позициях этих минералов наряду с Al^{3+} в существенном количестве присутствует также Fe^{3+} . Возникновение указанной смешанослойной фазы в исходных породах связано с аградацией монтмориллонита вулканического происхождения, т. е. минерала с низким межслоевым зарядом. На это указывает как необратимое сжатие разбухающих пакетов рассматриваемой фазы после прокаливании до $200—300\text{ }^{\circ}C$ насыщенного Li материала, так и слабая фиксация им K^+ после обработки его КОН. Разбухающие пакеты в структуре смешанослойного образования с тенденцией к упорядоченности чередуются с неразбухающими. Вверх по разрезу (вплоть до низов зоны гидролиза) содержание разбухающих слоев возрастает с ухудшением упорядоченности их переслаивания с неразбухающими пакетами. К верхам зоны гидролиза количество гидрослюды $1M$ и смешанослойной фазы в целом снижается за счет образования из продуктов их деструкции каолинита ($b = 0.890$ нм). В то же время содержащаяся в исходных породах гидрослюда $2M_1$ по всему разрезу изменяется очень слабо.

В верхних частях коры выветривания *на долеритах*, а также *туфах и туфогенных породах* присутствует вермикулит-монтмориллонитовое смешанослойное образование. Оно возникает в результате последовательного изменения вермикулита, причём на ранних этапах этого процесса по периферии клиновидных микроблоков первичного минерала образуется $Mg-Fe^{3+}$ -монтмориллонит, т. е. разновидность минерала, относящаяся к ди-триоктаэдрическому типу ($b = 0.902—0.904$ нм). Парагенетическая ассоциация вермикулита и указанного монтмориллонита наблюдается в породах до тех пор, пока в кристаллах сохраняются сегрегированные

микроблоки вермикулита и монтмориллонита. Вверх по разрезу отмечается последовательное уменьшение содержания вермикулита. Когда содержание пакетов его в сегрегированных микроблоках вермикулита уменьшается примерно до 10 %, происходит некоторая гомогенизация кристаллической структуры различных микроблоков с появлением смешанослойной фазы, в которой монтмориллонитовые пакеты неупорядоченно чередуются с реликтовыми вермикулитовыми слоями. Слабое разбухание с глицерином образцов, предварительно насыщенных K^+ , указывает на относительно высокий заряд силикатных слоёв рассматриваемой фазы. В профилях выветривания туфов (менее плотных, чем долериты, пород) по указанному выше смешанослойному образованию весьма быстро развивается каолинит, а также галлузит (в породах с более высоким содержанием средних плагиоклазов). В продуктах выветривания *кимберлитов* преобладает монтмориллонит-гидрослюдистое смешанослойное образование с относительно высоким зарядом слоёв, так как генетически оно связано с продуктами диоктаэдризации и последующей деградации флогопита $1M$ ($b = 0.928$ нм). При этом следует заметить, что в процессе диоктаэдризации указанной однослойной слюды триоктаэдрического типа происходят более существенные преобразования её химической конституции, чем монтмориллонит-гидрослюдистое смешанослойное образование, а также гидрослюд $1M$ и $2M_1$ в профиле коры выветривания терригенно-карбонатных пород. В связи с этим, по сравнению с последними минералами, в октаэдрических позициях возникающей по флогопиту смешанослойной фазы вверх по разрезу наблюдается более быстрое, чем в других породах, повышение содержания Al^{VI} за счёт выноса из структуры первичного минерала Mg^{2+} .

Полученные данные показывают, что в изученных корях выветривания смешанослойные образования в зависимости от природы исходных минералов, за счёт которых они сформировались, характеризуются как различным видом переслаивания пакетов, так и неодинаковым химическим составом их в одном и том же типе указанных фаз. В частности вермикулит-монтмориллонитовое смешанослойное образование развито в породах, в которых отсутствуют минералы слюдоподобного типа и из трехэтажных разновидностей содержится в основном вермикулит. Соответственно монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования приурочены к породам, содержащим минералы трехэтажного типа с K^+ в межслоевых промежутках. При этом в одном случае данное образование связано с первично содержащейся в терригенно-карбонатных породах аналогичной фазой, обусловленной аградацией монтмориллонита вулканогенного происхождения, а в другом — с продуктами последовательной диоктаэдризации флогопита и их

дальнейшей деградации. Смешанослойные образования — метастабильные фазы в корях выветривания — вверх по разрезам профилей переходят в наиболее устойчивый в зоне гипергенеза минерал — каолинит. Это осуществляется с различной скоростью, которая определяется составом исходных пород и интенсивностью выноса из них щелочных, щелочно-земельных и фемических элементов, а также избытка SiO_2 . Обязательной стадией, предшествующей указанному процессу изменения смешанослойной фазы является резкое ухудшение степени совершенства её структуры. Это обусловлено увеличением (вследствие выноса катионов) дефектов в кристаллической решетке данных фаз, что уменьшает силу взаимодействия между отдельными слоями и облегчает тем самым процесс разложения первичных и синтез новых минералов. Рассмотренные коры выветривания являются одним из основных источников накопления верхнепалеозойских и мезозойских терригенных отложений основных алмазоносных районов Сибирской платформы. Учитывая близкий в таких случаях перенос поступающего из областей питания материала и накопление его преимущественно в континентальных условиях, а также слабую (в связи с малой мощностью и небольшими глубинами погружения) степень постседиментационного преобразования сформировавшихся в результате этого осадочных толщ, можно понять, что выяснение степени изменения возникших в корях выветривания смешанослойных образований в процессе их переотложения имеет важное научно-прикладное значение. В частности, сравнение смешанослойных образований в осадочных толщах с аналогичными компонентами из кор выветривания показывает, что в последних свойственные рассматриваемым минералам рефлексы на дифрактометрических кривых отличаются меньшей полушириной. Это свидетельствует о том, что в корях выветривания смешанослойные образования характеризуются близким переслаиванием различных пакетов в основной массе кристаллов, т. е. гомогенностью их структуры.

Таким образом, в продуктах выветривания различных по химическому составу и минералогическим особенностям пород развиты специфические разновидности смешанослойных образований, что можно рассматривать как типоморфные признаки соответствующих кор выветривания. При этом в случае близкого типа переслаивания пакетов для выяснения на их основе генетических особенностей переотложенных продуктов необходимо учитывать природу исходных минералов, за счёт которых они возникли. Например, содержащиеся в корях выветривания на терригенно-карбонатных породах и кимберлитов монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования возникли соответственно в результате аградации монтмориллонита и деградации флогопита, характеризующихся различным зарядом слоёв. В то же

время при идентификации аллювиальных продуктов, связанных с выветриванием долеритов, туфов и туфогенных образований, которые содержат практически однотипные вермикулит-монтмориллонитовые смешанослойные образования, необходимо использовать их парагенезисы с разным содержанием каолинита и особенно с галлуазитом. Одновременно с

этим в целом смешанослойные образования в профилях выветривания, независимо от типа исходных пород, отличаются от их аналогов в продуктах перераспределения более однородным соотношением различных пакетов в отдельных кристаллах и более значительным совершенством в наложении слоёв в структуре рассматриваемых минералов.

История соледобычи на Европейском Северо-Востоке России с древних времен до вхождения в состав централизованного русского государства (XV в.)

А. А. Иевлев

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

До конца XV в. территория Европейского Северо-Востока России не входила в состав Древнерусского государства, а была вотчиной или «сферой интересов» Господина Великого Новгорода. С XI по XV вв. шло постепенное вовлечение Европейского Северо-Востока России в экономическую и социально-политическую структуру развивающейся Российской державы. Сначала это были походы за данью княжеских дружин и отрядов влиятельных людей, набеги ушкуйников, затем основание укрепленных городков или баз для более или менее постоянного контроля за территорией, а в последующем — заселение или колонизация русским населением всей территории от Северной Двины до Печоры и Урала. Параллельно с освоением обширных пространств совершенствовалось и государственное управление ими. О роли Господина Великого Новгорода в государственном управлении или владении Европейским Северо-Востоком России сложилось в целом негативное мнение. Эпоха Великого князя и царя Ивана III стала рубежом, когда удельно-вечевая Русь превратилась в Россию единодержавную, и с тех пор государственное централизующее начало делается господствующим во всех сферах человеческой деятельности.

Для Европейского Севера России основным и на протяжении тысячелетий единственным был способ получения поваренной соли путем выпаривания из морской воды или минеральных источников, называемый солеварением. Любопытную точку зрения о возникновении промыслов по добыче соли на Европейском Северо-Востоке России высказал К. А. Попов: «Предки зырян едва ли имели понятие о соли. Несмотря на то, что зырянский край весьма изобилует соляными источниками, мы достоверно знаем, что первые солевары там были русские. Тому обстоятельству, что соль и по зырянски называется «соль», мы не придаем особенного значения; но не можем оставить его без упоминания» [5, С. 14]. Вероятно, продукты охоты и рыбной ловли, которые составляли основной рацион питания коренного населения, обеспечивали потребности человеческого организма в соли, следовательно, не было причин для возникновения у них особого горного ремесла, связанного с добычей и производством соли.

Но существует и диаметрально противоположное мнение: «Некоторые исследователи находят возможным утверждать, что солеварение было известно еще финским племенам, населявшим Север до русской колонизации... Ввиду примитивности солеваренной техники, доступности материала (морская вода и соляные ключи) и обилию леса возражать про-

тив исконности соляного промысла на русском Севере не приходится» [6, С. 94].

Таким образом, вопрос о существовании соляных промыслов у коренного населения до русской колонизации Европейского Северо-Востока России далек от своего разрешения. Наверно, очень трудно обнаружить следы примитивного солеварения из морской воды или соленых ключей у древних людей, т. к. в отличие, например, от металлургии, здесь не будет каких-то очевидных отходов производства (таких как металлургических шлаков, сплесков и т. п. при кузнечном ремесле) и специальных орудий труда (таких как наковален, молотов, горнов) или технологического оборудования (кузниц, плавильных печей и т. п.). Выварка соли в небольших объемах, необходимых для повседневного потребления, могла осуществляться обычным способом, аналогичным приготовлению пищи — на костре при помощи обычных котлов или иных сосудов.

На Двинской земле, по-видимому, возникли наиболее древние на Руси горные промыслы по добыче соли. Еще в Уставной грамоте князя Святослава Ольговича (1137 г.) говорилось о налоге с соляных варниц на Севере. Устанавливая объект налогообложения в приморских Двинских владениях Новгорода, грамота говорит: «А на море от чрена и от салгы по пузу» [3. Примечания к Т. II. С. 112]. Под чреном понималась большая железная сковорода, употреблявшаяся для выварки соли, пуз — мера соли, а салга — это большой котел для выварки соли.

Одновременное упоминание в грамоте как салги, так и чрена, свидетельствует о наличии 2 различных технологических процессов (приемов) солеварения в древности. Использование чрена позволяет распределять большой объем соляного раствора относительно тонким слоем по большой поверхности, что обеспечивает быстрое вываривание соли и экономии топлива. А салга (котел) предполагает, что тот же объем соляного раствора нагревается более малой площадью сосуда, контактирующей с огнем, и требует большего количества топлива (дров). Возможно, что использование салги было более древним способом солеварения, т. к. котел — предмет обычного обихода, а чрен — специальное технологическое оборудование, изобретенное именно для целей выварки соли.

Уставная грамота свидетельствует, что уже в начале XII в. на соляные промыслы был установлен налог не с промышленного объекта, а с его производительности. С одной стороны, это говорит о том, что государство стало учитывать не только факт наличия действующего горного промысла, а и то, что

его производительность во многом зависит от качества природного сырья (крепости соляного раствора), от профессионального мастерства и расторопности персонала промысла, а также от ряда объективных и субъективных факторов, влияющих на работу предприятия (аварии, пожары, ремонтно-восстановительные работы, вражеские и разбойные нападения, мор и болезни, отказы рабочих от работы и т. п.). С более богатого и успешного производства можно было получить больше налогов. Но, с другой стороны, введение такого дифференцированного (а не вмененного) налога говорит о том, что должен был быть налажен действенный государственный учет и контроль за объемом производимой продукции. При отсутствии такого учета введение налога с объема произведенной соли бессмысленно — бизнес во все времена не любит платить налоги и сборы и пользуется всеми доступными способами ухода от налогового обложения.

В документах XIV—XV вв. упоминаются варницы в долине р. Северной Двины, в Онежском Усолье, Соли Вычегодской, Яренске. Следы древних соляных варниц, остатки рассолоподъемных труб известны в ряде мест Архангельской области: на озере Варнишном на правом берегу р. Большой Юры, притока р. Северной Двины; у д. Пускиной по левому берегу р. Малой Северной Двины; у д. Кваскин Мыс на правом берегу р. Уфгюги; около д. Нисинной Холмогорского района; в районе бывшего Кулойского сользавода на правом берегу р. Кулой в 37 км севернее пос. Пинега; в Сольвычегодске и др. [1]. В грамотах, купчих и закладных XIV—XV вв. упоминаются разные «соляные места» Северной Двины, «за Волоком Печорским», Вологды. Причем, из документов ясно следует, что многие из этих варниц и соляных колодцев уже тогда существовали издавна [4].

Житие Соловецких чудотворцев так описывает хозяйственные занятия первых иноков монастыря в XV в.: «Землю копали и деревья на постройки монастырские готовили, также множество дров рубили, и воду из моря черпали и соль варили, и продавали ее купцам» [6, С. 36]. Соляные варницы Соловецкой обители были заведены еще при преподобном Зосиме, скончавшемся в 1478 г. «Отводная» 1514 г., обрисовывающая монастырское хозяйство на Соловецком острове, отмечает варницу с 3 действующими и 1 недействующим цренами [6].

Одним из древних центров солеварения на Руси была Тотьма. В 20-х гг. XVII в. тотемские писцы Фока Ратманов Дуров и подъячий Евстафий Колюпанов обнаружили в Тотьме на посадке много пустых соляных труб и среди них «43 трубы бывали посадцких людей, а чье те трубы бывали, и того посацкие люди и волостные крестьяне сказали, не упомнят, что пустеют те трубы лет со ста и больши» [7, С. 6]. Следовательно, эти соляные трубы действовали в начале XVI в., а, может быть, и в XV в.

В конце XV в. на берегу р. Ковды (Вологодская область), где располагались многочисленные варницы, был основан административный центр управления волостью — посад Соли Тотемской. Одними из первых соляной промысел освоили жители деревень Галицкой и Углицкой, построившие варницы на берегах рр. Ковды, Ляпунихи и Солонухи. Известны соляные варницы и в бывшей Миньковской волости (ныне — Бабушкинский район) на р. Вотче, около впадения в нее р. Семжи, в местечке «Васина мельница» [2].

К середине XV в. относятся первые достоверные сведения о промышленниках, «именитых людях» Строгановых. По преданию они происходят от стародавней новгородской фамилии Добрыниных, а первый упомянутый предок их по имени Спиридон умер в 1395 г. С незапамятных времен они владели обширными поместьями в Устюжском и Сольвычегодском уездах — старинных владениях Великого Новгорода. Исследователь истории рода Строгановых Н. Г. Устрялов писал: «В Соль-Вычегодске находился прародительский дом их; здесь сосредоточивалась предприимчивая деятельность их...; здесь, наконец, приобрели они соляными промыслами значительные богатства» [7, С. 3]. Широкая и успешная предпринимательская деятельность Строгановых, в т. ч. организация солеваренных производств в Соли Вычегодской, позволили им накопить солидный капитал, позволивший им в нужное время оказать Московским государям финансовую помощь (выкуп за 200 000 руб. Великого князя Василия Темного из татарского плена в 1446 г.), которая на многие века осталась в памяти российских правителей и обеспечила государственную поддержку всем начинаниям Строгановых.

Литература

1. Войлошников В. Д., Войлошников Н. А. Минеральные богатства и рельеф Архангельской области. Архангельск, 1968. 63 с.
2. Геология и минеральные ресурсы Вологодской области: Сборник научных трудов. Вологда: Изд-во «Русь», 2000. С. 30—41.
3. Карамзин Н. М. История государства Российского. Репринтное воспроизведение издания 1842—1844 гг. в трех книгах. Книга I. М.: Книга, 1988.
4. Любомиров П. Г. Очерки по истории русской промышленности. М.-Л.: Государственное издательство политической литературы, 1947. 763 с.
5. Попов К. А. Зыряне и зырянский край. М., 1874. 91 с. (Тр. Императорского общества любителей естествознания, антропологии и этнографии. Т. XIII, выпуск 2).
6. Савич А. А. Соловецкая вотчина XV—XVII в. (Опыт изучения хозяйства и социальных отношений на крайнем русском Севере в древней Руси). Пермь, 1927. 280 с.
7. Устрялов Н. Г. Именитые люди Строгановы. СПб., 1842. 132 с.
8. Устюгов Н. В. Солеваренная промышленность Соли Камской в XVII веке. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 336 с.

Минералогия гипергенеза сульфатоносных пород Чусовской стрелки

Т. А. Калинина

Горный институт УрО РАН, Пермь; *tatyanaak89@mail.ru*

Эвапоритовые породы характеризуются легкой растворимостью, поэтому в гипергенных условиях претерпевают значительные структурные преобразования, нередко приводящие к полному выщелачиванию сульфатного материала и образованию на его месте новых минеральных фаз.

В качестве объекта для изучения использована глинисто-сульфатно-карбонатная порода соликамского горизонта уфимского яруса со следами выщелачивания из обнажения Чусовская стрелка. Гипс присутствует как в основной массе, так и в виде желваков.

Вмещающая глинисто-карбонатная масса характеризуется неоднородным строением: одним участкам присуща оолитовая структура, обусловленная неравномерным распределением карбонатных обособлений (до 250—300 мкм) в пойкилитовом гипсовом матриксе (рис. 1—2), другим — желваковая, за счет присутствия сульфатных стяжений.

Оолиты представляют собой агрегат кристаллов доломита и кальцита, размер которых увеличивает-

ся от периферии к центру (от 5 до 25—30 мкм). В центральной части присутствует примесь (до 2—3 об. %) тонкодисперсного глинистого вещества (рис. 1—3).

Желваки гипса представлены как мелкими (до 100—150 мкм) стяжениями с густо вкрапленными включениями целестина (рис. 1—1), так и крупными (до 10 см), в краевых частях которых отмечены почкообразные агрегаты новообразованного метакристаллического кварца (рис. 2—1). Он характеризуется пойкилитовой (ситовидной) структурой (рис. 2—2) и кристалломорфными очертаниями (рис. 2—3). Их внутреннее строение определяется ориентированными пластинчатыми вростками гипса. На поверхности пойкилокристаллов зафиксированы индивиды кварца ромбоэдрического габитуса (до 100 мкм) (рис. 3—1), розетковидные агрегаты гипса (рис. 3—2) и скаленоэдрические в комбинации с ромбоэдром индивиды кальцита (до 150 мкм) (рис. 3—3). Исследование химического состава карбонатов и сульфатов показало отсутствие в них изоморфных примесей.

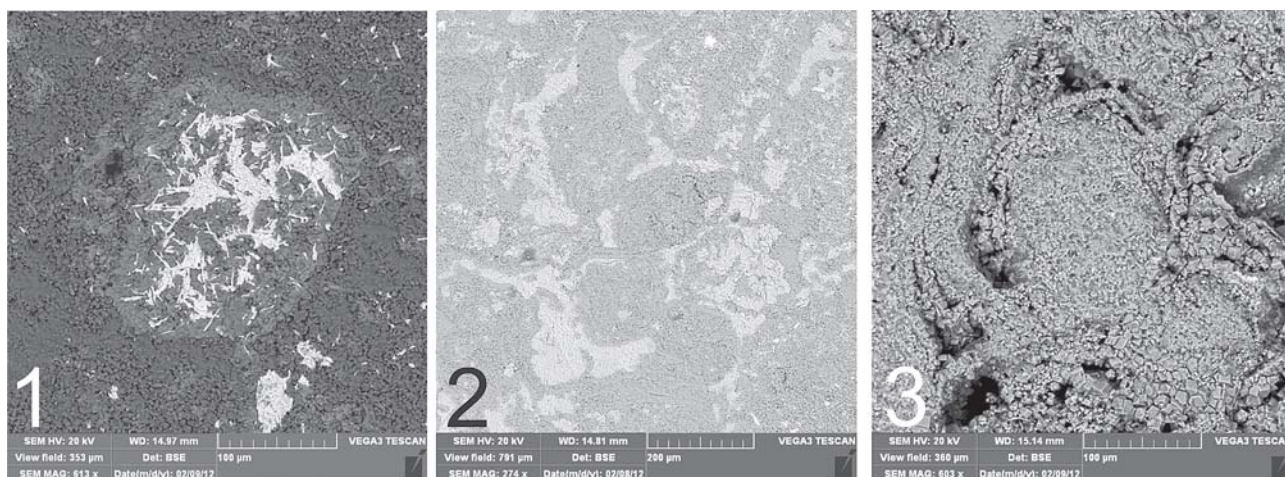


Рис. 1. Желвак гипса, насыщенный включениями целестина (1), и детали строения оолитовой глинисто-карбонатной породы: с невыщелоченным (2) и выщелоченным гипсом (3)

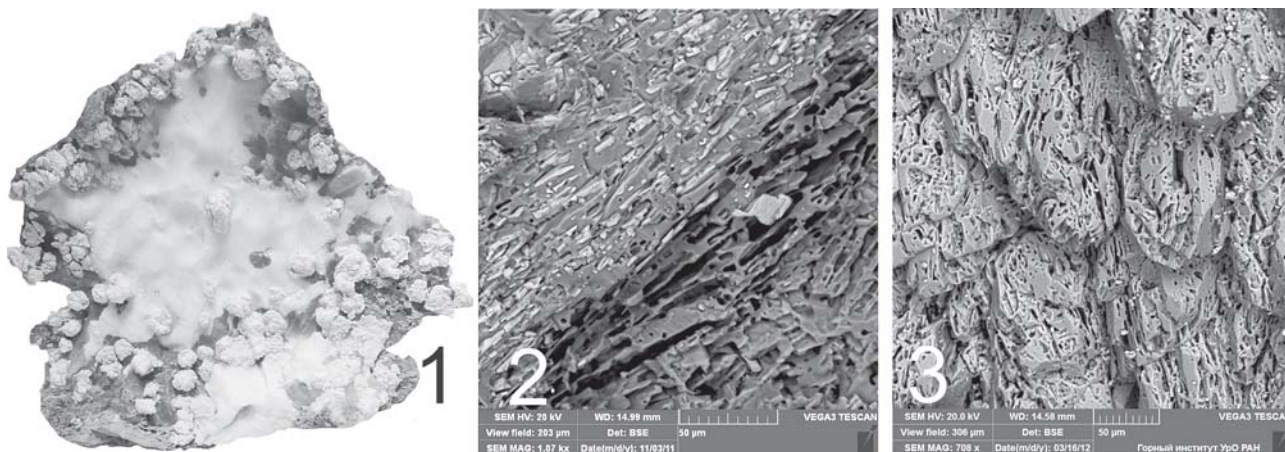


Рис. 2. Общий вид почкообразных агрегатов новообразованного ситовидного кварца и детали его строения и морфологии

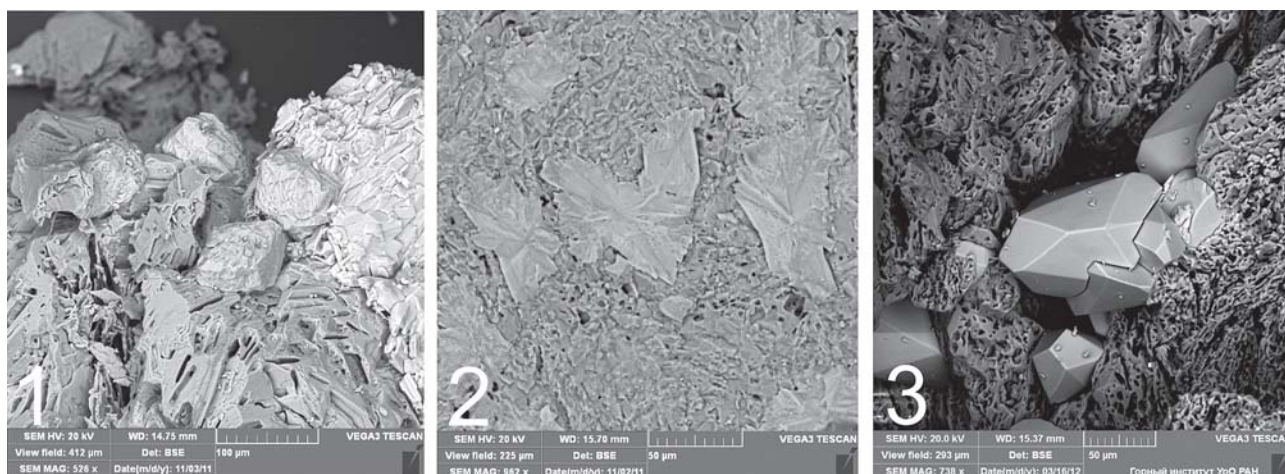


Рис. 3. Поздние ромбоэдрический кварц (1), розетковидный гипс (2) и скаленоэдрический кальцит (3) на ситовидном кварце

Акцессорные минералы представлены мелкими зернами пирита, оксидного и самородного железа (с примесью хрома до 12.8 ат. % и никеля до 1.8 ат. %), оксидов марганца (с примесью NiO (до 1.77 мас. %) и MoO_3 (до 0.8 мас. %)), барита ($\text{Ba}_{(0.97-1.03)}\text{Ca}_{(0.00-0.03)}\text{SO}_4$) и целестина ($\text{Sr}_{(0.80-1.00)}\text{Ba}_{(0.00-0.09)}\text{Ca}_{(0.00-0.23)}\text{SO}_4$).

Оолитовая структура глинисто-карбонатной вмещающей породы и наличие гипсовых желваков связываются нами с ранним диагенезом. Предполагается, что неотектонический подъем территории вызвал опускание уровня грунтовых вод, в результате чего породы подверглись выветриванию, проявленному в виде перекристаллизации, гидратации и растворения. Отсутствие изоморфных примесей в карбонатах (кальцит, доломит) и сульфатах (гипс, целестин, барит), присутствие оксидов марганца отражает их формирование в условиях низких температур за счет гипергенной перегруппировки вещества. Укрупнение зерен карбонатов по периферии гипсовых желваков с новообразованным кварцем и оолитов, исчезновение глинистого вещества в красных частях последних может свидетельствовать о перекристаллизации карбонатов и выносе силикат-

ного материала. Предполагается, что растворенный кремнезем осаждался по периферии гипсовых желваков, служащих геохимическим барьером. Пойкилитовое строение образовавшихся метакристаллов кварца, обусловленное ориентированными зернами гипса, может быть связано с переориентировкой захваченного сульфатного материала.

Аналогичные образования были отмечены и в соляно-мергельной толще Верхнекамского месторождения солей. Здесь псевдоморфозы представляют собой плотные корочки и агрегаты, нацело слагающие апогипсовые желваки. Предполагается, что их образование также связано с деятельностью гипергенных растворов, связанных с неотектоническим подъемом территории.

Таким образом, гипергенез сульфатсодержащих пород не сводится к одному лишь выщелачиванию, как считалось ранее, а сопровождается гидратацией ангидрита с обособлением целестина, перекристаллизацией и очищением карбонатов, новообразованием кварца, пирита, самородного железа, связываемых с гидролизным разложением глинистого вещества и сульфат-редукцией.

Влияние формы подложки для осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловых матриц

Д. В. Камашев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В последнее время проблема синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных материалов на их основе привлекает все больше внимание. Начатые в 70-ых годах прошлого века исследования по получению искусственных аналогов природного благородного опала и его имитаций позволили к настоящему времени разработать действующие методики и практические рекомендации позволяющие получать практически любые разновидности природного благородного опала. Однако в настоящее время надмолекулярно упорядоченные структуры на основе сферических частиц кремнезема привлекают значительный интерес в новом качестве. Матрицы на основе регулярно упорядоченных в трехмерном пространстве сфер кремнезема представляют интерес для создания целого класса новых структурированных материалов путем заполнения упорядоченных пустот в надмолекулярной структуре. В связи с этим, проблема получения высокоупорядоченных структур на основе частиц кремнезема выходит на новый уровень, поскольку требуют более совершенных (бездефектных) надмолекулярных матриц на основе частиц кремнезема, что значительно усложняет задачу по формированию упорядоченных структур.

Для решения этой задачи важным является, с одной стороны создание современных представлений о процессе образования надмолекулярных структур, с другой — определение параметров оказывающих влияние на степень порядка образующихся опаловых матриц.

Имеющиеся в настоящее время представления о формировании надмолекулярных опаловых структур в процессе осаждения сферических частиц кремнезема, как в природных условиях, так и в экспериментальных системах, предполагают два возможных варианта. Согласно первому образованию надмолекулярной структуры есть не что иное, как результат «случайного» осаждения сферических частиц одной плотности в среде с другой плотностью, под действием только силы тяжести. Не трудно предположить, что в таком случае в формирующемся осадке будут обязательно присутствовать элементы порядка. Согласно

другому представлению образование надмолекулярной структуры в процессе осаждения частиц кремнезема есть более сложный процесс, схожий с кристаллизацией, где помимо силы тяжести присутствует взаимодействие частиц, как друг с другом, так и с формирующейся на подложке надмолекулярной структурой. Вводится даже термин «надмолекулярная кристаллизация» [1], со всеми вытекающими отсюда последствиями, такими как введение «пересыщения», как характеристики оценивающей соотношение дисперсной среды к дисперсной фазе в зоне формирования осадка, «рост» надмолекулярной структуры при наличии температурного градиента и так далее [2].

Вопросы связанные с влиянием на монодисперсность и размеры частиц кремнезема, а также упорядоченность образующихся на их основе надмолекулярных структур, таких факторов как температура, pH, соотношение компонентов системы, предварительная подготовка реагентов, присутствие примесей, были рассмотрены нами ранее [3–5]. В данной работе представлены результаты по изучению влияния формы подложки.

Монодисперсные сферические частицы кремнезема размером от 200 до 600 нм были получены в результате гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в этиловом спирте в присутствии аммиака как стабилизатора по методике Стебера-Финка [6, 7] модифицированной нами [5]. Эксперимент был проведен при температурах 10 и 20 °С, значениях pH от 7.5 до 10 и соотношениях компонентов системы $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O - TEOC$, представленных на тройной диаграмме (рис. 1).

Для исследования влияния формы подложки на формируемую структуру нами были проведены эксперименты по осаждению полученных монодисперсных сферических частиц кремнезема в прикирки с различной формой дна (рис. 2). Проведение подобных экспериментов ставило своей целью качественное решение двух задач. Первая задача заключалась в создании таких условий осаждения при которых формирующийся первый слой был бы наиболее упорядоченным, задавая таким образом положение последу-

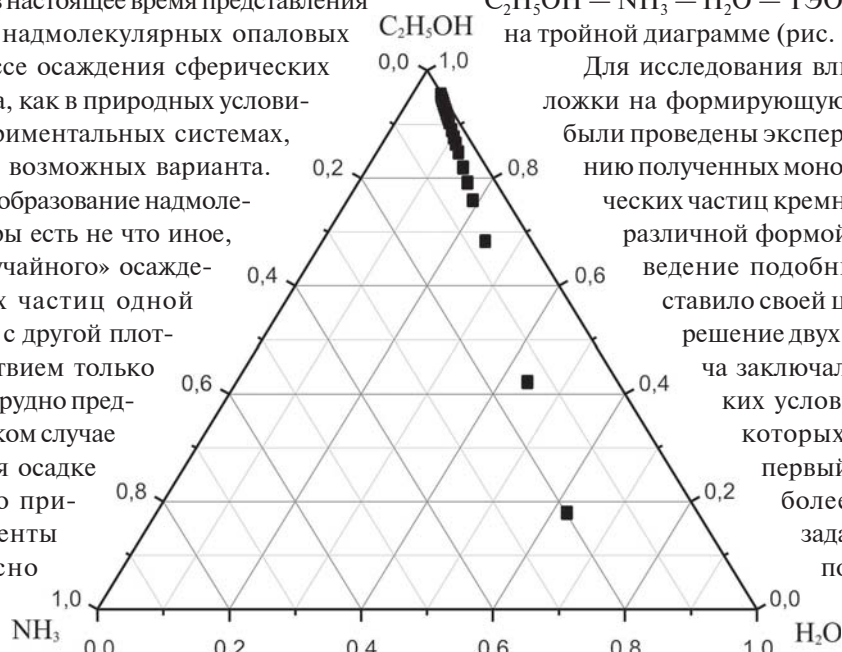


Рис. 1. Область синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема при $C(TEOC) = 0.280 \pm 0.016$ моль/дм³ на тройной диаграмме Гиббса-Розебома для системы: $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O - TEOC$

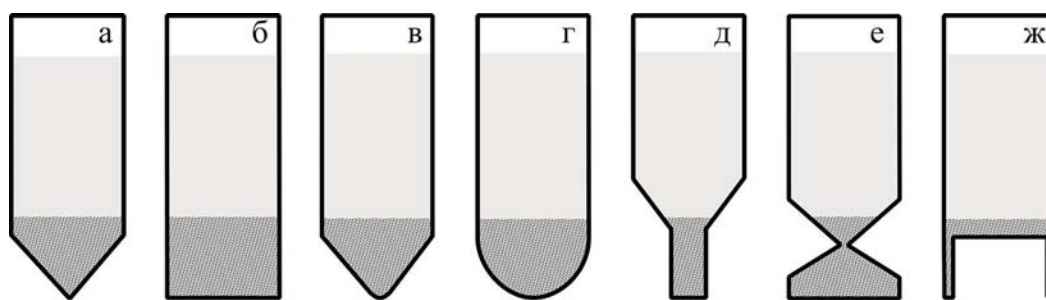


Рис. 2. Различные конфигурации дна (подложки) при осаждении монодисперсных сферических частиц кремнезема

ющих слоев (рис. 2б, 2г, 2е, 2ж). Вторая задача заключалась в установлении влияния концентрации дисперсной фазы в области образования осадка на скорость осаждения и дефектность образующейся надмолекулярной структуры.

Исходное содержание частиц кремнезема в среде в нашем случае не превышало 2 мас. %. В случае конусообразных форм дна (рис. 2а, 2в, 2д), при постоянной линейной скорости осаждения частиц в верхней части системы, в приосадочной области происходило значительное увеличение концентрации частиц кремнезема, тем большее, чем ближе к конусу стремилась форма дна, в результате чего создавались условия для формирования надмолекулярной структуры в условиях высокой концентрации дисперсной фазы, в отличие от ровных трубок (рис. 2б, 2г), где повышение концентрации частиц кремнезема в придонной части происходило значительно медленнее. Однако подобное различие не привело к значительному изменению скорости образования осадка, более того в случае более высоких «пересыщений» скорость «роста» значительно ниже (1 слой формируется за 10—12 минут), а полученные надмолекулярные структуры обладают меньшей дефектностью и более яркой ирризацией, при этом размер кристаллитов находится в интервале 0.2—0.4 мм. В то же время в случае полусферической формы подложки (рис. 2г) при скорости образования осадка сопоставимой со скоростью осаждения в случае конических подложек, ирризация полученных «осадков» минимальна среди всех проведенных экспериментов, размер слагающих структуру кристаллитов находится в пределах 0.1—0.2 мм. Максимальная скорость образования надмолекулярной структуры была зафиксирована в случае подложек с формой дна приведенной на рисунке 2ж, она выше 5—6 раз чем в остальных случаях, при этом размеры образующихся кристаллитов также достаточно велики 0.3—0.4 мм. Максимальные размеры кристаллитов, более 0.5 мм (в некоторых случаях до 2 мм), наблюдаются в случае ровных подложек (рис. 2б), где основанием является постоянный магнит, вектор магнитного поля которого ориентирован вдоль вертикальной оси пробирки.

Исследование влияния формы подложки на формирующуюся надмолекулярную структуру показало, что в случае конусовидного дна (рис. 2а, 2в, 2д, 2ж), обеспечивающего относительно быстрое созда-

ние высокого содержания дисперсной фазы в зоне формирования осадка, приводит к снижению скорости формирования надмолекулярной структуры и как следствие к образованию более высокоорганизованных матриц кремнезема. Показано положительное влияние магнитного поля на степень упорядоченности надмолекулярных структур и размер слагающих их кристаллитов.

Все проведенные исследования по изучению влияния подложки на формирующуюся структуру надмолекулярной матрицы, проведены качественно и требуют продолжения, особенно в области инструментальной оценки размеров кристаллитов и степени упорядоченности образующихся структур, а также влияния таких факторов как магнитное поле различной конфигурации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 11-25-00432-а), Программой фундаментальных исследований РАН (12-У-5-1026), Программой Президиума РАН (12-П-5-1011), Грантом Президента по поддержке ведущих научных школ (НШ-1310.2012.5).

Литература

1. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геологи и геофизика, 2000. Т. 41. № 7. С. 41—55.
2. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 2. С. 188—193.
3. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар: Геопринт, 2000. № 12. С. 7—9.
4. Камашев Д. В. Механизм образования надмолекулярных структур на примере сферических частиц кремнезема // Материалы 10-й научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 82—84.
5. Камашев Д. В. Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц // Материалы III Международного минералогического семинара «Новые идеи и концепции в минералогии», Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 185—186.
6. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62—69.
7. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы / Новосибирск: Наука, Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184 с.

Об изотопном составе углерода, форме и окраске микроалмазов из Самотканской неогеновой россыпи (Украинский щит)

В. Н. Квасница¹, И. В. Смолева², В. И. Силаев²

¹ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины; *vmkvas@hotmail.com*

²ИГ Коми НЦ УрО РАН; *silaev@geo.komisc.ru*

Изотопный состав углерода эндогенного алмаза несет важную генетическую информацию, которая необходима для определения источника углерода и природы самого алмаза. Однако в силу очень широких пределов колебаний (в значениях изотопного коэффициента $\delta^{13}\text{C}$ примерно от -35‰ до 3.3‰) использование этого критерия в генетических целях встречает некоторые затруднения. Тем не менее, согласно уже накопившейся базе аналитических данных, подавляющая часть значений $\delta^{13}\text{C}$ в природном алмазе попадает в довольно узкий интервал от -8‰ до -3‰ , что в настоящее время рассматривается как признак углерода мантийного происхождения. Для нередко встречаемых более изотопно-легких по углероду алмазов предполагается и коровый источник углерода.

Особенно важно изучение изотопного состава углерода в россыпных алмазах, коренные источники которых в большинстве случаев неизвестны. К таким объектам принадлежат и микроалмазы из неогеновых песков Самотканской россыпи на Среднеприднепровском геоблоке Украинского щита. Упомянутый литосферный блок мощностью около 200 км представляет собой типичную область гранитно-зелено-

каменных проявлений архейского возраста. Здесь среди плагиигранитов и гранодиоритов сохранились достаточно надежно диагностированные реликты древней океанической коры в виде меланократовых амфиболитов и зеленых сланцев, образованных за счет ультрабазитовых и толеит-базальтовых протолитов.

Самотканская россыпь имеет прибрежно-морское происхождение. Пески в ней обогащены минералами тяжелой фракции, в том числе микроалмазами разной природы. Кроме кристаллов эндогенного алмаза в россыпи содержится апографитовый импактный алмаз, составляющий до 3 % от всего количества извлеченных алмазов. Типичные минералы-индикаторы кимберлитов и лампроитов в россыпи не обнаружены. Коренные источники россыпных эндогенных и импактных алмазов здесь пока неизвестны.

Существует несколько гипотез относительно природы эндогенного алмаза в этой россыпи. Главные из них — мантийная и метаморфическая. Микроалмазы эндогенного происхождения в Самотканской россыпи обладают целым рядом специфических свойств, в том числе микронными (125—220 мкм) размерами, значительной долей кубов и окрашенных кристаллов (рис. 1). В некоторых из алмазных инди-

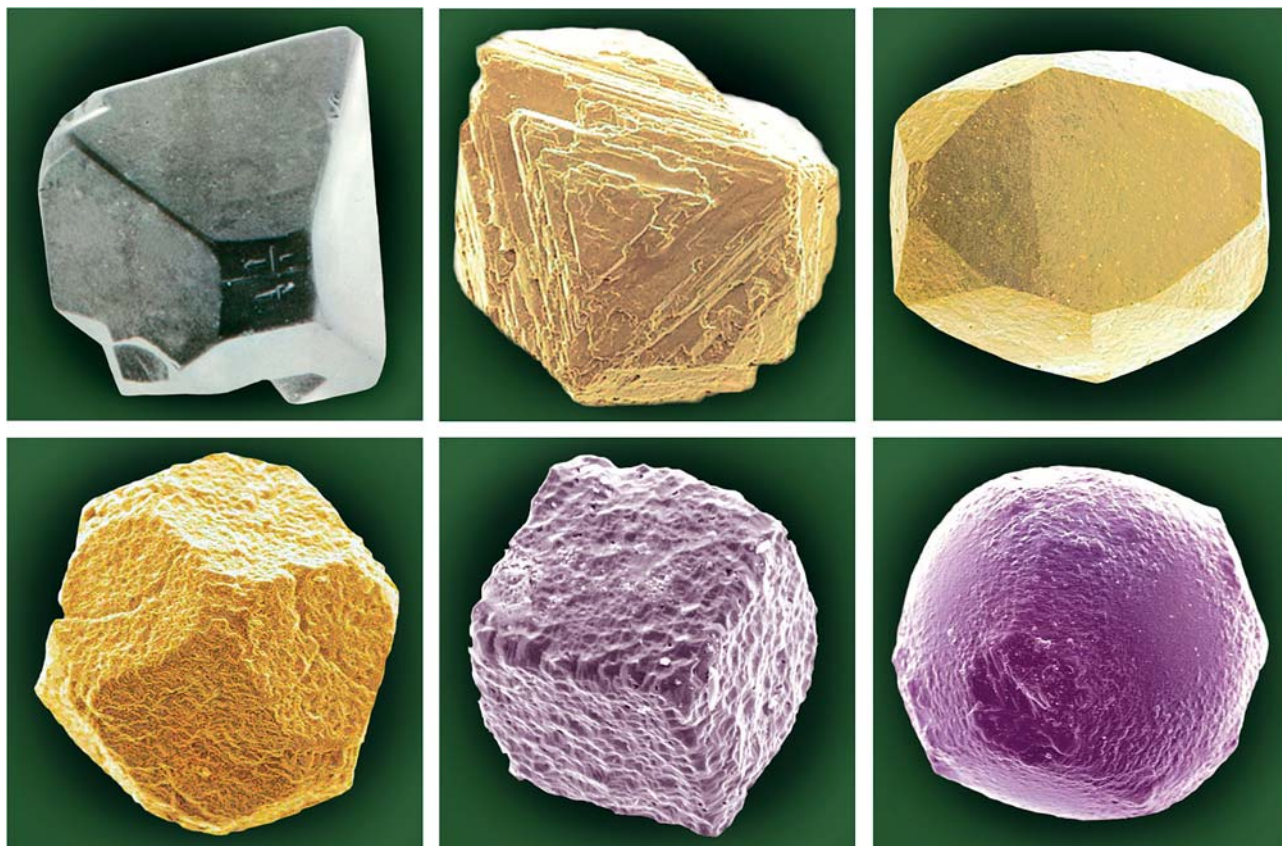


Рис. 1. Типичные габитусные типы самотканских микроалмазов. Верхний ряд, слева направо — кубо-октаэдр, переходная форма $\{111\}$ – $\{110\}$, додекаэдроид; нижний ряд, в том же направлении — кубо-октаэдр, куб, кубоид

видов установлены включения минералов перидотитовой ассоциации — оливина и энстатита [6].

Первые определения изотопного состава углерода в микроалмазах из этой россыпи были сделаны в конце 1970-х годов [1, 2, 4]. Тогда анализу подвергались лишь представительные совокупности кристаллов, подобранные по признакам габитуса и окраски. Аддитивный изотопный состав углерода в таких группах кристаллов оказался своеобразным. Все они были обогащены легким изотопом, на что указывали значения $\delta^{13}\text{C} = -21.6\text{‰} \dots -13.7\text{‰}$ (рис. 2). Даже бесцветные октаэдрические кристаллы показались тогда изотопно-легкими (-14.7‰). Какой либо связи между формой и окраской микроалмазов, с одной стороны, и изотопным составом углерода в них, с другой стороны, выявлено не было. В условиях тогда еще ограниченной базы экспериментальных данных полученные сведения о сильно облегченном составе углерода были расценены как указание на некимберлитовое происхождение самотканских микроалмазов. Впоследствии, однако, стало ясно, что малое число анализов и изотопное усреднение в рамках навесок, состоящих из сотен кристаллов, не позволяют высветить истинную картину изотопно-углеродной неоднородности самотканских микроалмазов.

На новом этапе исследований определение изотопного состава углерода в микроалмазах из Самотканской россыпи было сделано по шести индивидуальным кристаллам разного габитуса и окраски [3]. Полученные данные выявили более широкие пределы вариации значения изотопного коэффициента,

указывающие на присутствие в россыпи не только изотопно-легких по углероду микроалмазов, но и изотопно-тяжелых, для которых значения $\delta^{13}\text{C}$ колебались от -5‰ до -0.6‰ (рис. 2). Среди таких алмазов были и октаэдры, и кубы.

Еще одно подтверждение своеобразного состава самотканских микроалмазов было получено в последнее время в ходе исследования четырех кристаллов в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. В этом случае значения $\delta^{13}\text{C}$ оказались следующими (‰): дымчатый кристалл переходной формы {111}–{110} -14.9 , зеленый куб -17.3 , желтый куб -24.7 и фиолетовый кубоид -9.2 .

Обобщение изотопно-геохимических данных, полученных для микроалмазов Самотканской россыпи в разное время, разными методами и с различной локальностью, свидетельствует о значительном их совпадении, хотя при этом обнаруживается и вполне объяснимое расширение диапазона варьирования значений изотопного коэффициента при переходе от сборных проб к индивидуальным кристаллам (рис. 2). Очевидно, что последнее отражает существование уже выше упомянутой изотопно-углеродной неоднородности самотканских микроалмазов. Изотопный состав углерода в бесцветных алмазных октаэдрах укладывается в весьма узкий интервал $\delta^{13}\text{C}$: $-3.9\text{‰} \dots -0.6\text{‰}$, что вполне отвечает кимберлитовым алмазам перидотитового парагенезиса. Кубы и кубоиды, напротив, отличаются гораздо более легким изотопным составом углерода, варьирующим в пределах $\delta^{13}\text{C}$: $-24.7\text{‰} \dots -5\text{‰}$. При этом корреляция между изотопией углерода и окраской

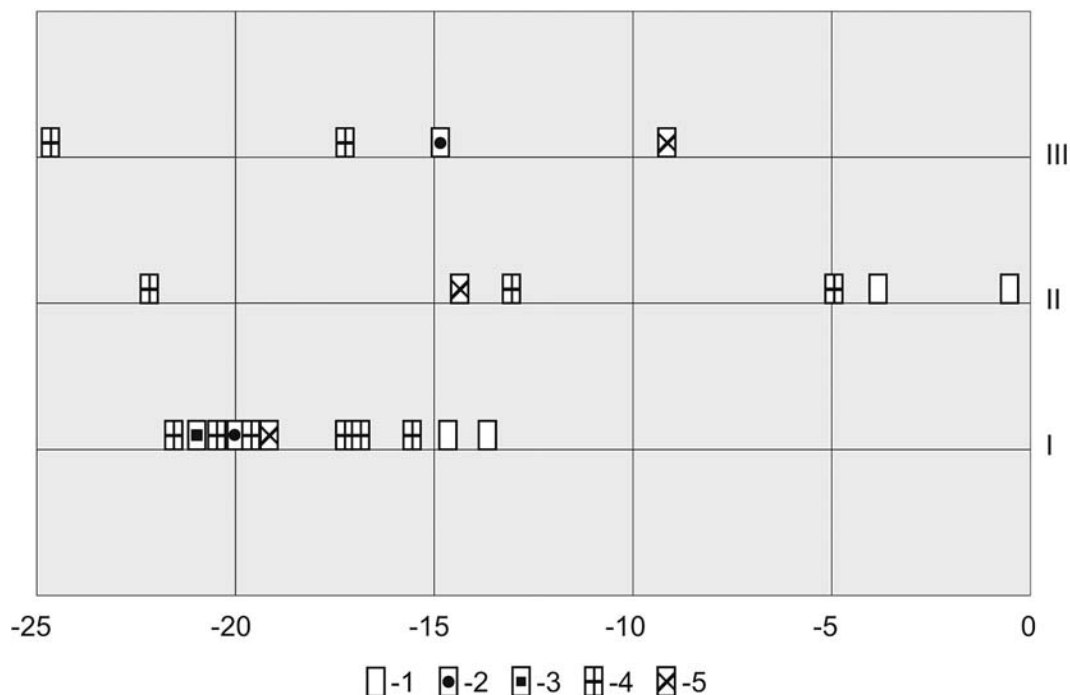


Рис. 2. Распределение самотканских микроалмазов по изотопному составу углерода.

I — определения на масс-спектрометре типа Varian — MAT-230 [1, 2, 4], II — определения на аналитическом комплексе Flash EA, соединенном с масс-спектрометром Delta V Advantage. Условные обозначения алмазов: 1 — октаэдры; 2 — переходные формы {111}–{110}; 3 — додекаэдриды; 4 — кубы; 5 — кубоиды

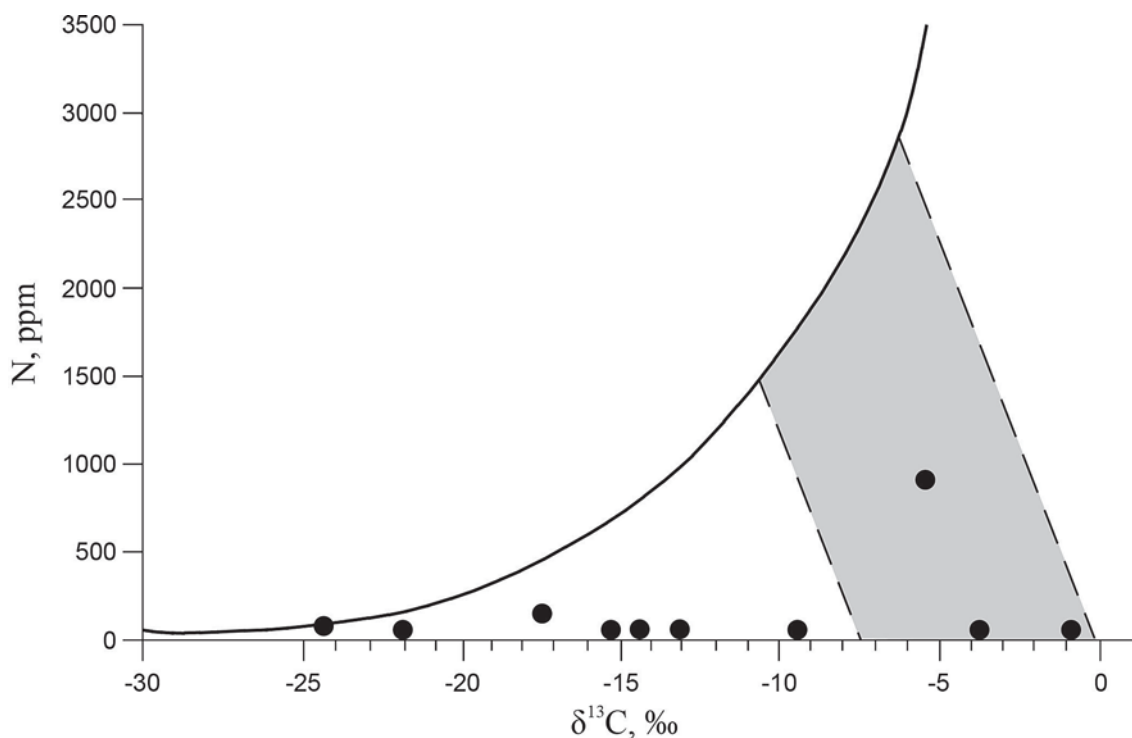


Рис. 3. Вариации изотопного состава углерода и содержания азота в индивидуальных самотканских микроалмазах. Заливкой показана область, включающая около 90 % данных, составляющих общемировую статистику для алмазов [5]

таких кристаллов не выявляется. Так, для желтых кубов значения $\delta^{13}\text{C}$ составили (‰) -5 и -24.7 , для фиолетовых кубов -9.2 и -14.4 , для зеленого куба -17.3 , а для бесцветного куба -22.2 . Отметим также, что большинство исследованных микроалмазов являются безазотными или малоазотными. Лишь в зеленом и желтых кубических кристаллах обнаруживается содержание азота в пределах 70×940 ppm (рис. 3).

Таким образом, для изученных самотканских микроалмазов установлен преимущественно изотопно-легкий углерод. Однако сделать какие либо определенные генетические выводы по этим весьма ограниченным данным пока не представляется возможным. Тем не менее, уже в настоящее время можно высказать общее соображение о том, что микроалмазы в Самотканской россыпи являются по источнику углерода гетерогенными, имея в какой-то своей части предположительно субдукционное происхождение.

Литература

1. Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Ивановская И. Н. Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины и других районов // Геохимия, 1978. № 3. С. 340—349.
2. Каминский Ф. В., Галимов Э. М., Ивановская И. Н. и др. Изотопный состав углерода мелких алмазов Украины // ДАН СССР, 1977. Т. 236. № 5. С. 1207—1208.
3. Квасница В. Н., Таран М. Н., Вирт Р. и др. Новые данные об украинских алмазах // Мінералогічний журнал, 2005. Т. 27. № 4. С. 47—58.
4. Кравцов А. И., Кропотова О. И., Бобров В. М. и др. Новые данные по изотопному составу углерода алмаза из мелкозернистых россыпей Русской платформы // Геохимия, 1980. № 1. С. 143—147.
5. Cartigny P., De Corte K., Shatsky V. S. et al. The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study // Chemical Geology, 2001. V. 176. P. 265—281.
6. Kvasnytsya V. M., Wirth R. Nanoinclusions in microdiamonds from Neogenic sands of the Ukraine (Samotkan placer): A TEM study // Lithos, 2009. V.113. P. 454—464.

Анатомия и онтогенез конкреций пирита из юрских отложений западной части Прикаспийской впадины

М. С. Ковальчук

Институт геологических наук НАН Украины, Киев; *kms1964@ukr.net*

Конкреции образуются на разных стадиях литогенеза, а также могут возникать или преобразовываться на стадиях метагенеза и метаморфизма. Интенсивно исследуются карбонатные, фосфоритовые и железомарганцевые конкреции. Значительная часть научных публикаций посвящена конкрециям как индикаторам стадийности литогенеза. Вместе с этим конкреции являются интересным объектом и для минералогических исследований. Особенно информативны в этом отношении пиритовые конкреции.

В нашем распоряжении находились пиритовые конкреции из разных по литологическому составу пород (песчаников, алевролито-песчаников с карбонатным цементом и известняков) юрского возраста западной части Прикаспийской впадины (бассейн р. Уил).

Конкреция из песчаников, размером 50×36 мм, имеет форму правильной сферы, которую почти по центру разделяет каемка, выступающая за пределы сферы на 7–11 мм (рис. 1 а). Конкреция сложена мелкозернистым агрегатом пирита. На поверхности конкреции отмечаются сферические выделения пирита до 6 мм. В нижней части отмечается ступенчатый рост

граней, обусловленный недостатком вещества.

Конкреция из алевролито-песчаников, размером 42×36 мм, характеризуется отчетливой анизотропией формы: выпуклая сверху и уплощенная снизу (рис. 1 б). Верхняя часть сложена мелкозернистым пиритом, нижняя — крупными кристаллами и друзами кристаллов пирита. На крупных кристаллах четко прослеживается гранный рост. Грани с характерной отчетливой скульптурой. Хорошо проявлен ступенчатый рост граней (рис. 2 б). От каждой генерирующей точки распространялся не один слой, а несколько, нарастающих друг на друга, таким образом, новые слои возникали, не ожидая завершения развития предыдущих. Высота ступенек колеблется от 0.01 до 2–3 мм. На отдельных кристаллах отмечены спирали роста, а также встреча двух слоев, распространявшихся из разных генерирующих точек (рис. 2 в). При взаимодействии слои соединялись в одно целое, образуя фигуру, которая имеет вид перевернутой елки. Наличие смещенных центров роста указывает на быстрый рост кристаллов пирита. Характерны также воронкообразные кристаллы, которые сформировались в результате преобладания скорости роста в вершинах кристалла над гранями,

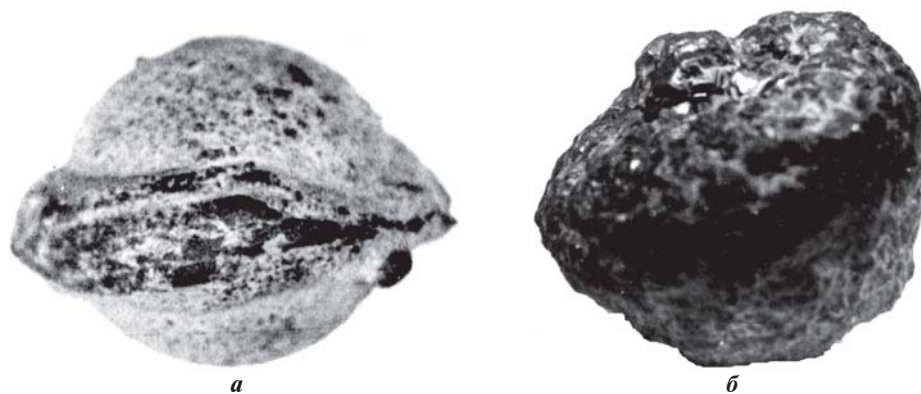


Рис. 1. Внешний вид конкреций пирита.

а — конкреция из песчаников; б — конкреция из алевролито-песчаников

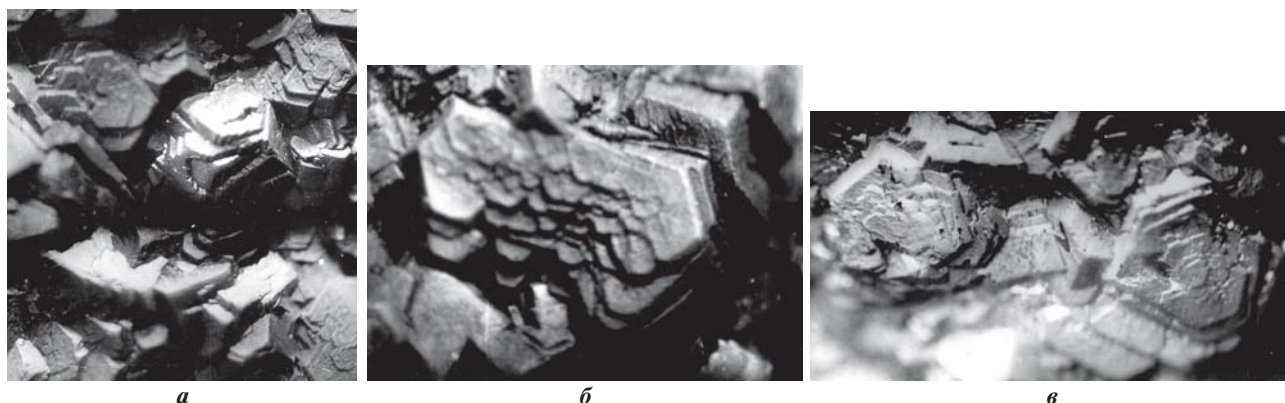


Рис. 2. Особенности микроморфологии поверхности конкреций.

а — разные формы роста и дислокации кристаллов пирита; б — ступенчатый рост граней; в — спиральный рост

что привело к возникновению ступенчатых глубоких впадин в центральных частях соответствующих граней. К концу роста произошло постепенное зарастание этого углубления с краев грани. На границе верхней и нижней частей находится каемка, выступающая на 3—4 мм. Каемка сложена мелкозернистым агрегатом пирита и образовалась на границе двух сред, в которых находилась конкреция.

Конкреция из известняков размером 32×34 мм, имеет форму почти правильной сферы и сложена мелкозернистым агрегатом пирита.

Внутреннее строение конкреций изучалось в аншлифах. В конкреции из песчаников отмечается замещение карбонатного цемента мелкозернистым пиритом, раскристаллизовавшемся в виде скелетных форм, которые постепенно заполнялись новообразовавшимися формами кристаллов пирита. В центральной части конкреции отмечается мелкозернистый пирит, размер зерен которого возрастает в направлении от центра к периферии конкреции. В цементе отмечаются окатанные и неокатанные зерна кварца, которые также замещаются пиритом (рис. 3 а, б). Замещение кварца пиритом происходило от центра к периферии конкреции. Пирит проникал в трещинки кварца, образуя прожилки и с увеличением объема, разрушал кварц, расчлняя его на обломки остроугольной формы (рис. 3 б). Конкреция разбита сеткой трещин, которые начинаются в центральной части и исчезают на периферии (рис. 3 в, г). Трещины указывают на процессы перекристаллизации сопровождавшиеся уменьшением объема, что вызвало появление радиально направленных напряжений и обусловило появление тре-

щин, радиально расходящихся от центра конкреции к периферии.

Травления аншлифа кислотой показало, что в центральной части конкреции четко наблюдается реберный рост кристаллов пирита, который в нижней части конкреции переходит в гранный.

В конкреции из алевролито-песчаников наблюдается такая же тенденция замещения кварца пиритом как и в конкреции из песчаников. Также наблюдается сетка трещин, но менее интенсивных, чем в первой конкреции. В карбонатном цементе конкреции кроме кварца отмечается рутил. На отдельных кристаллах пирита видна слабая зональность, образование которой связано с многочисленными центрами кристаллизации. Отмечаются скелетные формы кристаллов пирита. Пирит также начинает замещать кварц от центральной части конкреции к периферии. Установлены глобулы пирита.

Конкреция из известняков сложена целиком мелкозернистым пиритом, по которому развиваются дендриты марганца.

Конкреции образовались на верхнем обводненном слое осадка или даже на его поверхности из компонентов илового раствора путем дифференциации, концентрации и неравномерного осаждения вокруг системы центров осаждения.

В верхней части осадка образовались гелеподобные соединения аморфного сульфида железа. В результате рекристаллизации геля образовалась первая кристаллическая фаза — канзит. В процессе «старения» осадка метастабильный канзит превратился в макинавит (вторая кристаллическая фаза), который в дальнейшем перекристаллизовался в мельниковит

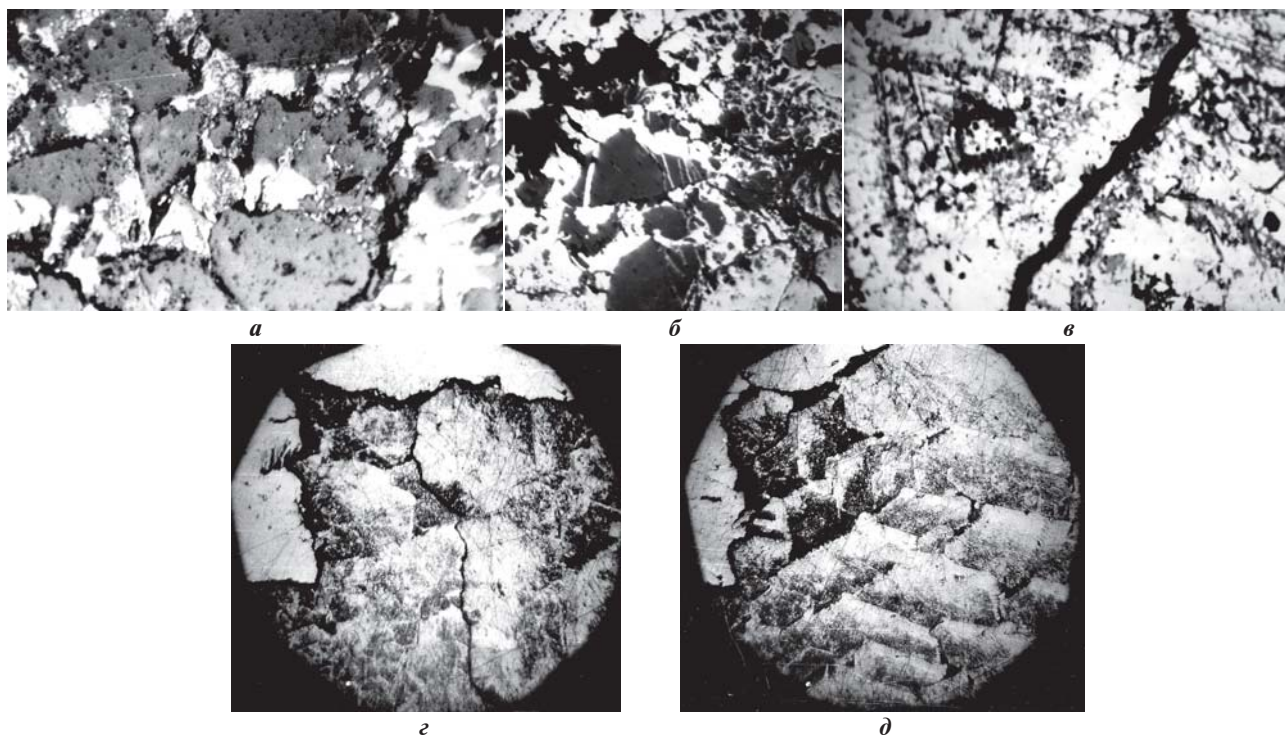


Рис. 3. Особенности внутреннего строения конкреций.

а, б — характер замещения кварца (темный) пиритом (светлый); в — сильно растворенная поверхность с дендритными и треугольными формами; г, д — внутреннее строение пиритовых конкреций после травления кислотой

(третья кристаллическая фаза), а тот в свою очередь — в пирит (единая стабильная фаза). Все преобразования происходили в направлении увеличения сернистости соединений $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{FeS}_2$. Постепенное преобразование аморфного моносulfида железа в полнокристаллический агрегат пирита сопровождалось определенной перестройкой кристаллической структуры. Разнообразие морфологии кристаллов пирита указывает на неравновесную среду минералообразования. Перекристаллизация, которая сопровождалась уменьшением объема, обусловила возникновение радиально-направленных напряжений, приведших к возникновению трещин. Конкреция из песчаников развивалась в изотропной среде. Приток вещества к зародышам был равномерный, следствием чего является правильная ее форма. Конкреция из известняков находилась в сходных условиях. Конкреция из алевролитов-песчаников находилась в анизотропной среде. В верхней части конкреции приток вещества был лучше, чем в нижней. Уменьшение притока вещества привело к переходу скелетного роста кристаллов пирита к гранному, а

уменьшение концентрации порового раствора со временем привело к образованию концентрической зональности в конкреции.

Кайма возникла после образования шарообразной формы конкреции на контакте разных по проницаемости пород и представляет собой вторую генерацию пирита.

Литература

1. Зарицкий П. В. О причинах уплощенной формы конкреций // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188, № 2. С. 427—430.
2. Зарицкий П. В. О глубине формирования конкреций под поверхностью осадка // Литология и полезн. ископаемые. 1971. № 2. С. 139—145.
3. Зарицкий П. В., Македонов А. В. Конкрецииобразование и стадийность литогенеза // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1977. № 7. С. 586—589.
4. Павлишин В. И., Юшкин Н. П., Попов В. А. Онтогенетический метод в минералогии: Киев: Наук. думка, 1988. С. 3—26.
5. Хайретдинов И. А. Основы электрогеохимии литогенеза и гидротермального процесса. М.: Наука, 1982. 264 с.

Карбонатная минерализация в отложениях казанского яруса Кукарского поднятия как признак проявления гидротермальной палеосистемы Вятского мегавала

Э. А. Королев¹, Л. В. Леонова², А. А. Галеев¹

¹Институт геологии и нефтегазовых технологий, КФУ, Казань; *Edik.Korolev@ksu.ru*

²ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; *lvleonova@yandex.ru*

Периоды активизаций крупных тектонических структур неразрывно связаны с усилением плотности теплового потока, идущим от мантии Земли [1]. При этом разогреву подвергаются не только породы, но и находящиеся в них подземные воды, что создает предпосылки для образования локальных геотермальных систем. При определенных условиях, способствующих разгерметизации флюидоупоров, нагретые подземные воды по системам трещин прорываются в верхние горизонты земли вплоть до поверхности. В процессе инфильтрации растворы, имеющие по сути свойства гидротерм, активно взаимодействуют с вмещающими породами, участвуя в перераспределении минерального вещества. Результатом этого является образование аутигенной минерализации, трассирующей пути миграции термальных вод. Наиболее интенсивно вторичная минерализация проявляется в зонах разгрузки, где резко меняются термобарические характеристики минерализованных растворов. Поэтому здесь на относительно небольшом участке можно наблюдать пространственную смену различных минеральных ассоциаций и морфогенетических агрегатов, отражающую эволюцию развития восходящих флюидных потоков. Таким образом, подобные аутигенные образования являются своего рода маркерами, позволяющими установить области существования палеотермальных систем.

Исследованиями последних лет следы былых областей фильтрации геофлюидных систем установлены в карбонатных отложениях казанского яруса верхнепермской системы, слагающих купольную часть Кукарского поднятия. В тектоническом отношении данная структура представляет собой самую высокую часть Вятских увалов, осложняющих Казанско-Кировский прогиб. Следы палеотермальных растворов наиболее полно представлены в разрезах Кремешковского карьера, расположенного в 20 км к юго-востоку от г. Советска. Здесь в стенках карьера вскрыты карбонатные отложения мелководно-морской шельфовой зоны, представленные различными структурными разностями органогенно-детритовых известняков, чередующихся с биогермными образованиями. Последние на отдельных участках образуют типичные рифогенные постройки, сложенные остатками мшанок, брахиопод и морских лилий.

Карбонатные породы секутся многочисленными тектоническими трещинами, которые образуют две хорошо выраженные системы северо-западного и северо-восточного простирания. Кроме них отмечаются также разрывные нарушения субширотного и субмеридионального направления. Падение тре-

щин вертикальное, либо крутопадающее под углом 70—80°, раскрытость варьирует от 1.0 до 50.0 см. Большая часть из них не несет следов вторичной минерализации, лишь одна система трещин с общим азимутом $A_{пр.} = 150^\circ$ характеризуется весьма интенсивным проявлением процессов карбонатизации, сформировавших жильные новообразования.

Особенности взаимоотношения трещинно-жильных тел с вмещающей породой показывают, что их формирование связано с последовательным заполнением полостей трещин аутигенным кальцитом с примесью окислов-гидроокислов железа. В пределах карьера прослеживается пространственное изменение как мощности карбонатных жил, так и облика слагающих их минеральных агрегатов. Центральное положение в системе телетермальных образований занимают наиболее мощные (1.5—2.5 м) геологические тела прожилково-линзовидной формы. По мере удаления от них размеры карбонатных жил постепенно уменьшаются вплоть до полного исчезновения. Все тела имеют общую пространственную ориентировку, которую задают однонаправленные трещины. Поле развития карбонатной минерализации в плане имеет форму, приближенную к эллипсоиду.

В пределах поля жилы характеризуются различным структурно-минералогическим выполнением. Наиболее крупные жильные тела сложены плотно соприкасающимися, молочно-белыми кристаллами, имеющими шестоватый, длиннопризматический облик, больше характерный для арагонита, чем для кальцита. По оси удлинения [001] их размер варьирует от 3.0 до 25.0 см при диаметре сечения 0.5—1.5 см. Все кристаллы группируются в закономерные и не закономерные агрегатные сростки, которые в объеме доходят до 30.0 см³. В пределах жил кристаллы и агрегаты ориентированы субперпендикулярно стенкам трещин. По мере приближения к центральной части жилы они постепенно искривляются, образуя сноповидные агрегаты. Иногда можно наблюдать, как на поверхности обломанных агрегатов под углом 40—60° нарастают новые, в которых кристаллы ориентированы своими вершинами вдоль трещины, по направлению движения растворов.

Визуально можно выделить несколько генераций агрегатов, нарастающих друг на друга. Каждая новая генерация начинается мелкими призматическими кристалликами, которые постепенно переходят в более крупные шестоватые образования. В ряде случаев прослеживается переход от друзового роста к щетке. Подобная закономерность развития карбонатных новообразований, очевидно, обусловлена

циклическостью поступления минерализованных растворов в полость трещины. Каждая новая порция растворов приводила к массовой кристаллизации относительно мелких кристаллов. Затем по мере снижения концентрации ионов, либо по мере остывания раствора, из него начинали выделяться более крупные индивиды. Таким образом, характер изменения размеров и морфологии минеральных новообразований отражает временную динамику развития геотермальной флюидной системы.

Рентгенографический анализ образцов, отобранных из жильных тел, показал лишь наличие диагностических линий кальцита и пирита, арагонитовых рефлексов как таковых не наблюдалось. Хотя своеобразная морфология кристаллов позволяет предполагать, что в данном случае имеет место псевдоморфное замещение арагонита кальцитом. Все кристаллы характеризуются весьма высокой степенью структурного совершенства (средние размеры областей когерентного рассеяния кристаллов по $d_{104} = 540 \text{ \AA}$; $d_{006} = 505 \text{ \AA}$; $d_{300} = 345 \text{ \AA}$). Наиболее высокая степень кристалличности у кальцита наблюдается по направлению оси L_3 , что может быть обусловлено ее преемственностью с L_3 арагонита, и по ромбоэдру, который в силу кристаллохимических особенностей кальцита является наиболее развитой гранью.

Особенности развития кристаллов обычно проявляются в дефектности их кристаллической решетки, которая отражает условия среды кристаллизации. Исходя из этого, были проведены ЭПР исследования кальцитовых параморфоз на предмет наличия в них структурных нарушений — радиационных центров, ионных примесей и органических радикалов в диапазоне развертки магнитного поля 2850—3750 Гс. Анализ полученных спектров показал, что кальцитовые кристаллы характеризуются практически полным отсутствием дефектов в своей кристаллической структуре. Если электронно-дырочные центры и органические радикалы могут и не встречаться в структурной матрице кальцита, то примесные ионы Mn^{2+} практически всегда присутствуют, сохраняясь даже при наложенных процессах перекристаллизации. Кристаллы арагонита, напротив, в силу своих кристаллохимических особенностей, как правило, не содержат ионов Mn^{2+} . Поэтому замещающий их вторичный кальцит будет отличаться от первичных (седиментационных, гидротермальных и др.) отсутствием марганцевых изоморфных включений. Таким образом, можно предположить, что отсутствие спектров ЭПР примесных ионов марганца в решетке кальцита является типоморфным признаком его параморфозы по арагониту.

Вокруг крупных кальцитовых жил группируются менее мощные прожилки (5.0—40.0 см) протяженностью в несколько десятков метров. В одних случаях развитию прожилковых тел предшествовало выщелачивание карбонатных пород, в других — они развивались по уже существующим полостям раскрытых трещин. В зависимости от характера внедре-

ния минерализованных растворов образовывались те или иные структурные формы кальцитовых агрегатов, выполняющих жилы.

При внедрении в относительно плотные породы по ослабленным зонам с высокой плотностью микротрещин шло выщелачивание и переотложение карбонатного вещества. Если процессы протекали относительно синхронно по времени, то образовывались плотные зернистые агрегаты аутигенного кальцита с прожилковыми реликтами исходной породы, если процесс выщелачивания предшествовал отложению кальцита, то формировались разнообразные по морфологии натечные агрегаты. При внедрении глубинных растворов в полости трещин формировались жилы, выполненные более разнообразными по морфологии кальцитовыми агрегатами. Морфометрический анализ новообразований позволяет в какой-то степени оценить относительную степень минерализации флюидов и особенности их фильтрации по трещинным каналам.

В случае относительно высокой скорости фильтрации растворов и степени их пересыщения по кальциту на стенках тектонических трещин отлагался мраморный оникс. В пристеночной области рассматриваемые агрегаты отличаются однородной молочно-белой окраской и неясно выраженной горизонтально полосчатой текстурой, зачастую обусловленной вариациями оттенков белого цвета. По мере удаления от стенок в текстурном рисунке начинают появляться красноватые слойки, за счет присутствия тонкодисперсных примесей окислов-гидроокислов железа. Ближе к центральной части трещинной полости ониксы характеризуются уже чередованием одинаковых по мощности (1—1.5 мм) слойков белого и красного цвета. В некоторых жилах мраморного оникса имеются незалеченные полости (занорыши), на стенках которых нарастают шестоватые кристаллы кальцита.

При относительно небольших скоростях фильтрации и степени пересыщения раствора по отношению к кальциту на стенках трещин образовывались корочки, состоящие из плотно сросшихся сфероидальных агрегатов. Постепенно послойно нарастая друг на друга, они частично или полностью заполняли полости трещин. Кальцитовые кристаллы в сферолитах и сами агрегаты характеризуются однонаправленной ориентировкой. Их рост осуществлялся от стенок трещин в сторону полости, контролируясь фактором геометрического отбора.

Таким образом, интенсивная кальцитизация, приуроченная к однонаправленной системе трещин, пространственная вариация мощностей карбонатных жильных тел и морфологического облика агрегатов, в совокупности являются своего рода признаками ранее существовавшей гидротермальной палеосистемы.

Литература

1. Поляк Б. Г. Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры. М.: Наука, 1988. 192 с.

Медицинская минералогия: опыт минералого-геммологической классификации

Р. И. Костов

Горно-геологический университет «Св. Иван Рильский», София, Болгария; *rikostov@yahoo.com*

Минералогическая минералогия [1—6] как интердисциплинарное направление в системе медицинской геологии (геомедицины; экологической геологии) [7] занимает важное место на стыке геолого-минералогических и медико-биологических наук. В последних 20 лет нарастает ее значение в международном плане и она является одним из наиболее перспективных направлений. Долгое время медицинскую минералогия в одностороннем порядке связывали только с биогеохимией и биоминералогией или с минералогией окружающей среды. На самом деле, охват этой науки гораздо шире — он простирается от роли минералов на этапе возникновения жизни и дальнейшей эволюции живого вещества до явлений геофагии (литофагии) [8] и психовоздействий (внушение, плацебо-эффект; эстетическое восприятие; цветотерапия) минералов.

Античные трактаты о камнях (минералах) и средневековые лапидарии (Европа и Азия) являются кроме энциклопичных справочников еще и терапевтическими руководствами («лапидарская медицина» по С. G. Loomis) [9—10]. Иногда минералы входили в состав приготовляемых им лекарств наравне с ингредиентами растительного и животного происхождения. Народная (традиционная) медицина в прошлом и в настоящем тоже использует различные методы позитивного воздействия минералов на здоровье человека. В негативном плане (например, яды), это минералы, оказывающие влияние на процессы, органы и заболевания и даже на уничтожение индивида. В китайской (геомантия; система Инь-Ян) и индийской (Аюрведа; чакральная система) врачебной традиции широко использовались различные природные минералы для повышения жизненной силы и лечения заболеваний.

Особое место в верованиях и религиях племен и народов занимает культ гор [11] и соответственно культ камня в качестве литоидола или литототема [12]. Мегалитические сооружения по всем континентам исследуются и в этом контексте. Интересным является установление связи между дольменами и другими мегалитами с кварцем и кварцсодержащими породами [13]. Окаменелости тоже использовались для профилактики и лечения разных заболеваний [14].

Построена классификация [15] объектов медицинской минералогии на уровне иерархической структуры: 1 — горная порода (минеральный агрегат; литотерапия); 2 — минерал (минеральный вид, разновидность; минералотерапия); 3 — кристалл (морфология; кристаллотерапия); 4 — гемма (знаковая система; геммотерапия). Классификация дала более целостно связную и более научно обоснованную картину использования природных материалов человеком в системе элемент (геохимия) — минерал

(минералогия) — агрегат (петрография), в рамках конкретного геологического и космического пространства и времени.

1. Литотерапия — в основном это магматические и метаморфические породы (с английского языка *stone therapy* — стоунтерапия, в широком смысле этого слова); осадочные породы (глины, лечение песком и грязями; глинолечение, псаммотерапия) и окаменелости; метеориты; природные стекла. Например, шунгит и шунгитотерапия и т.д.

2. Минералотерапия — здесь следует систематика по классам минералов, например: самородные элементы и интерметаллиды (медь, золото, серебро, ртуть и другие металлы и природные сплавы — металлотерапия); сульфиды и родные соединения; оксиды — например, ллд (криотерапия), магнетит (магнитотерапия), уранинит (радиоактивность); галогениды — галит, силвин (галотерапия, силвинотерапия; спелеотерапия или терапия в камерах); силикаты — кварц (халцедон — карнеолотерапия), цеолиты (с разнообразными применениями в биологии и медицине), каолинит, тальк; бораты; фосфаты и родные соединения — апатит; сульфаты; карбонаты — кальцит, арагонит; нитраты; органические минералы. Представители разных культур верили, что в основном драгоценные минералы и другие геммологические материалы обладают терапевтическими и лечебными свойствами. Здесь можно рассмотреть и биоминералотерапию (биогеоммологические материалы — жемчуг, коралл, перламутр, раковины, слоновая кость, янтарь, гагат).

3. Кристаллотерапия — классическая кристаллография с реальными формами минералов или с имитациями; правильные пентагондодекаэдры и икосаэдры; другие «новые» формы.

4. Геммотерапия (в узком смысле этого слова, это произведение глиптики — инталия и камей; в широком смысле — любое произведение ювелирного искусства, инкрустации, мозаики (например, хрустальные шары и другие сложные и экзотические формы прикладного камнерезного искусства).

Конечно, надо еще иметь в виду и комплексное применение указанных уровней терапии. Воздействие объектов медицинской минералогии осуществляется в твердом, пастовидном (в измельченном состоянии), жидком (в растворе, «эликсиры») и воздушном (ингаляционная терапия) виде. Воздействие может быть реальным или воображаемым.

Литература

1. Fühner H. G. Lithotherapie. Historische Studien über die medizinische Verwendung der Edelsteine. Berlin: Verlag von S. Calvary & Co., 1902. 150 S.

2. Медицинская минералогия // Ред. Н. П. Юшкин. Сыктывкар: УрО АН СССР, 1991. 46 с.
3. Паничев А. М., Гульков А. Н. Природные минералы и причинная медицина будущего. Владивосток: Изд. ДВГТУ, 1991. 210 с.
4. Юшкин Н. П., Павлишин В. И. Минералогические проблемы экологии // Минерал. журнал. 1991. Т. 13, № 2. С. 3645.
5. Юшкин Н. П. Минеральные факторы здоровья человека: концепция медицинской минералогии // Зап. Всеросс. минерал. общ. 2004. Т. 133, № 4. С. 92—107.
6. Medical Mineralogy and Geochemistry (Eds. Sahai N., Schonen M. A.). Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Chantilly, Virginia: Geochemical Society, Mineralogical Society of America, 2006. Vol. 64, xi, 332 p.
7. Selinus O. Medical geology: an opportunity for the future // Ambio. 2007. Vol. 36, № 1. P. 114—116.
8. Laufer B. Geophagy // Field Museum of Natural History, Anthropological Series. 1930. Vol. 18, № 2. P. 99—198.
9. Kunz G. F. The Curious Lore of Precious Stones. New York: Dover, 1971. 406 p.
10. Harris N. E. The Idea of Lapidary Medicine: Its Circulation and Practical Applications in Medieval and Early Modern England, 1000—1750. PhD Thesis, New Brunswick, New Jersey: 2009. 261 p.
11. Токарев С. А. О культе гор и его место в истории религии // Советская этнография. 1982. №3, С. 107—113.
12. Костов Р. И. Митологична гемология. София: Наука и изкуство, 1993. 213 с.
13. Kostov R. I. Geological and mineralogical background of the megalithic and rock-cut sites in Bulgaria and some other European countries // In: Geoarchaeology and Archaeomineralogy (Eds. Kostov R. I., Gaydarska B., Gurova M.). Proceedings of the International Conference, Sofia 29—30 October 2008. Sofia, Publishing House «St. Ivan Rilski», 2008. P. 163—168.
14. Duffin C. J. Fossils as drugs: pharmaceutical palaeontology // Ferrantia, Travaux scientifiques du Musée national d'histoire naturelle Luxembourg. 2008. № 54, 83 p.
15. Костов Р. И. Медицинска минералогия. Лечебни минерали и кристалотерапия: история и систематика. София: ИК «Св. Иван Рилски», 2012. 254 с.

Введение в «новейшую» геологию россыпей

А. А. Котов¹, В. А. Петровский², А. Е. Сухарев²

¹МАМР, Москва

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; petrovsky@geo.komisc.ru

Старшее поколение геологов оказалось не только современником развала СССР и последующих экономических кризисов, которые ещё далеки от завершения, возврата от советского социалистического строя к «капитализму», а также свидетелем превращения некогда великого золотодобывающего Государства во второстепенное (двухкратное снижение ежегодной добычи, вместо первого-второго — пято-седьмое место в ряду мировых производителей металла, рост иностранного капитала в некогда закрытой отрасли), превращение из продавца золота, (пусть самого дешевого, в покупателя самого дорого металла). Но по нашему мнению, нет оправданий для апокалипсических предсказаний в отношении будущей добычи [1] и минерально-сырьевой базы (МСБ).

Информация, представляемая вниманию участников совещания касается трех важных из множества тем геологии россыпей: определения «классической» и «новейшей» геологии россыпей (1), классификационному значению «размерности» (2), новейшим геотехнологиям (3). Изложенное может послужить как самостоятельным материалом — введением в геологию россыпей, либо как предварительные информативы территориальных обзоров (новых масштабных источников благородного металла).

1) Классические основы учения о россыпях посвящены традиционным гранулометрическим классам полезных компонентов (> 0.075 мм), а «новейшая» геология россыпей — микро- наноминерализации ($75\text{—}0.1$ нм) в песках, рудах и первично-осадочных породах [2].

В классической геологии россыпей — геологии с гравитационным металлом (минералом) работает «правило Шилов» о «россыпеобразующих формациях» коренных источников, создающих россыпи [3] и до сих пор работают древнейшие геотехнологии —

промывка на наклонной плоскости — в лотках, ковшах, колодах, шлюзах, столах, либо иных концентраторах (гидроциклонах, центрифугах, сепараторах) при центробежных способах гравитационного обогащения, а также отсадке, флотации, тяжелосредней сепарации. В «новейшей» геологии россыпей продукты разрушения углеродистых черных сланцев, кварц-сульфидных и сульфидных руд являются россыпеобразующими, но «пески» обрабатываются микрофильтрацией, ультрафугированием, химически, с использованием коагулянтов, водных коллоидных растворов. Геометризация по мощности, бортам и флангам производится по сумме гравитационного металла и микро- нанозолота. Подсчет запасов — с учетом подходящей математической модели россыпи.

2) Главный классификационный признак — размерность* полезного компонента сохраняется для «классической» и «новейшей» геологии россыпей, гранулометрический спектр служит характеристикой, определяющей выбор подходящей геотехнологической схемы опробования и переработки известных россыпей. В эпоху «интервенции» в минералогию микро- наномира, размерность ультрадисперсных тяжелых промышленных минералов песков и руд стала почти основной характеристикой, определяющей физические, химические и технологические их свойства, необходимость переоценки ресурсов и запасов, новейшие геотехнологические схемы и соответствующие аппаратные комплексы лабораторного изучения, пробоотбора и отработки объектов.

В фундаментальной работе Н. В. Петровской [4] изложена классификация макро- и микрозолота, а словесные образы дополняются метрическими характеристиками (рис. 1—3), которая послужила основой для всех последующих классификаций



Рис. 1. Гранулометрическая шкала золота

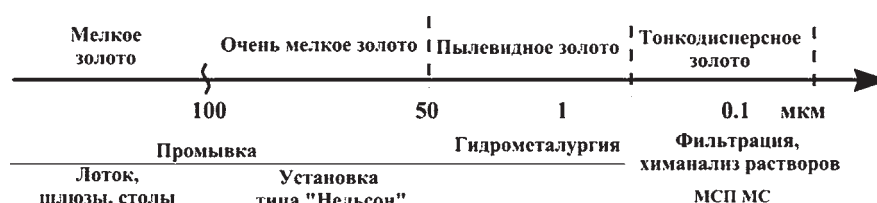


Рис. 2. Пробы микро- и нанозолота

* Фактор размерности (температура плавления вещества), описан Д. Д. Томпсоном в Лондонском издании книги [7] в 1878 г., т. е. задолго до того, как появились сегодняшние «первооткрыватели» данного явления.

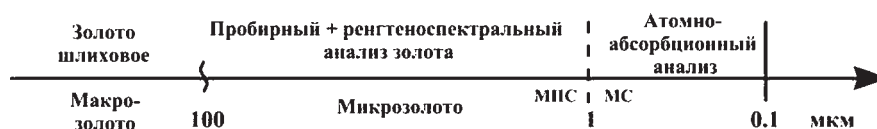


Рис. 3. Аналитика микро- нанозолота

(ЦНИГРИ, Н. А. Шило, В. А. Нарсеев и др. [5]). Данная деятельность была продолжена учениками (М. И. Новгорода), учениками учеников (Л. А. Николаева, Н. С. Яблокова и др.) [6], региональными исследователями (И. В. Швецова, Н. В. Повонская, М. М. Асеева, В. А. Кудрявцева и др.). Минералоги заметили, что значительная часть (> 50 %) самородного металла представлена в ограниченном интервале крупности. Этот факт, к сожалению, остался без должного внимания у отечественных золотопромышленников, что способствовало отставанию советской, а впоследствии российской добывающей отрасли, а также негативным результатам поиска месторождений типа Витватерсранда.

Н. В. Петровская одна из первых обратила внимание на вездесущность и масштабность вклада микроскопического, «невидимого» металла*: «Частицы тонкодисперсного золота распределены значительно более широко, чем видимое золото. Они присутствуют во всех рудных месторождениях, не только золотых, но и многих других, где видимое золото не встречено...». По представлению М. И. Новгорода: «Можно утверждать, что главная масса золота в земной коре относится к категории тонкодисперсного». Не ограничившись этой декларацией, она доработала имеющуюся классификацию до её современного вида [8].

3) *Микрозолото*. Принципиальная схема знаменитой геотехнологии «уголь в пульпе» представлена на рис. 4. В описании В. Г. Лешкова [9], выдающегося советского золотоготехнолога, процесс извлечения металла из техногенных россыпей (хвостов (золотоизвлекательной фабрики — ЗИФ (эфелей), содержащегося в концентрации всего 0.7 г/т представляется следующим образом: «Сорбционное выщелачивание объединенных сливов и предварительно процианированных пульп, проводят в пачуках (закрытых емкостях) активированным пальмовым углем». Десорбцию золота с угля осуществляют в колоннах щелочным раствором цианистого натрия, после чего уголь подвергают термической реактивации и возвращают в процесс сорбции. Металл из сорбционного раствора осаждают в процессе электролиза на катод, его осадок промывают кислотой и плавят на слитки. В качестве электролизеров используются ванны с катодом из нержавеющей проволоки, получившей название «стальной ваты».

Нанозолото россыпей можно определять, используя, например, методику патента Олейниковой-Пановой [10].



Рис. 4. «Рудная схема» обработки россыпей

На основе суммы концентраций нанодисперсий вплоть до кларковых и нижекларковых концентраций [11], с данными гравитации, формируются блоки с балансовым запасом.

Таким образом, требуется новый взгляд на мир природного золота, на перспективы изучения и использования его в качестве неотехнологического металла и как «неисчерпаемого» валютного средства.

Потребуется (и это всё реально):

— возврат лидерства в этой стратегической отрасли путем перехода на добычу микро- нанозолота, возобновлением золотодобычи в ранее покинутых провинциях, районах, объектах;

— востребование современного старательства типа «тумановского», решающего многие социально-экономические проблемы, такие как безработи-

* 0.075 мм — толщина человеческого волоса — разделяет «видимое» и «невидимое» золото и классы, обогащаемые на грани гравитационного извлечения.

ца, увеличение золотодобычи с правильным, чисто «российским» соотношением песка/руда;

— ликвидация упаднических публикаций, выступлений, разговоров о МСБ золота и перспективах добычи;

— сокращение чиновничества «от золота» (и бумажной возни вокруг золота);

— возрождение «золото стандарта», почти забытого в банковском лексиконе;

— вовлечение молодежи в престижное профессиональное дело с их жадой участия в крупных проектах, с их романтикой, новой культурой.

Добывающую золото отрасль («сырьевую») необходимо причислить к участникам нанотехнологической революции со всеми научно-организационными мероприятиями: выставки, совещания, публикации и др.

Литература

1. Беневольский Б. И. Золото России. М.: Геоинформарк, 1995. 2002. 464 с.

2. Билибин Ю. А. Основы геологии россыпей, М. ГОНТИ. 1938. 503 с.

3. Шило Н. А. Учения о россыпях. Изд. 2-е. Владивосток: Дальнаука, 2002. 576 с. (1-е: М., 1981, 383 с. Основы учения о россыпях).

4. Петровская Н. В. Самородное золото. «Наука», 1973. 218 с.

5. Нарсеев В. А. Очерки современной геохимии золота. М. 2000 г. 32 с.

6. Николаева Л. А., Гаврилов А. М. и др. Типоморфизм самородного золота. М.: ЦНИГРИ, 2003. 70 с.

7. Thompson J. J. Application dynamics to Physics chemistry. London, 1878.

8. Новгородова М. И. Нанокристаллы самородного Au и их сращения. Новые данные о минералах. 2004. Вып. 39. С. 83—93.

9. Лешков В. Г. Старательская и государственная добыча золота в России. М., 2009.

10. Олейникова Г. А., Панова Е. Г. Патент РФ №2371764 от 20.11.09 г.

11. Олейникова Г. А., Панова Е. Г. Нанотехнологический способ определения золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки // Минералогическая интервенция в микронаномир. Сыктывкар: ИГ КомиНЦ УрО РАН, 2009.

Использование природного сырья для получения пористой керамики

Е. Ф. Кривошапкина¹, П. В. Кривошапкин^{1,2}, Б. Н. Дудкин¹, В. С. Пахинов²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *chemicalfox@mail.ru*

²Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

В современных технологиях роль пористых проницаемых материалов как фильтрующих элементов для разделения компонентов различных систем, в том числе и микропористых керамических материалов, в качестве селективных мембран, неуклонно возрастает. Мембраны, сорбенты и катализаторы являются наукоемкой продукцией, без которой невозможно прорывное развитие базовых, высоко технологичных секторов экономики и эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии. Материалом для получения мембран могут быть металлы, керамика и полимерные материалы. В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны на основе целлюлозы и ее эфиров, полиамидов, полисульфонов, полиолефинов и большинства других известных полимеров [1]. Основным недостатком полимерных мембран является узкий температурный интервал их использования.

Высокие температуры способны выдержать керамические мембраны, которые обычно получают компактированием монофракционных порошков или золь-гель способом [2].

В отличие от полимерных мембран керамические мембраны имеют два слоя, то есть асимметричное или композиционное строение. Мембранный слой закрепляют на пористом проницаемом керамическом носителе, размер пор может варьироваться от 1 до 100 мкм. Существенным недостатком керамических мембран, прежде всего, является трудность получения узкого распределения пор по размерам и вероятность изменения данного распределения при высоких температурах в процессе эксплуатации мембраны. Определенную трудность представляет получение мембранного слоя с бездефектной, однородно пористой структурой.

Основными критериями при получении керамических микропористых подложек является их технические характеристики (пористость, прочность, проницаемость, химическая стойкость) и экономические параметры. Использование минеральных ресурсов для получения керамики позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на ее основе.

В работе представлены результаты изучения открытой пористости, водопоглощения и производительности по дистиллированной воде для керамических микропористых подложек на основе кордиерита, полученного с использованием минерального сырья Республики Коми.

Керамические материалы на основе кордиерита используются в металлургии, машиностроении и химической промышленности в качестве огнеупоров, фильтров и носителей катализаторов. Кордиерит обладает чрезвычайно низкой константой электрической проницаемости, небольшим коэффициентом теплового расширения (СТЕ), высокой химической устойчивостью и превосходными изоляционными свойствами [3].

Более рентабельным является синтез кордиерита из природного минерального сырья, позволяющий снизить стоимость, что делает кордиеритовую керамику более доступной. Известен способ получения кордиеритовой керамики [4], в котором используются минералы: тальк; каолинит и глинозем.

Оптимизация состава исходной шихты позволяет улучшить фазовый состав и пористость спеченного материала, что очень важно для получения фильтрующих подложек. Использование природного сырья без дополнительной очистки позволяет сделать кордиеритовые изделия более дешевыми и доступными.

В работе в качестве исходных материалов использованы маложелезистые бокситы Верхне-Шугорского месторождения, каолиниты Пузлинского месторождения Республики Коми. Свойства полученной керамики по значениям открытой пористости и производительности по дистиллированной воде позволяют рекомендовать ее к использованию в качестве носителей катализаторов; подложек для получения микро-, ультра- и нанофильтрационных разделительных мембран с селективными слоями из волокон и частиц оксидов металлов, в частности, оксида алюминия.

Литература

1. Шапошник В. А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 9. С. 27—32.
2. Медведкова Н. Г., Назаров В. В. Золь-гель процесс получения селективных слоев керамических ультрафильтрационных мембран на основе диоксида титана // Стекло и керамика. 1996. № 4. С. 20—22.
3. Johar Banjuraizah, Hasmaliza Mohamad and Zainal Arifin Ahmadw. Densification and Crystallization of Nonstoichiometric Cordierite Glass with Excess MgO Synthesized from Kaolin and Talc // Journal of American Ceramic Society. 2011. № 94. P. 687—694.
4. Анциферов В. Н., Марченко Г. Д., Порозова С. Е. Патент RU № 5029277 на полезную модель «Состав для изготовления кордиеритовой керамики». Патентообладатель: Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии, г. Пермь.

Рефлектометрические исследования поверхности монокристаллического кремния и напылённой на неё угольной плёнки

А. А. Кряжев

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

Используя двухосевой рефлектометр [1] можно не только оценить качество поверхности, но и определить толщину, плотность и шероховатость нанесённой на неё плёнки из различных материалов. В данной работе исследуется пластина монокристаллического кремния и эта же пластина Si, но с напылённой на неё угольной плёнкой. Образец с плёнкой С был получен путем испарения лазером высокоуглеродистой мишени, установленной напротив пластины Si.

Съёмка образца осуществлялась в интервале углов от 0 до ~ 30 угл. мин. с шагом 4 угл. сек. Коэффициент отражения R на экспериментальных интегральных кривых нормирован относительно начальной интенсивности I_0 . Полученные результаты представлены на рис. 1.

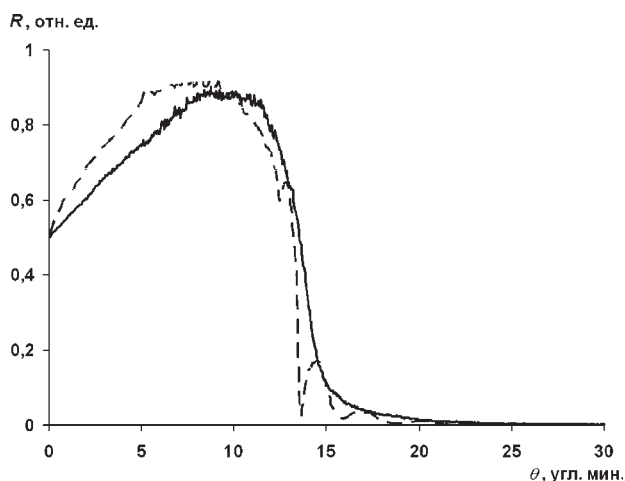


Рис. 1. Экспериментальные интегральные кривые для поверхности пластины Si до и после напыления плёнки С. — до напыления С, — — — после напыления С

Как видно из рис. 1, наличие на поверхности плёнки вызывает появление осцилляций и смещение критического угла.

Для определения шероховатости приповерхностной области, толщины и плотности плёнки данных образцов необходимо добиться совпадения теоретических и экспериментальных кривых [2]. Полученные результаты показаны на рис. 2, 3 для пластины Si без плёнки С и с плёнкой соответственно.

Совпадение теории и эксперимента получается при значении среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности кремния $\sigma_{Si} = (12 \pm 3) \text{ \AA}$. Действительная и мнимая части поляризуемости равны $\chi_{Re-Si} = -0.15 \cdot 10^{-4}$ и $\chi_{Im-Si} = 0.35 \cdot 10^{-6}$ соответственно, что соответствует плотности $\rho_{Si} = 2.33 \text{ г/см}^3$. Для угольной пленки совпадение теории и эксперимента получается при ее толщине $d_C = (700 \pm 10) \text{ \AA}$. Значение среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности плёнки углерода $\sigma_C = (15 \pm 2) \text{ \AA}$. Дей-

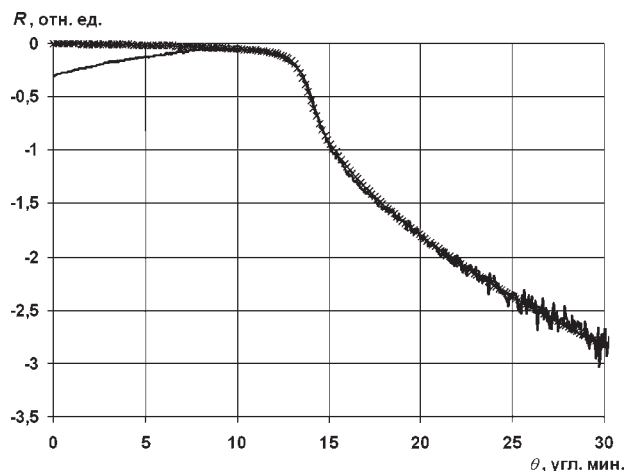


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая интегральные кривые для поверхности пластины Si до напыления плёнки С. — эксперимент, —×— теория. Ось Y в логарифмическом масштабе

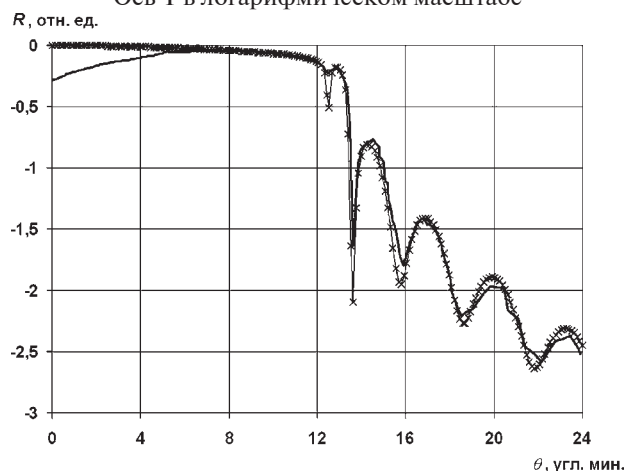


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая интегральные кривые для поверхности пластины Si после напыления плёнки С. — эксперимент, —×— теория. Ось Y в логарифмическом масштабе

ствительная и мнимая части поляризуемости равны $\chi_{Re-C} = -0.12 \cdot 10^{-4}$ и $\chi_{Im-C} = 0.27 \cdot 10^{-7}$ соответственно, что соответствует плотности $\rho_C = 1.92 \text{ г/см}^3$.

Добиться более точного совпадения теоретической и экспериментальной интегральных кривых поможет модель многослойной системы с независимым распределением плотности по глубине. Рассчитаем профиль распределения плотности напылённой плёнки С (рис. 4), используя рекуррентные соотношения Паррата [3].

Совпадение теории и эксперимента (рис. 5) получается при толщине плёнки $d_C = (710 \pm 10) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с предыдущим результатом. Шероховатость поверхности, в данном случае, задаётся плавным увеличением плотности до глубины ~60 Å. Далее, при движении вглубь плёнки, плотность соот-

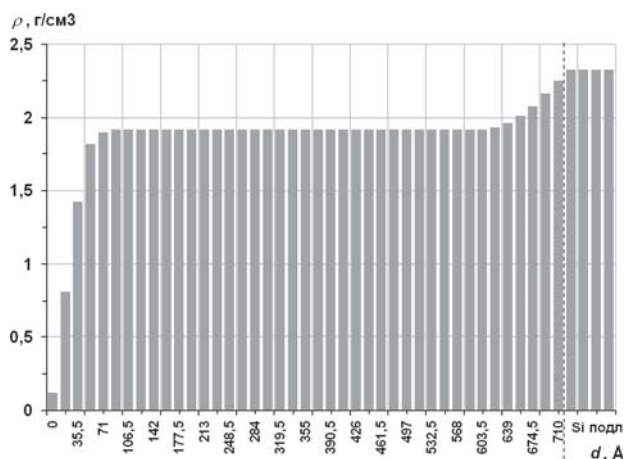


Рис. 4. Профиль распределения плотности для плёнки С напылённой на поверхность пластины Si

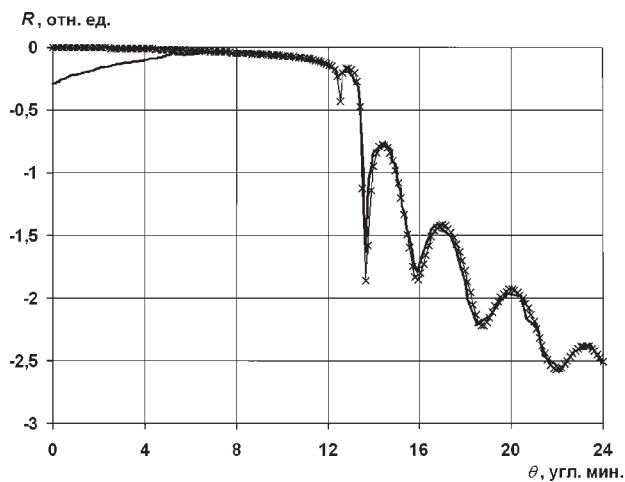


Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая интегральные кривые для поверхности пластины Si после напыления плёнки С. — эксперимент, —×— теория, рассчитанная для профиля плотности представленного на рис. 4. Ось Y в логарифмическом масштабе

ветствует рассчитанной ранее — $\rho_c = 1.92 \text{ г/см}^3$. В области Si подложки, плотность С возрастает до максимального значения $\rho_c = 2.25 \text{ г/см}^3$ в слое толщиной $\sim 70 \text{ Å}$.

Расчетные данные показывают, что плотность напылённой плёнки немного ниже, чем плотность аморфного углерода и графита ($\rho_{C-Am} = 2.20 \text{ г/см}^3$, $\rho_{C-Gr} = 2.28 \text{ г/см}^3$). К этим значениям она приближается лишь в области кремниевой подложки. Это говорит о том, что при используемом методе напыления плёнка С получилась рыхлой и неструктурированной.

Таким образом, по данным двухосевой рентгеновской рефлектометрии, можно исследовать приповерхностную область различных монокристаллов. Можно оценить шероховатость поверхности, с целью выяснения её пригодности для нанесения различных материалов, например полупроводниковых. После нанесения данный метод позволяет определить толщины плёнок и профиль распределения их плотности. Так же, проведение эксперимента занимает мало времени, что важно при диагностике большого количества образцов, а при наличии специальной схемы установки диагностику можно производить динамически, т. е. во время изменения поверхности образца.

Литература

1. Синайский В. М., Сиденко В. И. Рентгеновская рефлектометрия // ПТЭ. 1974. № 6. С. 5—13.
2. Бушуев В. А., Петраков А. П. Рентгеновская рефлектометрия плёнок бора, полученных лазерным напылением на кремниевые подложки // Доклады II национальной конференции РСНЭ. Дубна. 1997. Т. 2. С. 188—193.
3. Parratt L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359—369.

Морфология россыпного золота Пуйвинской площади Приполярного Урала

К. С. Курылева¹, Т. П. Майорова^{1,2}

¹Сыктывкарский госуниверситет, Сыктывкар; *ksenka.1008@mail.ru*

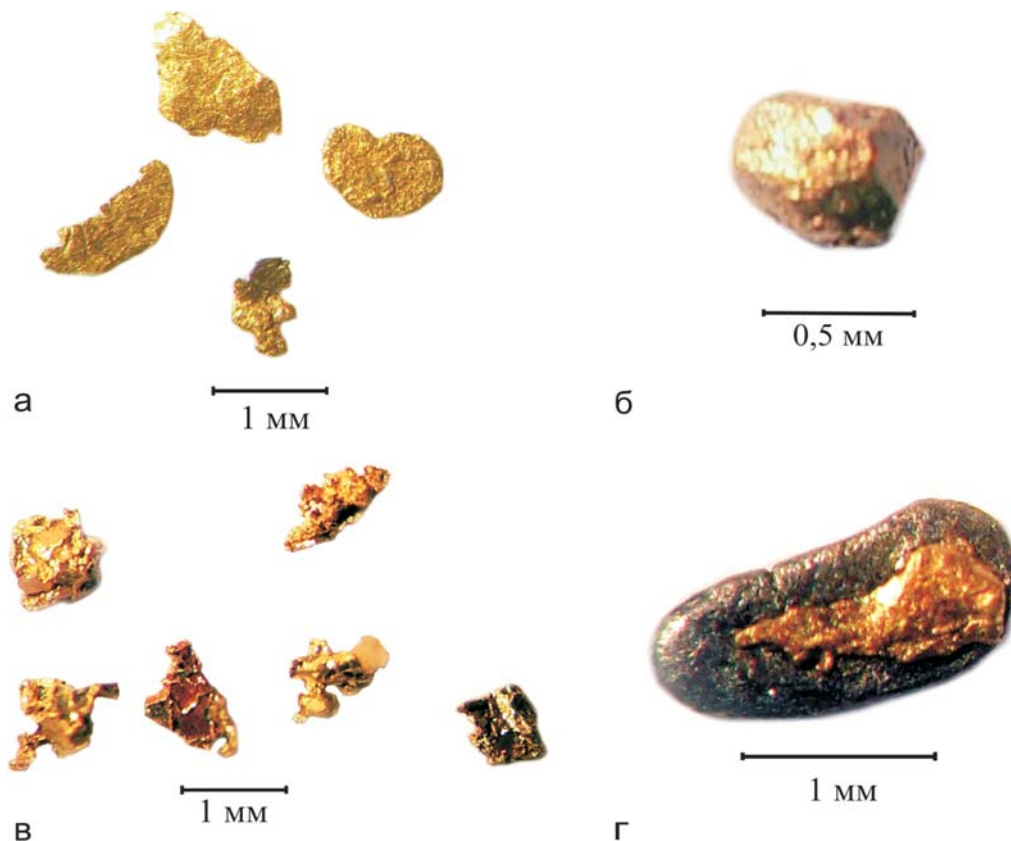
²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *mayorova@geo.komisc.ru*

Приполярный Урал относится к числу регионов, перспективных в отношении коренной и россыпной золотоносности. В пределах Пуйвинской площади, на восточном склоне Приполярного Урала, известны многочисленные россыпи, в том числе промышленные, разрабатываемые в настоящее время. Остается актуальной проблема коренных источников. В связи с этим нами проведено изучение морфологических особенностей золота одной из россыпей, находящейся в бассейне р. Хобею.

Пуйвинская площадь сложена в основном в разной степени метаморфизованными осадочными и вулканогенно-осадочными отложениями протерозоя. Это кристаллические сланцы и гнейсы раннепротерозойского няртинского комплекса, кварц-хлорит-серицитовые сланцы, прослои и линзы кварцитов, мраморов, известняков маньхобеинской, шокуринской, пуйвинской, хобеинской, мороинской свит рифея. Интрузивные образования представлены породами ультраосновного, основного и кислого состава. По времени и условиям образования они подразделяются на позднерифейско-ранневендские, ранневендские, поздневендско-раннекембрийские, позднекембрийские. Широко развиты складчатые и разрывные нарушения разного порядка.

Золото рассматриваемой россыпи относится к мелкому и среднему классу крупности. Размеры зерен промышленных шлихов находятся в пределах 0.125—3.0 мм. Имеются более крупные частицы до мелких самородков. Преобладает золото фракции 0.5—1.0 мм, содержание которой составляет 53.4 %. В значительном количестве присутствуют золотины размерностью 0.25—0.5 мм, составляя 26.8 %. Более крупное золото (>1.0 мм) составляет 17.8 %. Важно отметить, что в ассоциации с золотом в шлихах находится самородное серебро, иногда представленное мелкими самородками.

Форма частиц золота довольно разнообразна, хотя большая часть золотинок обладает комковатой и пластинчатой формой (табл. 1, рисунок а). В подчиненном количестве присутствуют частицы стержневидной, чешуйчатой и сложной формы. В виде единичных знаков встречаются зерна идиоморфной и гемидиоморфной (частично ограненной) формы, а также почти полностью ограненные кристаллы кубооктаэдрического и ромбододекаэдрического габитуса (рисунок б). Сложная форма частиц золота определяется нами как амебообразная, крючковатая, каркасная, гантелеобразная, интерстициальная, комковатая и пластинчатая с ответвлениями.



Морфологические особенности золота р. Хобею:

а — пластинчатые частицы; б — гемидиоморфное зерно с гранными формами; в — золотины сложной формы с отпечатками от граней кристаллов пирита и галенита; г — окатанное зерно жозеита (?) в срастании с золотом

Таблица 1

Соотношение морфологических типов золота в разных гранулометрических фракциях, %

Фракция, мм (№ проб)	Ксеноморфные				Идиомор.	Гемидиоморфные		Сложная форма
	Пластинчатая	Комковатая	Чешуйчатая	Стержневидная	Кристаллы	Кристаллы	Комковатая, стержневидная	
+ 0.125 (хб-1)	32	51.5	0.5	12	—	—	0.5	3.5
+ 0.125 (хб-2)	38.5	43	5.5	11	—	1	0.5	0.5
+0.250 (хб-3)	35	45	3	4	—	2	1	10
+0.5 (хб-4)	25	62.5	2	3	2	1	2	3.5
+0.5 (хб-5)	29.5	55.5	0.5	2	1	1	2.5	7

Таблица 2

Степень окатанности россыпного золота в разных гранулометрических фракциях, %

Фракция, мм (№ проб)	Степень окатанности			
	Неокатанное	Слабо окатанное	Полуокатанное	Хорошо окатанное
+ 0.125 (хб-1)	—	31.5	68	0.5
+ 0.125 (хб-2)	—	36	64	—
+0.250 (хб-3)	—	36	64	—
+0.5 (хб-4)	0.5	21.5	76	2
+0.5 (хб-5)	5	33	62	—

Поверхность золотин в основном шагреневая, мелкаячестая и ямчато-бугорчатая. Вместе с этим присутствуют частицы с ровной блестящей поверхностью. Нередко наблюдаются следы деформаций в виде царапин, скрученности, изогнутости, смятия, иногда сплюснутости. Встречаются борозды, заполненные кварцевым материалом, и залеченные царапины. На многих золотинах сложной и комковатой формы наблюдаются углубления, имеющие кубические очертания, которые, вероятно, представляют собой отпечатки кристаллов пирита и галенита.

Частицы золота характеризуются преимущественно слабой и средней окатанностью (табл. 2). В небольшом количестве встречаются неокатанные и хорошо окатанные частицы.

Наблюдаются разнообразные срастания частиц золота с другими минералами. Встречаются в разной степени окатанные сростки золота с минералами висмута, предположительно, жозеитом (рисунки г). Отмечаются золотины в сростках с кварцем и обломками пород. Мельчайшие включения золота отмечаются в относительно крупных частицах самородного серебра.

Результаты морфологического изучения россыпного золота убедительно свидетельствуют о близком расположении коренных источников, которые, вероятнее всего, представлены гидротермальными золото-сульфидно-кварцевыми жилами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОФИ УрО РАН № 11-5-20-НДР.

Кристаллотехнология ионно-лучевого воздействия на минералы и их синтетические аналоги

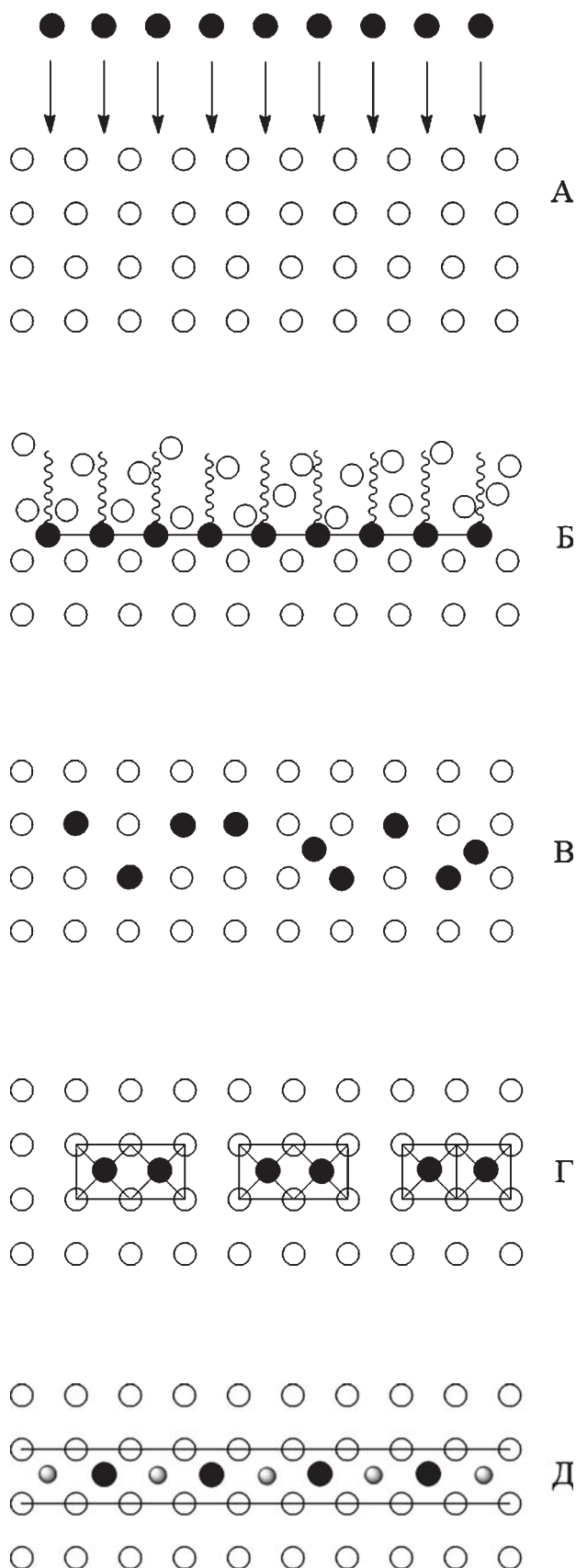
О. Н. Лопатин¹, А. Г. Николаев¹, Р. И. Хайбуллин², Д. Г. Гараев¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань; *Oleg.Lopatin@ksu.ru*

²Казанский физико-технический институт РАН, Казань; *rik@kfii.knc.ru*

Методика ионной имплантации подразумевает ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетичных ионов различных химических элементов. Применительно к минеральным объектам работы по ионно-лучевой модификации физических свойств минералов проводятся на кафедре минералогии и литологии КФУ совместно с лабораторией радиационной физики КФТИ РАН. На примере оксидных и силикатных минеральных матриц [1—8, 10, 11, 13, 15—18] накоплен значительный опыт принудительного изменения окраски минералов. Изучены кристаллохимические особенности целого ряда минералов-имплантантов, отработаны режимы ионно-лучевой обработки и постимплантационного воздействия, тем самым разработаны основы нанотехнологии облагораживания драгоценных камней. Определенный задел имеется по имплантационному облагораживанию алмазов [9, 12]. За рубежом аналогичные научные работы не имеют систематического характера и связаны, в основном, с именами японских и португальских исследователей [14, 19—23].

Механизмы вхождения имплантируемых ионов могут быть сведены к графической схеме, представленной ниже. Процесс собственно ионной имплантации изображен под пунктом «А» и отражает начальный этап ионно-лучевой обработки поверхностных плоских сеток структуры твердого вещества. Пункт «Б» показывает этап внедрения атомов в структуру с частичной аморфизацией приповерхностных зон. Некогерентное состояние имплантанта к структуре мишени отражено интерстициальным расположением атомов по отношению к плоским сеткам облученной матрицы. Изображения «В», «Г» и «Д» показывают различные механизмы локализации имплантированных в структуру ионов. А именно, пункт «В» предполагает изоморфные замещения и структурное нахождение имплантированных ионов на месте исходных атомов структуры мишени (твердые растворы замещения), а также вхождение внедряемых ионов в строго определенные интерстициальные позиции (твердые растворы внедрения). Баланс зарядов облученной структуры на данном этапе компенсируется не полной раскристаллизацией аморфизованного приповерхностного слоя, и наличием в пределах этого слоя точечных вакантных дефектов (механизм твердых растворов вычитания). Пункт «Г» показывает преципитацию имплантированных ионов с конечным образованием наноразмерных коагулятов, представляющих собой оксидные самостоятельные фазы. Пункт «Д» — есть наиболее слож-



ный случай формирования (самопроизвольного синтеза) в пределах кристаллической структуры мишеней самостоятельных фаз, в образовании которых кроме атомов-имплантантов и кислорода принимают участие и другие атомы исходной кристаллической матрицы.

В любом случае, локализация имплантированных в структуру минералов ионов осуществляется в приповерхностном слое, до глубин порядка 100 нм от облучаемой поверхности образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта ФЦП (проект № П-822).

Литература

1. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Оптические свойства и кристаллохимия синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // ЗРМО. 2006. № 6. С. 79—88.
2. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 5. С. 910—914.
3. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Вагизов Ф. Г., Базаров В. В., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла // ЗВМО. 2001. № 4. С. 122—127.
4. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Ибрагимов Ш. З., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2002. № 6. С. 35—41.
5. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2005. № 3. С. 17—19.
6. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Ученые записки КГУ. 2005. Т. 147, Кн. 3. С. 65—72.
7. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Возможности ионной имплантации в геммологии // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148, Кн. 4. С. 105—112.
8. Лопатин О. Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. Автореф. дис. ...докт. геол.-мин. наук. Казань: Изд-во КГУ, 2010. 40 с.
9. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Николаев А. Г., Нуждин В. И. К вопросу о «черных бриллиантах» // Ученые записки КГУ. 2010. Т. 152, Кн. 1. С. 244—252.
10. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Николаев А. Г. Имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2010. № 6. С. 12—16.
11. Лопатин О. Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. Монография. Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 204 с.
12. Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Нуждин В. И., Хайбуллин Р. И. Способ получения алмазов фантазийного желтого и черного цвета. Патент РФ № 2 434 977 С1. Бюллетень ФИПС № 33 от 27.11.2011.
13. Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Хайбуллин Р. И. Кристаллохимические аспекты ионной имплантации минералов и их синтетических аналогов // ЗРМО. 2012. № 1. С. 61—70.
14. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
15. Трошина Ю. И., Хайбуллин Р. И., Базаров В. В. и др. Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148, Кн. 1. С. 71—81.
16. Guller S., Rameev B., Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Aktas B. EPR study of Mn-implanted single crystal TiO_2 // Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 153. P. 01052-1—01052-6.
17. Guller S., Rameev B., Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Aktas B. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO_2 rutile // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. P. 113—117.
18. Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Vagizov F. G., Bazarov V. V., Bakhtin A. I., Khaibullin I. B., Aktas B. Coloration of natural beryl by iron ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. 2003. B 206. P. 277—281.
19. Ohkubo M., Hioki T., Kawamoto J. Recrystallization-driven migration of implanted ions in sapphire and resultant-oriented precipitation // J. Appl. Phys. 1986. V. 60, № 4. P. 1325—1335.
20. Perez A., Marest G., Sawicka B. D., Sawicki J. A., Tyliczak T. Iron-ion-implantation effects in MgO crystals // Phys. Rev. B. 1983. V. 28, № 3. P. 1227—1238.
21. Sakamoto I., Honda S., Tanoue H., Hayashi N., Yamane H. Structural and magnetic properties of Fe ion implanted Al_2O_3 // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1999. V. 148, № 1—4. P. 1039—1043.
22. Szucs I., Dezs I., Fetzter Cs., Langouche G. Iron implantation in gadolinium gallium garnet studied by conversion-electron Mossbauer spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 101—110.
23. Townsend P. D., Chandler P. J., Zhang L. Optical Effects of Ion Implantation. Cambridge: University Press, Cambridge, 1994. 280 p.

Некоторые особенности агрегации азота в алмазах Якутии (Эбеляхские россыпи и трубка Удачная)

В. П. Лютоев¹, Е. А. Васильев², В. А. Петровский¹, А. В. Козлов², А. Е. Сухарев¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*

²СПГГУ, Санкт-Петербург; *simphy12@mail.ru*

На северо-востоке Якутии в Анабарском районе (бассейн р. Эбелях) известны богатые алмазоносные россыпи. Коренные источники россыпей не установлены. Важнейшая информация о происхождении алмазов может быть получена при изучении особенностей наличия и концентрации в алмазах примесных азотных центров. Основными примесными дефектами кристаллической структуры алмаза являются азотсодержащие C-, A- и B1-дефекты, обуславливающие характерное поглощение в спектрах ИК-поглощения. Из них к собственно ростовым относятся точечные дефекты — одиночные азотные атомы замещения (C-дефекты), трансформирующиеся при геологически длительном пребывании кристаллов в мантийных условиях в пары атомов азота (A-дефекты). В дальнейшем объединение A-дефектов приводит к образованию B1-центров, состоящих из четырех атомов азота и вакансии. Появившиеся в результате этого межузельные атомы углерода формируют в плоскостях (100) сложные азотсодержащие планарные образования нано-микрометрового размера, известные как B2-центры или плейтелиты [1]. В соответствии с другой моделью B2-дефекты рассматриваются как пластинчатые сегрегации атомов азота, возникшие в результате объединения C-, A- и B1-дефектов [2]. По ряду причин в настоящее время предпочтение в основном отдают первой модели [3].

Нами методом ИК-спектроскопии изучена выборка алмазов из россыпей бассейна р. Эбелях, расположенной в междуречье Лены и Анабара. Коллекция состояла из 21 кристалла (Ан-1 — Ан-21). В качестве объекта сравнения выбраны алмазы сопредельной территории, извлеченные из кимберлитовой трубки Удачная (29 кристаллов У-1 — У-29). Коллекция исследуемых камней отобрана в период работы геологического отряда № 7 Института геологии Коми НЦ УрО РАН в Якутии в 2007 г.

Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы в проходящем свете на микроскопе Nuregon 1000, совмещенном с Фурье спектрометром VERTEX-70, Bruker. Заданная локальность исследования составляла 100 мкм, однако при апертуре объектива около 30 градусов область регистрации спектра в конкретном кристалле определялась и его толщиной. Спектральное разрешение составляло 2 см⁻¹. Спектры поглощения во всех кристаллах по возможности регистрировались в центральной области, и в периферийной для выявления зональности. Такие измерения были возможны не для всех кристаллов, и в спектрах периферийной части ошибка анализа может быть больше из-за высокой диспер-

сии рассеяния. Отметим, что при регистрации спектров в центральной области кристалла неизбежно захватывается периферийная его часть. Полученные спектры ИК-поглощения были нормированы на толщину кристалла 1 см по двух- и трехфононному поглощению таким образом, чтобы коэффициент поглощения при частотах 2030, 2490 и 4000 см⁻¹ составлял соответственно 12.5, 4.6 и 0 см⁻¹ (рис. 1).

В спектрах поглощения всех алмазов были зарегистрированы характерные линии A-, B1-, B2-, CN-дефектов, а в отдельных образцах — линии поглощения C-дефектов. A-, B1-, B2- и C-дефекты в спектрах ИК-поглощения обуславливают сложную комбинированную полосу с наложенными узкими линиями в диапазоне 1500—700 см⁻¹. Индивидуальные эталонные спектры ИК-поглощения данных дефектов опубликованы, они приводятся, например, в справочном пособии [4]. Выделение вклада индивидуальных систем поглощения на A и B1 дефектах проводилось с помощью программы, использующей эталонные спектры.

Концентрации азота, приходящегося на конкретные дефекты, получались по уравнениям коэффициентов пропорциональности [5, 6]: N_A (at. ppm) = $16.5\alpha_{1282}^A$ (см⁻¹) и N_{B1} (at. ppm) = $79.4\alpha_{1282}^{B1}$ (см⁻¹), в которых α_{1282}^A и α_{1282}^{B1} — коэффициенты поглощения при 1282 см⁻¹ на соответственно A- и B1-дефектах. Концентрация азота в форме C дефектов пропорциональна поглощению на 1130 см⁻¹ [5]: N_A (at. ppm) = $25\alpha_{1130}^C$ (см⁻¹). Степень агрегации азота определялась в как процентная доля концентрации азота в форме B1-дефектов от его суммарной концентрации в формах A- и B1-дефектов: % B1 = $100 \cdot N_{B1} / (N_A + N_{B1})$ [7]. Относительная погрешность определения этих коэффициентов не превышала 10 %, несколько колеблясь в зависимости от формы, толщины образцов и наличия в них включений. Погрешность определения общей концентрации азота ($N = N_A + N_{B1}$) и степени агрегации его атомов в форме B1 достигала 20 %. Для характеристики B2-дефектов были определены положение максимума их ИК-полосы в диапазоне 1360—1380 см⁻¹ и коэффициент соответствующего поглощения.

В области 3000—4000 см⁻¹, где проявляется собственное трехфононное поглощение алмаза, регистрируются широкие плохо структурированные полосы. Они могут иметь также ксеногенное происхождение, обуславливаясь поверхностными примазками и включениями примесных минеральных фаз и воды. Почти во всех полученных нами ИК-спектрах на фоне широких малоинтенсивных полос выделяется

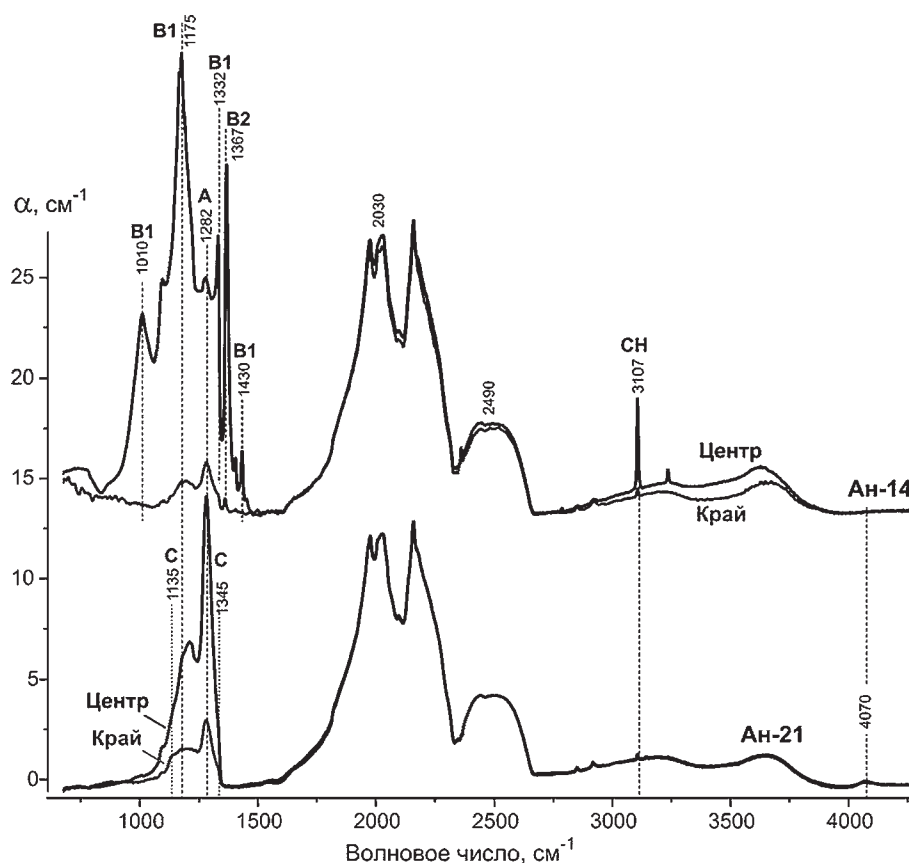


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения алмаза с высокой (Ан 14) и низкой степенью агрегации азота (Ан 21), центральные и краевые части кристаллов.

узкая одиночная линия 3107 см^{-1} (рис. 1), отражающая валентные колебания химической связи в СН-группах, хемосорбированных на поверхности внутренних октаэдрических микропустот алмаза [4].

Исследованная выборка кристаллов бассейна р. Эбелях характеризуется широким диапазоном значений как общей концентрации азота ($N_A + N_{B1}$) — 30—1500 at. ppm, так и степени агрегации 0—95 %. При этом средняя концентрация азота составила 660 at. ppm, а степень агрегации — 40 %. В периферийных частях этих кристаллов концентрация азота понижена до 4—1050 и в среднем составляет 430 at. ppm, в них гораздо ниже степень его агрегации (0—50, среднее 23 %). Кристаллы из трубки Удачная имеют в среднем несколько меньшие содержание азота (420 at. ppm) и диапазон его вариации (80—1100 at. ppm). По степени агрегации азота эти кристаллы в целом аналогичны эбеляхским кристаллам (диапазон 0—80, среднее — 37 %). Внешние части алмазов трубки Удачная в меньшей степени проявляют зональное снижение концентрации примесей азота (диапазон 9—940, среднее — 440 at. ppm), но степень агрегации азота здесь также заметно снижена (диапазон 0—70, среднее — 27 %).

Большинство эбеляхских кристаллов содержат азот в форме дефектов А и В1, но у трех — Ан 15, 19, 21 он регистрируется в форме дефектов А и С, полоса В2 в этих кристаллах не обнаружена. По-видимому, основная часть С дефектов находится в периферийной области, так как регистрация спектров че-

рез центр кристаллов и через край показывает их доминирование именно в периферийной области. Общая концентрация азота в этих кристаллах при регистрации в центре и на периферии может быть одинаковой (Ан-15), а может снижаться в 3—4 раза (Ан-19, Ан-21). На рис. 1 приведены спектры центральной и периферийной частей двух крайних по степени агрегации азота кристаллов — Ан-14 и Ан-21. Из кристалла Ан-21 изготовлена пластинка, детальное исследование которой показало монокристаллическое строение образца, отсутствие «оболочки», и присутствие С центров только в приповерхностных частях кристалла. Кристалл Ан-14 интересен не только высокой степенью агрегации, но и сильной зональностью — в нем концентрация азота снижается от 560 до 70 at. ppm при снижении степени агрегации от 95 до 30 %. В кристалле Ан-14 регистрируется также полоса 4070 см^{-1} , характерная для коричневых алмазов, причем сильнее в периферийной части.

На рис. 2 приведены диаграммы распределений алмазов по степени агрегации азота и его концентрации с наложенными на них изотермами. Видно, что в алмазах бассейна р. Эбелях диапазон равновесных температур простирается от 1050 до 1250 °С и он шире, чем в кристаллах трубки Удачная. Для последних характерны меньшие концентрации азота, и расположение кристаллов на диаграмме более компактно. Тренд смещения %В—N параметров для периферийных частей кристаллов в обоих случаях направлен в целом параллельно изотермам в сторону

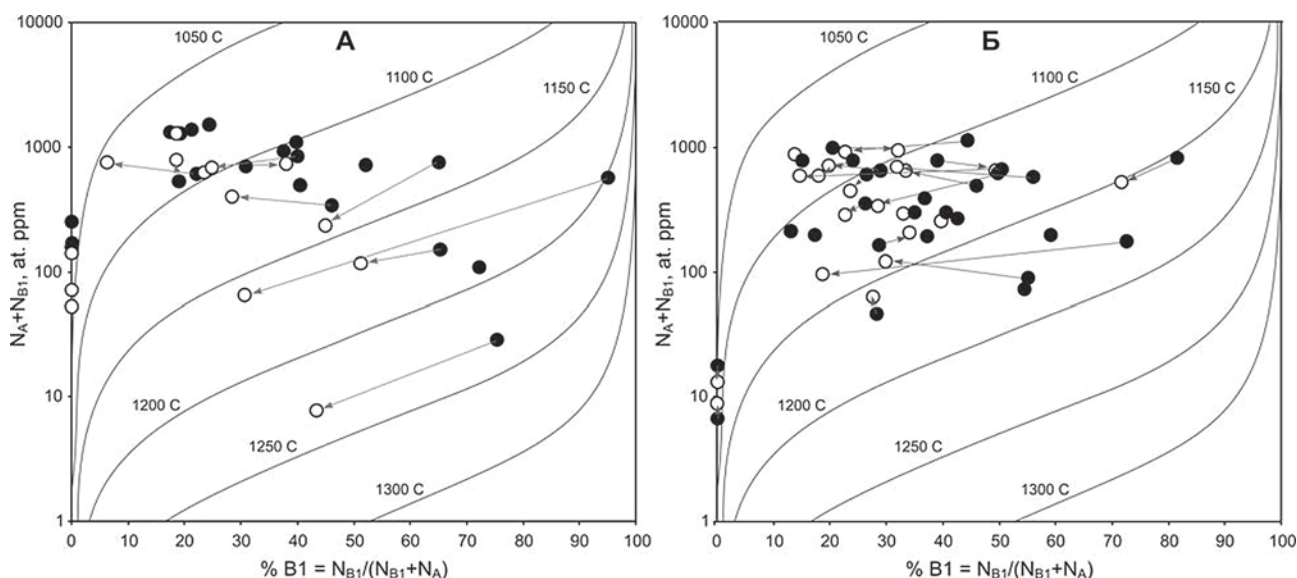


Рис. 2. Диаграммы $\%B-N$ параметры алмазов бассейна р. Эбелях (А) и трубки Удачная (Б). Температурные изолинии соответствуют времени пребывания алмазов в мантийных условиях 3 млрд лет. Залитые маркеры — данные для всего кристалла, открытые маркеры — периферийные части (оболочка) кристаллов. Стрелками связаны пары маркеров, относящиеся к одному кристаллу

понижения как содержания азота, так и степени его агрегации. При этом более значимые смещения характерны для эбеляхских кристаллов. В обоих случаях равновесные температуры для центральной и периферийной частей кристалла близки.

Распределение водородных дефектов по объему кристаллов обоих источников равномерное. Средний коэффициент поглощения водородного пика при 3107 см^{-1} для эбеляхских кристаллов составляет 0.8, его максимальное значение достигает 3.7 см^{-1} . В периферийных частях эти величины имеют аналогичное значение — 0.7 и 2.8 см^{-1} . В алмазах трубки Удачная среднее и максимальное значение коэффициента поглощения водородного пика заметно ниже: 0.5 и 2.4 см^{-1} для кристаллов в целом, 0.6 и 2.6 см^{-1} — на их периферии.

Между кристаллами эбеляхских россыпей и трубки Удачная прослеживается различие в ИК-характеристиках В2-дефектов. Среднее значение коэффициента поглощения в полосе В2 у эбеляхских кристаллов немного выше (6.8 см^{-1}), чем кристаллов трубки Удачная (5.0 см^{-1}) при сопоставимых диапазонах его вариации. В обоих случаях в периферийных частях кристаллов зафиксировано снижение содержания В2-дефектов, но в первом случае оно достигает 100 %, а в кристаллах трубки Удачная — всего 10 %. В последних положение полосы ИК-поглощения В2 в центральной и периферийной частях кристалла постоянно, варьируя по выборке от 1361 до 1375 при среднем значении 1365 см^{-1} . Соответствующие им размеры плейтилитов составляют 30–90, 70 нм. В эбеляхских кристаллах диапазон изменения

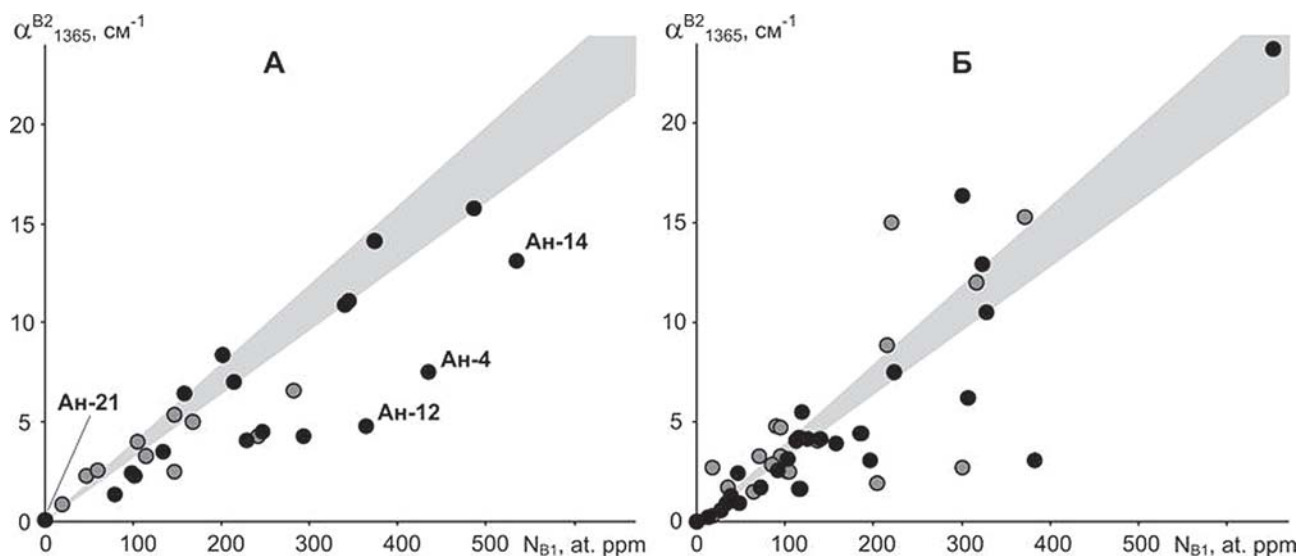


Рис. 3. Зависимость между коэффициентом поглощения полосы В2 и концентрацией азота в форме В1 в эбеляхских алмазах (А) и трубки Удачная (Б). Залитые маркеры — данные для всего кристалла, открытые маркеры — периферийные части (оболочка) кристаллов

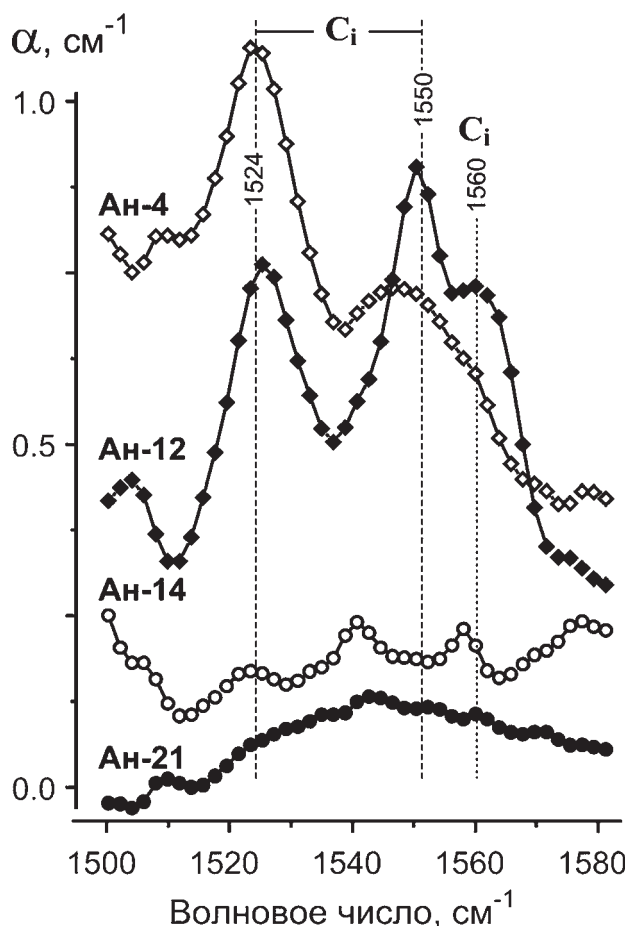


Рис. 4. Полосы поглощения интерстициального углерода в ИК-спектрах алмазов из бассейна р. Эбелях. Точки соответствующих кристаллов отмечены на диаграмме рис. 3, А

положения полосы В2 в центральной и периферийной частях лежат в более широком диапазоне — 1353—1376 см^{-1} , а его среднее значение на периферии такое, как и у кристаллов трубки Удачная, но большее в центральных частях кристаллов (1367 см^{-1}). Таким образом, размеры плеителитс в кристаллах бассейна р. Эбелях имеют больший разброс (30—120 нм) при меньшем среднем значении (60 см^{-1}).

Для большей части алмазов трубки Удачная проявляется прямая корреляция концентрации дефектов В2 и В1 (рис. 3, Б). Согласно [1], такая популяция алмазов относится к «упорядоченному» типу кристаллов, в которых трансформация А-дефектов в В1 сопровождается формированием плеителитс. Почти

для половины изученных эбеляхских кристаллов характерно пониженное содержание В2, особенно в кристаллах с высокой концентрацией В1-дефектов (рис. 3, А). В литературе часто отклонение от пропорциональности В1—В2 объясняется распадом В2, однако в случае исследованных в работе кристаллов Эбелях имеет место незаконченность формирования В2, на что указывает наличие полос интерстициального углерода с максимумами 1525 и 1550 см^{-1} (рис. 4). Данные дефекты кристаллической структуры появляются на начальной стадии формирования плеителитс. В ИК-спектрах всех исследованных кристаллах бассейна р. Эбелях с сильным отклонением от пропорциональности между концентрациями В1 и В2 эти полосы поглощения регистрируются [3].

Таким образом, для россыпных алмазов Эбеляха по полученным результатам можно предполагать широкий диапазон температурно-временных параметров их роста и постростовой истории и, возможно, полигенный характер источника.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 12-У-5-1026 и гранта Президента РФ (НШ-1310.2012.5).

Литература

1. Woods G. S. Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proceeding of the Royal Society London*. 1986. V. A407. P. 219—238.
2. Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов // *Журнал структурной химии*, 1968. Т. 9. № 6. С. 29—33.
3. Васильев Е. А., Иванов-Омский В. И., Богуш И. Н. Проявление межзельного углерода в спектрах поглощения природных алмазов // *Журнал технической физики*, 2005. Т. 31. № 6. С. 38—41.
4. Природные алмазы России: Научно-справочное изд. Ред. В. Д. Кваскова. М.: Полярон, 1997. 304 с.
5. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // *Phil. Mag. B*, 1994. V. 69. P. 1149—1153.
6. Boyd S. R. et al. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Phil. Mag. B*, 1995. V. 72. P. 351—361.
7. Taylor W. R., Jaques A. L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Am. Miner.* 1990. V. 75. P. 1290—1310.

Гидротермальный циркон из неоархейских нефелиновых сиенитов и щелочногранитных пегматитов Кейвского террейна (Кольский регион)

Л. М. Лялина, Д. Р. Зозуля, Т. Б. Баянова

Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия; lialina@geoksc.apatity.ru

Циркон является одним из самых распространенных акцессорных минералов в породах щелочного и кислого состава. В изученных геологических объектах — нефелиновых сиенитах (НС) и пегматитах щелочных гранитов (ПЩГ) Кейвского террейна на Кольском полуострове — содержание циркона крайне высоко и минерал становится рудным компонентом в этих породах. Благодаря высокой генетической информативности циркона выявлена длительная полистадийная история кристаллизации минерала.

1. В нефелиновых сиенитах массива Сахарйок циркон имеет «сквозной» характер развития, его содержание составляет 0.5—1.2 об. %, участками до 2.5. Кристаллизация циркона происходила на всех этапах формирования месторождения: магматическом, пегматитовом, гидротермальном и метаморфическом [1]. Смена условий образования минерала фиксируется во внешней и внутренней морфологии индивидов и в его химическом составе. Циркон магматического этапа представлен лишь реликтами — внутренними зонами неоднородных кристаллов со слабыми признаками внутрифазовой неоднородности (ритмичная зональность) (рис. 1, а). Наследование габитусных форм реликтов при обрастании их метаморфогенными каймами позволило выделить две стадии, подтвержденные особенностями химического состава циркона. На раннемагматической стадии (900—850 °С) образовывались призматические кристаллы цирконового и цирконово-гиаинтового типов с высокими отношениями ZrO_2/HfO_2 (среднее 90). Позднемагматическая стадия (около 500 °С) отмечена образованием дипирамидальных кристаллов с пониженными отношениями ZrO_2/HfO_2 (среднее 63). Характер фазовой неоднородности в магматическом цирконе меняется существенно. Раннемаг-

матические кристаллы не содержат включений других фаз. По мере снижения температуры количество включений возрастает, и позднемагматический циркон переполнен включениями альбита и пироксенов. Можно предполагать, что образование дипирамидального циркона происходило на самой поздней стадии магматического этапа в достаточно консолидированной среде. Циркон пегматитового этапа установлен в шлировых пегматитах НС. Отличительной особенностью его морфологии является развитие острой дипирамиды {331}. Циркон собственно пегматитового этапа значительно переработан последующими процессами, сохраняя слабые признаки внутрифазовой неоднородности (рис. 1, б). Отношения ZrO_2/HfO_2 пегматитового циркона отличаются от магматического, приближены к гидротермальному, проявляя широкие вариации значений (23—39, среднее 34). Циркон гидротермального этапа характеризуется необычной внутренней морфологией (анатомией), которая подробно будет рассмотрена ниже, температурой образования менее 500 °С и наиболее низкими отношениями ZrO_2/HfO_2 (среднее 29). Циркон метаморфического этапа представлен каймами обрастания на реликтах кристаллов, образовавшихся ранее, а также самостоятельными индивидами. Для метаморфогенного циркона характерны редкие крупные включения альбита и пироксенов и хорошо выраженная тонкоритмичная зональность. Для циркона метаморфогенного этапа установлены «усредненные» отношения ZrO_2/HfO_2 (среднее 45), сходные с таковыми для самих руд.

2. В некоторых зонах внутригранитных пегматитов массива Белых тундр содержание циркона достигает 30 об. %. Характер выделения минерала (морфология, размер и физические свойства), весьма разнообразен, что свидетельствует о длительности и

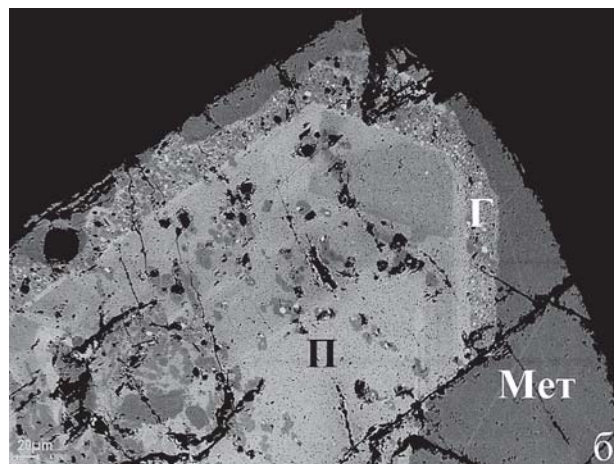
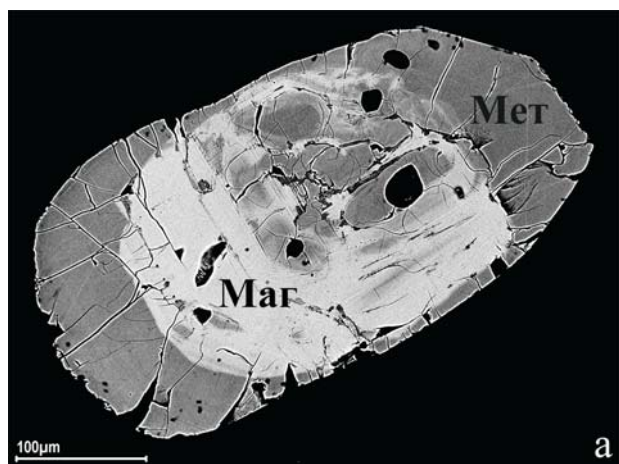


Рис. 1. Циркон НС и их пегматитов массива Сахарйок (Маг — магматический, П — пегматитовый, Г — гидротермальный, Мет — метаморфический циркон)

переменных условиях его кристаллизации на собственно пегматитовой, пневматолито-гидротермальной и гидротермальной стадиях образования пегматита. Существенные колебания условий (температура, кислотность-щелочность среды) пегматитовой стадии зафиксированы в смене габитусных форм кристаллов (от призматических к дипирамидальным) и их ритмичной зональности. Рост поздних дипирамидальных кристаллов происходил в стесненных условиях, что привело к образованию индукционной штриховки на гранях. Циркон пневматолито-гидротермальной стадии кристаллизовался в основном на готовых зародышах (обломки, реликты и кристаллы пегматитового циркона). Самый поздний по времени образования циркон проявляет признаки, характерные для гидротермальной стадии. Значения отношения ZrO_2/HfO_2 последовательно снижаются от циркона пегматитовой стадии (среднее 23) к гидротермальной (17), при этом они значительно меньше отношений для магматического циркона из гранитов (55).

3. Яркой отличительной особенностью гидротермального циркона НС и пневматолито-гидротермального ПЩГ является «пористое» строение — насыщенность многочисленными флюидными и твердофазными включениями (рис. 1, б; 2, а, б). Включения имеют небольшие размеры (первые мкм), неправильные формы и равномерно распределяются в пределах индивидов. Среди минеральных включений в цирконе НС резко преобладает флюорит. Диагно-

стированы также бастнезит, пироксен/амфибол, торит, Nb-фаза. В цирконе ПЩГ минеральные включения более разнообразны — кварц, галенит, фергусонит, гр. апатита, торит, биотит, торианит, ксенотим, монацит. Подобное строение позволяет предполагать быстрый рост циркона в насыщенной флюидом среде, в ходе которого циркон как губка «впитывал» в себя другие фазы. О том, что быстрый рост кристаллов сопровождается захватом большого количества включений среды кристаллизации, свидетельствуют экспериментальные данные [2]. Сходным внутренним строением (пористость, обилие включений) характеризуются кристаллы циркона, для которых предполагается гидротермальный генезис [3, 4]. Формирование гидротермального циркона происходит при низких давлениях (<2 кбар) и температуре (<500 °С) и высоком отношении флюид/порода [4].

Циркон собственно гидротермальной стадии ПЩГ проявляет тонкоритмичную (мощность зон до 20 мкм) зональность и секториальность (рис. 2, в). По контурам зон прослеживается смена габитуса кристаллов в процессе роста — от короткопризматического до призматического. Зональность связана с ритмичными колебаниями физико-химических параметров кристаллизации, что характерно для многих эндогенных месторождений, но особенно — для гидротермальных [2]. Характер секториальности (рис. 2, в) свидетельствует о: 1) изменении скоростей роста граней (неровные, ступенчатые границы секторов), 2) замедлении скорости роста граней при-

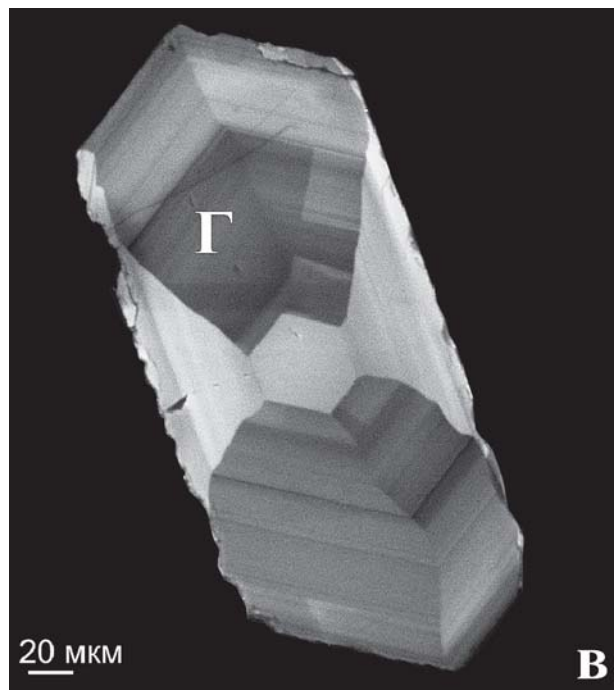
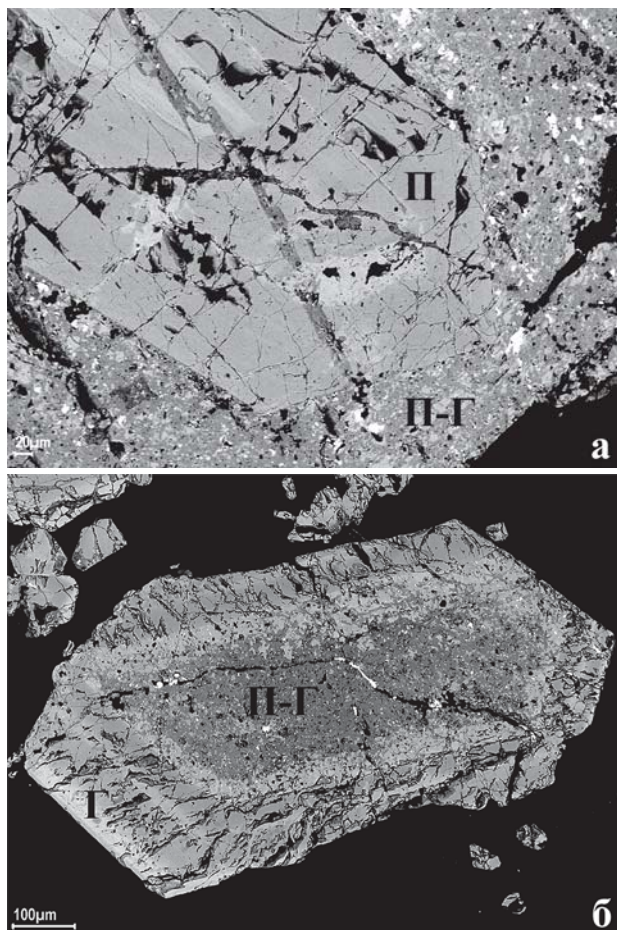


Рис. 2. Циркон ПЩГ массива Белых тундр (П — пегматитовый, П-Г — пневматолито-гидротермальный, Г — гидротермальный циркон)

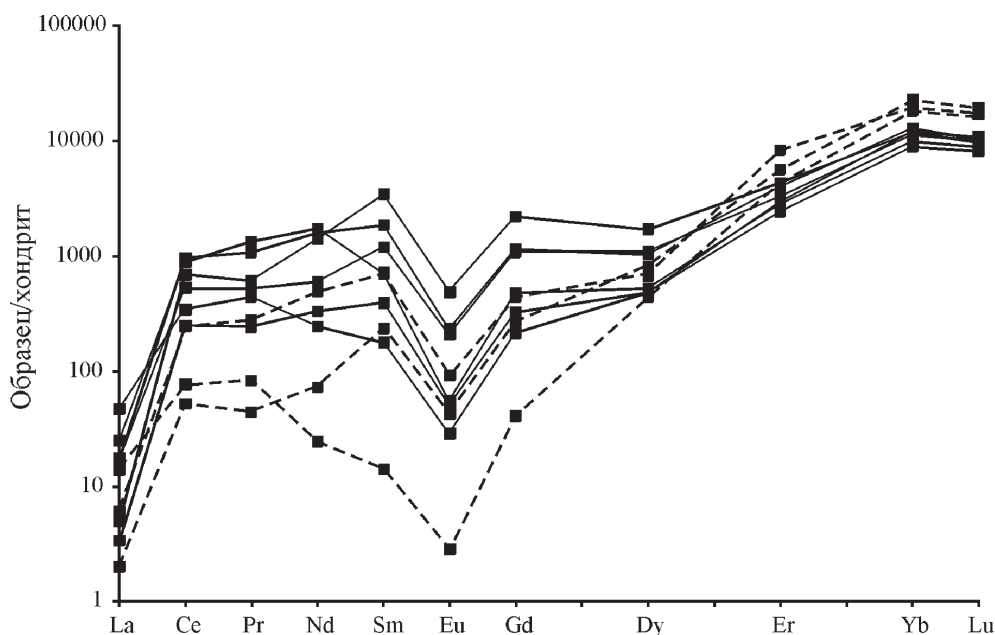


Рис. 3. Распределение REE в гидротермальном цирконе ПЩГ массива Белых тундр. Пунктирная линия — призматический циркон, сплошная — дипирамидальный

змы (расширяющиеся к поверхности пирамиды роста граней призмы) и смене габитусных форм кристаллов, 3) неравномерном росте индивидов циркона в движущемся растворе (асимметричное строение кристаллов). Фазовая неоднородность (включения) для данного типа циркона не характерна.

Гидротермальный циркон НС и ПЩГ Кейв обладает повышенным содержанием примесных элементов (г/т): Рb (80—120), Y (3000—12000), Nb (250—3400), REE (2700—6000). Распределение REE в гидротермальном цирконе ПЩГ (рис. 3) отличается от «типичного» для циркона из кислых магматических пород [4] крайне высоким содержанием LREE (за исключением La). Циркон проявляет положительную аномалию по Ce/Ce* (среднее 6.1) и отрицательную — по Eu/Eu* (среднее 0.15). Содержания REE в цирконе подтверждают последовательность кристаллизации разных морфологических типов гидротермального циркона ПЩГ: более ранний циркон при-

зматического габитуса обладает значительно меньшими концентрациями суммы LREE, чем более поздний — дипирамидальный (средние 290 и 1300 г/т, соответственно).

Исследования проводятся в рамках программы ОНЗ-4.

Литература

1. Лялина Л. М., Зозуля Д. Р., Савченко Е. Э. Полистадийность кристаллизации циркона в редкоземельно-циркониевом месторождении Сахарйок, Кольский полуостров // Доклады АН. 2010. Т. 430, № 3. С. 371—376.
2. Краснова Н. И., Петров Т. Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.
3. Hoskin P., Kinny P., Wyborn D. Chemistry of hydrothermal zircon: investigating timing and nature of water-rock interaction // Water-rock interaction. Rotterdam: Balkema. 1998. P. 545—548.
4. Zircon. Reviews in mineralogy and geochemistry. Washington, 2003. 500 p.

Минеральный состав базальтов Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман)

А. Б. Макеев¹, Н. И. Брянчанинова²

¹ИГЕМ РАН, Москва; *abmakeev@igem.ru*

²Государственный геологический музей РАН; *nibraynchaninova@gmail.com*

По химическому составу базальты Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана относятся к обычным платформенным толеитовым базальтам, они образуют протяженные силы и покровы среди терригенных толщ на границе живетского и франского ярусов в верхнем девоне, мощность покровов достигает 6—20 м. Полоса выходов базальтов прослеживается вдоль восточного склона северного окончания Вольско-Вымской гряды и Цилемского Камня Северного Тимана на сотни километров. Четкая стратиграфическая приуроченность позволяет оценить возраст излияния базальтов в 370—375 млн лет. Базальты сопровождаются мощными толщами основных туфов, туффитов, туфопесчаников, туфоалевролитов. В изучаемом районе базальты довольно свежие с типичной базальтовой (рис. 1) и долеритовой структурой [1]. Особенность базальтов состоит в том, что в этих излившихся магматических породах сочетаются два вида состояния вещества кристаллическое и твердое некристаллическое в виде вулканического стекла. Стекло сохраняется в 20 % объема породы.

Минеральный состав базальтов типичен, в шлифах и полированных препаратах легко диагностируются: основной плагиоклаз, клинопироксен, ортопироксен, амфибол, хлорит, и рудные минералы титаномагнетит и ильменит, а также стекло. Вторичные изменения базальтов выражены в хлоритизации, цеолитизации, окварцевании; трещины заполняются кальцитовыми жилами, в полостях образуются агаты, аметистовые жеоды. Если в пределах Среднего Тимана агаты в базальтах образуют небольшие выделения размером 1—2 см и не имеют значения как коллекционное сырье, то для Северного Тимана они могут быть предметом ограниченной добычи. Химический состав породообразующих и аксессуарных минералов базальтов Тимана изучен слабо, поэтому



Рис. 1. Изображение полированного препарата базальта (николи +). Размер поля — 1.3 мм

были предприняты усилия по исследованию типоморфных анатомических особенностей строения минералов свежих разновидностей базальтов с помощью волнового микронзонда JXA-8200. Получены электронно-микроскопические изображения кристаллов породообразующих, аксессуарных минералов и стекла в нескольких режимах съемки. Проведено около 200 микронзондовых анализов (табл. 1, 2) силикатов и оксидов нескольких образцов из двух коренных обнажений базальтов по рекам Умбе и Пижме. Минеральный состав образцов базальтов оказался очень однородным, всего диагностировано и проанализировано 11 минералов и стекло: плагиоклаз, авгит, гиперстен, хлорит, амфибол (роговая обманка), цеолит, ильменит, титаномагнетит, кальцит, халькопирит, пирит.

Плагиоклаз. Главный породообразующий минерал базальтов, он образует крупные лейстовидные вкрапленники (рис. 1—2) и мелкие таблитчатые микролиты в основной массе. Сдвойникованные кристаллы в ряду Na-Ca-плагиоклазов представлены тремя видами: андезином (№ 37.7—49.1), лабрадором (№ 52.4—69.9) и битовнитом (№ 70.3—73.3). Кристаллы плагиоклаза зональные: края всегда более натриевые, а центр — кальциевый. Микролиты представлены андезином, а вкрапленники лабрадор-битовнитом (табл. 1).

Авгит. Вкрапленники клинопироксена имеют изометричную и удлиненную округлую форму первичны по отношению к плагиоклазу и прорастают последним. Кристаллы авгита зональные, с плавной сменой составов от центра к краям — от магниезильных к железистым (табл. 1, рис. 1—2, 5). Диапазон изменчивости составов довольно широк: 13.5—38.0 мол. % Fs; 22.0—54.9 мол. % En; 22.7—38.7 мол. % Wo, при этом наблюдается изоморфизм в ряду $Mg^{2+} \leftrightarrow$

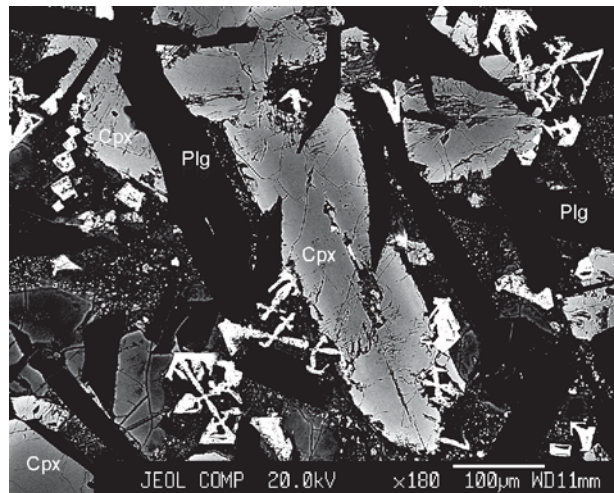


Рис. 2. ЭМ изображение зональных зерен авгита (Cpx), плагиоклаза (Plg) и Ti-магнетита

Средние химические составы породообразующих минералов базальтов, мас. %

N	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Sum	Минерал
n=45	51.93	0.06	29.59	0.010	0.68	0.01	0.25	13.75	0.13	3.61	100.02	Лабрадор
n=2	58.86	0.11	24.92	0.040	1.21	0.00	0.15	8.39	0.35	6.52	100.53	Андезин
n=18	50.94	1.05	1.97	0.038	16.76	0.38	14.34	14.80	0.00	0.18	100.45	Авгит
n=2	55.83	0.47	18.65	0.005	7.58	0.02	4.79	5.78	0.29	5.44	98.84	Амфибол
n=10	46.64	0.08	5.93	0.01	21.05	0.07	12.27	1.95	0.15	0.06	88.22	Стекло
n=1	33.59	0.08	19.74	0.000	1.18	0.01	0.27	15.02	0.10	0.73	70.70	Цеолит
n=7	52.85	0.08	28.98	0.003	0.82	0.01	0.21	13.18	0.14	3.96	100.23	Лабрадор
n=4	57.50	0.25	25.46	0.007	1.28	0.02	0.31	9.27	0.32	5.75	100.19	Андезин
n=14	50.72	1.15	2.11	0.049	16.57	0.37	13.91	15.75	0.00	0.21	100.84	Авгит
n=7	47.47	0.07	5.66	0.02	22.38	0.14	11.01	2.24	0.14	0.12	89.24	Стекло
n=5	51.96	0.07	29.67	0.008	0.73	0.01	0.21	13.70	0.11	3.62	100.09	Лабрадор
n=5	56.09	0.09	26.60	0.026	0.86	0.01	0.08	10.16	0.28	5.49	99.67	Андезин
n=8	52.14	0.82	1.50	0.046	15.76	0.36	15.31	15.21	0.00	0.18	101.33	Авгит
n=3	53.78	0.33	0.65	0.018	19.70	0.41	22.10	4.35	0.00	0.06	101.40	Гиперстен
n=8	46.88	0.05	4.94	0.00	24.40	0.04	11.25	2.34	0.16	0.18	90.23	Стекло
n=8	45.91	0.50	5.02	0.014	22.73	0.09	11.59	2.58	0.17	0.10	88.69	Хлорит

Ca²⁺, Fe²⁺. Расчет по однопироксеновому геотермометру [2] дает интервал кристаллизации авгита 1360—750 °С. При этом центральные части вкрапленников показывают наиболее высокую температуру, а краевые железистые каймы вкрапленников и кристаллиты основной массы наиболее низкую температуру.

Гиперстен. Редкие ромбовидные (150 × 200 мкм) выделения ортопироксена встречаются в раскристаллизованной основной массе породы и в виде мелких включений в авгите. Диапазон изменчивости составов узок: 26.1—36.6 мол. % Fs; 53.8—64.7 мол. % En; 8.3—8.7 мол. % Wo, при этом наблюдается та же схема изоморфизма в ряду Mg²⁺ ↔ Ca²⁺, Fe²⁺. Расчет по однопироксеновому геотермометру [2] дает интервал кристаллизации гиперстена 1000—900 °С.

Стекло. Угловатые выделения стекла амёбовидной формы, напоминающие структуры усыхания с радиальными трещинами (рис. 3), в проходящем свете окрашены в желто-бурый цвет, имеют размеры 0.4—3.0 мм. Выделения вулканического стекла имеют прямую и обратную зональность, с более-менее постоянным составом (табл. 1), различия обусловлены только изменениями в ряду железистости-магнезиальности. Часть выделений стекла имеют более

железистые каймы, другие более железистое ядро, лучше всего это наблюдается в ЭМ изображениях (в режиме Compo), железистые составы выглядят как более светлые.

Хлорит. Хлорит развивается по авгиту, гиперстену и вулканическому стеклу. Представлен мелкочешуйчатыми паркетовидными агрегатами, он наследует состав стекла и минералов, по которым развивается. Хлорит представлен железисто-магнезиально-глиноземистой разностью — корундофиллитом. В хлорите и стекле примерно одинаковое количество (10—13 %) связанной воды (табл. 1).

Амфибол. Многочисленные игольчатые кристаллы роговой обманки размером (2—4 × 15—20 мкм) составная часть раскристаллизованного вулканического стекла, в эту массу кроме роговой обманки входят хлорит и микровыделения титаномагнетита (0.1—1.5 мкм).

Титаномагнетит. Кристаллы титаномагнетита встречаются в виде двух генераций: характерных скелетных крестообразных кристаллов (рис. 2—4) и октаэдрических трещиноватых зерен размером 10—400 мкм. Скелетные кристаллы — свидетельство высокой скорости кристаллизации излившегося базаль-

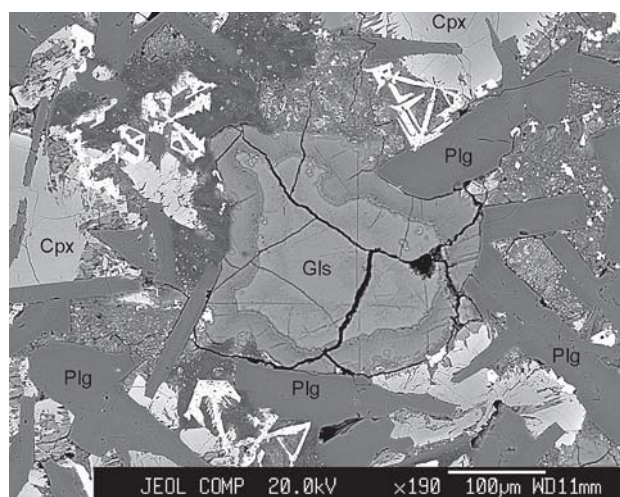


Рис. 3. ЭМ изображение зонального амёбовидного выделения стекла (Gls) в свежем базальте

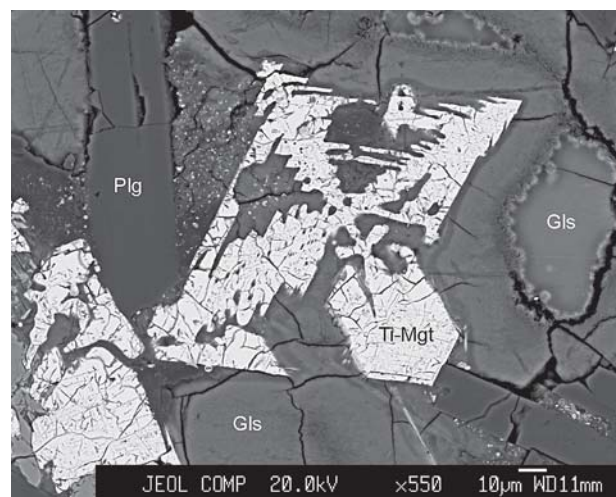


Рис. 4. ЭМ изображение крестообразного скелетного кристалла титаномагнетита в стекле

Средние составы аксессуарных оксидов титаномагнетита и ильменита, мас. %

N	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	FeO	MnO	MgO	CaO	Sum	Минерал
n=11	1.13	26.76	1.91	0.38	0.025	0.025	64.84	1.16	0.22	0.29	96.74	Тi-магнетит
n=9	0.79	27.29	1.91	0.45	0.007	0.026	63.92	2.34	0.07	0.25	97.06	Тi-магнетит
n=6	0.15	51.11	0.12	0.12	0.011	0.010	47.74	0.47	0.30	0.20	100.23	Ильменит
n=6	0.21	29.60	1.98	0.70	0.020	0.007	62.75	0.69	0.10	0.02	96.08	Тi-магнетит
n=5	0.09	51.54	0.13	0.11	0.001	0.014	47.62	0.48	0.61	0.09	100.69	Ильменит

Ф.Е.

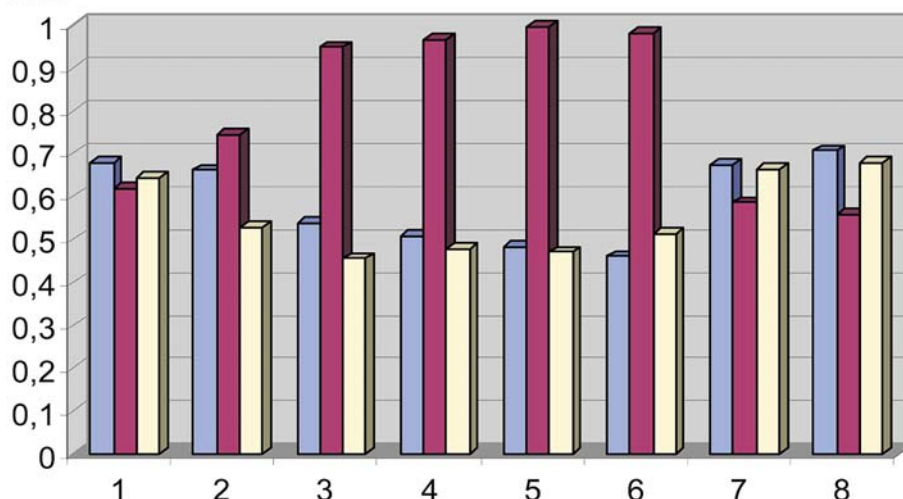


Рис. 5. Гистограмма соотношений катионов (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) по профилю (150 мкм) в крест удлинения зерна (рис. 3) вкрапленника авгита по результатам кристаллохимических пересчетов (формульные единицы — Ф. Е.) восьми микрозондовых анализов

та. Пересчет анализов титаномагнетитов дает соотношение $\text{Ilm} : \text{Mgt} = (39.8-71.9) : (59.7-25.1)$. В качестве примесей в титаномагнетите присутствуют (табл. 2): $\text{MnO} - 0.55-2.73$; $\text{V}_2\text{O}_3 - 0.13-0.89$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.15-2.41$; $\text{MgO} - 0-0.62$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0-0.075$ %; следы Ni, Cr. Состав примесей от образца к образцу изменяется.

Ильменит. Зерна ильменита образуют овальные и угловатые незональные трещиноватые выделения и сростки размером 100×200 мкм, но встречаются не во всех образцах породы. В качестве примесей в ильмените присутствуют (табл. 2): $\text{MnO} - 0.44-0.52$; $\text{V}_2\text{O}_3 - 0.0-0.26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.09-0.16$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0-0.044$; $\text{MgO} - 0.19-0.64$ %; следы Ni, Cr.

Последовательность кристаллизации минералов. 1. Магматическая стадия: вкрапленники авгита → вкрапленники плагиоклаза (лабрадор-битовнит) → обрастание авгита железистыми каймами, а плагиоклаза более натриевой разновидностью (андезином) → кристаллизация основной массы базальта микрокристаллов плагиоклаза (андезина), желе-

зистого авгита, гиперстена и рудных минералов титаномагнетита и Fe-ильменита → застывание вулканического стекла. 2. Автометаморфическая стадия: раскристаллизация вулканического стекла с образованием по нему вторичных минералов — хлорита, амфибола, титаномагнетита и выделения сульфидов (пирита и халькопирита). При этом привноса воды не требуется, так как она наследуется из самого стекла. 3. Зеленосланцевая фация метаморфизма: замещение пироксенов хлоритом. 4. Гидротермальная стадия: в пустотах и по трещинам в базальтах образуются агаты, аметист, кальцит, цеолиты и некоторые другие вторичные минералы.

Авторы искренне благодарны к. г.-м. н. С. Е. Борисовскому за помощь в аналитических исследованиях.

Литература

1. Макеев А. Б., Лебедев В. А., Брянчанинова Н. И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 348 с.
2. Mercier I.-C. C. Single-pyroxene thermobarometry // Tectonophysics, 1980. V. 70, N 1—4. P. 1—37.

О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе

С. Г. Мамонтова, М. А. Михайлов, Т. В. Дёмина, О. Ю. Белозёрова, Л. А. Богданова
ИГХ СО РАН, Иркутск; svelta@igc.irk.ru

Проблема структурной иерархии при фазовых переходах — одна из актуальных проблем современной минералогии и материаловедения. К наиболее интересным объектам для исследований такого рода относится твердофазное взаимодействие, где из исходных (нередко *рентгенаморфных*) веществ формируется *кристаллический* конечный продукт. Ранее [1] нами была показана высокая эффективность золь-гель методики подготовки прекурсора (рентгенаморфного ксерогеля состава $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$) для последующего твердофазного синтеза (ТФС) нестехиометричного бериллиевых индиалита (БИ). Здесь было установлено, что при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС, $\{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\}_4\text{Si}$) как источника кремнезёма, конечный продукт синтеза сформировался в результате последовательного преобразования веществ: рентгенаморфный ксерогель → фаза со структурой β -кварца (ФСКВ) → фаза со структурой петалита (ФСП) → БИ (рис. 1). Видно, что максимумы проявления *новообразованных* фаз в этом ряду отмечены при 910° (ФСКВ), 1015° (ФСП) и 1340° (БИ). Было предположено, что структурная трансформация вещества в рассматриваемом ряду отвечает *реконструктивному полиморфному переходу* [2]. Однако этот вывод был сделан лишь на основе рентгенографических данных (РФА). Понятно, что для подтверждения этой гипотезы о полиморфизме необходимы данные о химических составах обнаруженных соединений. Кроме того, с помощью микроскопа была выявлена эволюция *форм выделения* новообразований в ряду ФСКВ → ФСП → БИ [2].

Основной целью настоящей работы являлось определение химического состава основных фаз

(ФСКВ, ФСП, БИ), сформировавшихся при ТФС БИ, выяснение характера распределения элементов в них и выявление текстуры на микроном уровне.

Методика исследования

Способ получения изученных образцов золь-гель методом, основные результаты РФА и дифференциально-термического анализа (ДТА) описаны в работе [1]. В настоящей работе химический состав этих образцов, распределение элементов и текстурные особенности выяснялись с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА; микроанализатор Superprobe JXA-8200; ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1–10 мкм, время измерения 10 с). При расчёте кристаллохимических формул основных фаз (ФСКВ, ФСП, БИ) в результате РСМА вводилось количество BeO исходной смеси (4.80 мас. %). Приемлемость этого приёма подтверждена близостью суммы ($C_{\text{определяемых элементов}} + 4.80\% \text{ BeO}$) к 100 мас. %. В расчёт принимались данные, имеющие отклонение от общей суммы ($+1 \div -5$) мас. %. Уравнивание формул по зарядам проводилось варьированием доли бериллия. Расчет формул ФСКВ, ФСП и БИ проведён на количество атомов кислорода, соответствующее стехиометрии их структурных типов (AO_2 , $\text{ABC}_4\text{O}_{10}$, $\text{A}_2\text{BC}_2\text{D}_6\text{O}_{18}$), т. е. на 2, 10 или 18.

Результаты исследования и обсуждение

По результатам РСМА для трёх рассматриваемых фаз выявлены частицы нескольких текстурных типов. В температурной области I ($T_{\text{max}} = 910^\circ\text{C}$) — *неструктурированные (тёмные и светлые, состава*

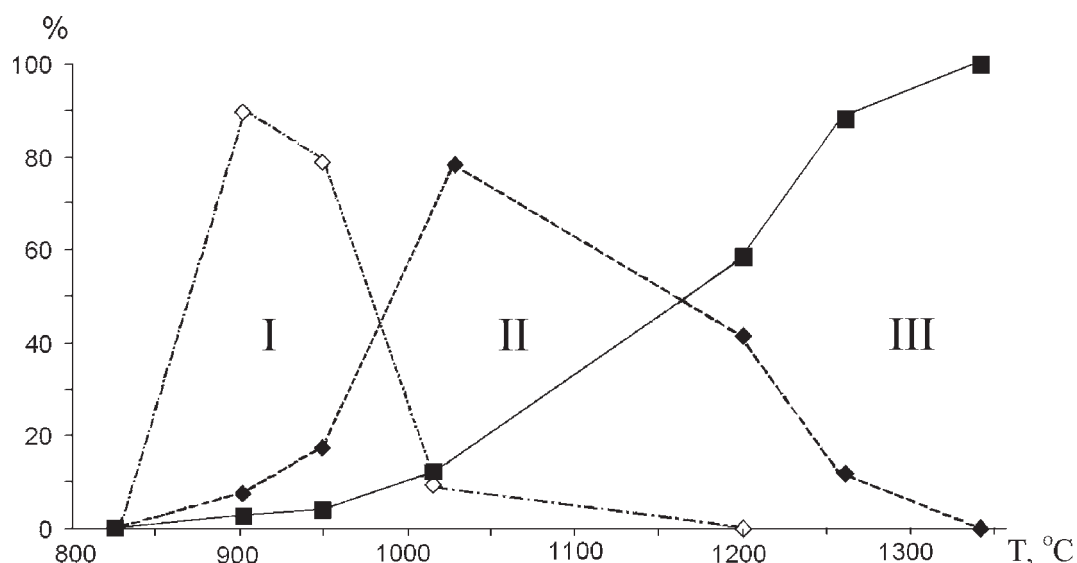


Рис. 1. Области проявления кристаллических фаз при твердофазном синтезе БИ. I — ФСКВ, II — ФСП, III — БИ (сокращения см. в тексте)

$Mg_{0.14}Be_{0.12}Al_{0.21}Si_{0.71}O_2$ и $Mg_{0.22}Be_{0.12}Al_{0.30}Si_{0.61}O_2$; вероятно, реликты исходного ксерогеля) и *структурированные* ($Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{0.67}O_2$; очевидно, ФСКВ). В области II ($T_{max} = 1015^\circ C$) — *структурированные* (тёмные и светлые, $Mg_{1.68}Be_{0.62}Al_{1.27}Si_{2.89}O_{10}$ и $Mg_{1.09}Be_{0.61}Al_{1.39}Si_{3.10}O_{10}$; соотносённые с ФСП) и *неструктурированные* ($Mg_{1.58}Be_{1.10}Al_{2.58}Si_{5.74}O_{18}$, вероятно, зарождающийся БИ). В поле III ($T_{max} = 1340^\circ C$) — *тёмная матрица* ($Mg_{1.87}Be_{1.09}Al_{2.30}Si_{5.79}O_{18}$) и *светлые области* ($Mg_{1.29}Be_{1.08}Al_{1.87}Si_{6.41}O_{18}$). Химический состав этих текстурных типов представлен графически на рис. 2, а вид текстур на микронном уровне — на рис. 3. Видно, что в области I светлые частицы без структуры обогащены кремнием, тёмные — алюминием, а структурированные — кремнием и магнием (рис. 2а). Судя по корреляциям «состав — показатель преломления», представленным для веществ системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ в работе [3], обогащение соединения кремнезёмом при обеднении оксидами магния и алюминия ведёт к уменьшению его показателя преломления (N). В соответствии с этим, для пробы области I обнаруженный $Ng = 1.528$ можно соотнести со светлыми бесструктурными частицами, а $Ng = 1.542$ — со структурированными и тёмными бесструктурными зёрнами (рис. 3а). В области II (рис. 3б) бесструктурный и светлый структурированный материалы обогащены в основном кремнием, а тёмный структурированный — магнием (рис. 2б). Здесь кристаллооптически выявлено, что ФСП представлена мелкими волокнистыми выделениями (до 0.006 мм в длину) внутри укрупняющихся зёрен ФСКВ. Однако размер индивидов ФСП оказался слишком мал для корректного определения их N. В области III светлые бесструктурные выделения обогащены кремнием по отношению к более тёмной

матрице, содержащей больше алюминия и магния (рис. 2в, 3в). В этой области по показателю преломления выделяются две фазы. Светлый бесструктурный материал соотносён с конечным БИ1 ($Ng = 1.534$), формирующимся из тёмной пористой матрицы БИ2 ($Ng = 1.544$).

Подчеркнём, что в области I сумма катионов (Si, Al, Be, Mg) превышает необходимую для структуры β -кварца на 0.21 форм. ед. (~ 21 отн. %, рис. 2а). Наиболее вероятно, что это превышение порождено внедрением магния и части бериллия, в полости структуры ФСКВ с образованием «начинённой производной структуры» (stuffed derivatives of silica structure), по Бюргеру [4]. В области II превышение суммы катионов для структуры ФСП намного меньше: ~4.7 отн. % (0.28 форм. ед.) для высокомагниевого структурированного материала и ~3.7 отн. % (0.22 форм. ед.) для неструктурированного (рис. 2б). Этот избыток катионов обусловлен, вероятнее всего, незначительным количеством магния, не вошедшего в структуру типа петалита. В области III для тёмной пористой матрицы сумма катионов совпадает с количеством позиций в БИ, а в светлых бесструктурных выделениях наблюдается даже дефицит катионного заполнения (0.35 форм. ед. ~ 3.18 отн. %, рис. 2в).

Данная работа показала, как описанное нами ранее преобразование, на локальном уровне выраженное схемой $MgO_4^{ФСКВ} + AlO_4^{ФСКВ} \rightarrow MgO_4^{ФСП} + AlO_4^{ФСП} \rightarrow MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$ [1], соответствует процессу последовательного поэтапного избавления образующихся структур от избыточных катионов — «начинки». Освобождение предыдущей структуры (в нашем случае ФСКВ) от «начинки» происходит путём формирования последующей структуры, способной уменьшить рассматриваемый избыток вовлече-

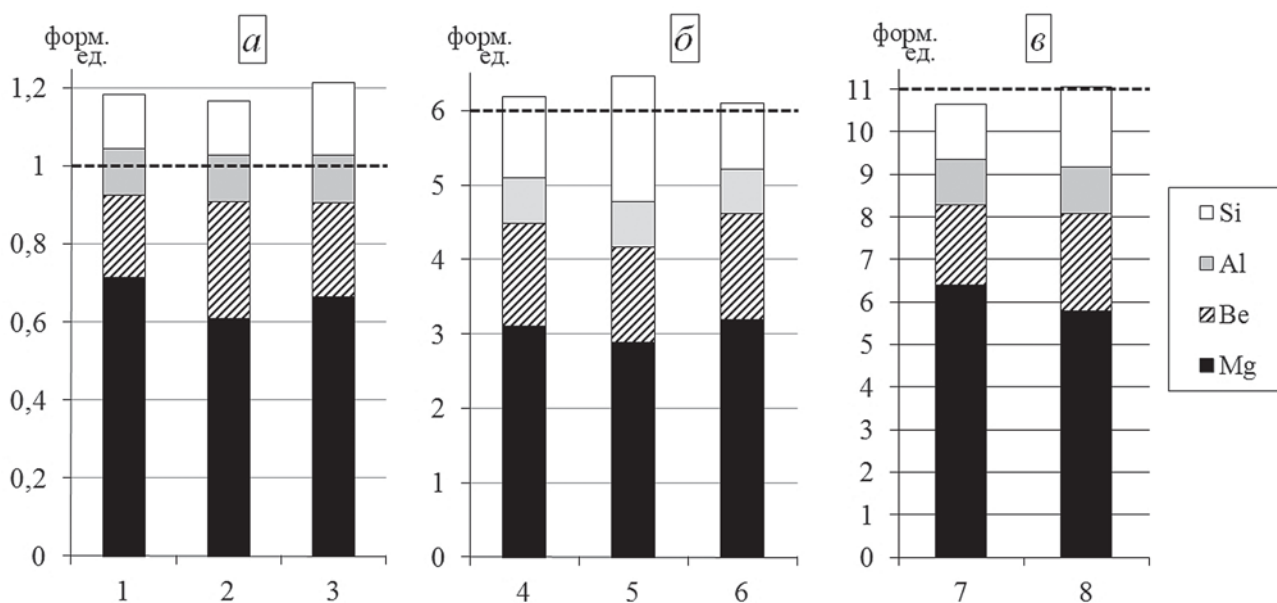


Рис. 2. Химический состав текстурных типов (частицы области I: 1 и 2 — светлые и тёмные бесструктурные, 3 — структурированные; материал области II: 4 — бесструктурный, 5 и 6 — светлый и тёмный структурированный; область III: 7 — светлые бесструктурные выделения, 8 — тёмная матрица). Пунктиром показано количество форм. ед. катионов, соответствующее стехиометрии структурных типов ФСКВ, ФСП и БИ

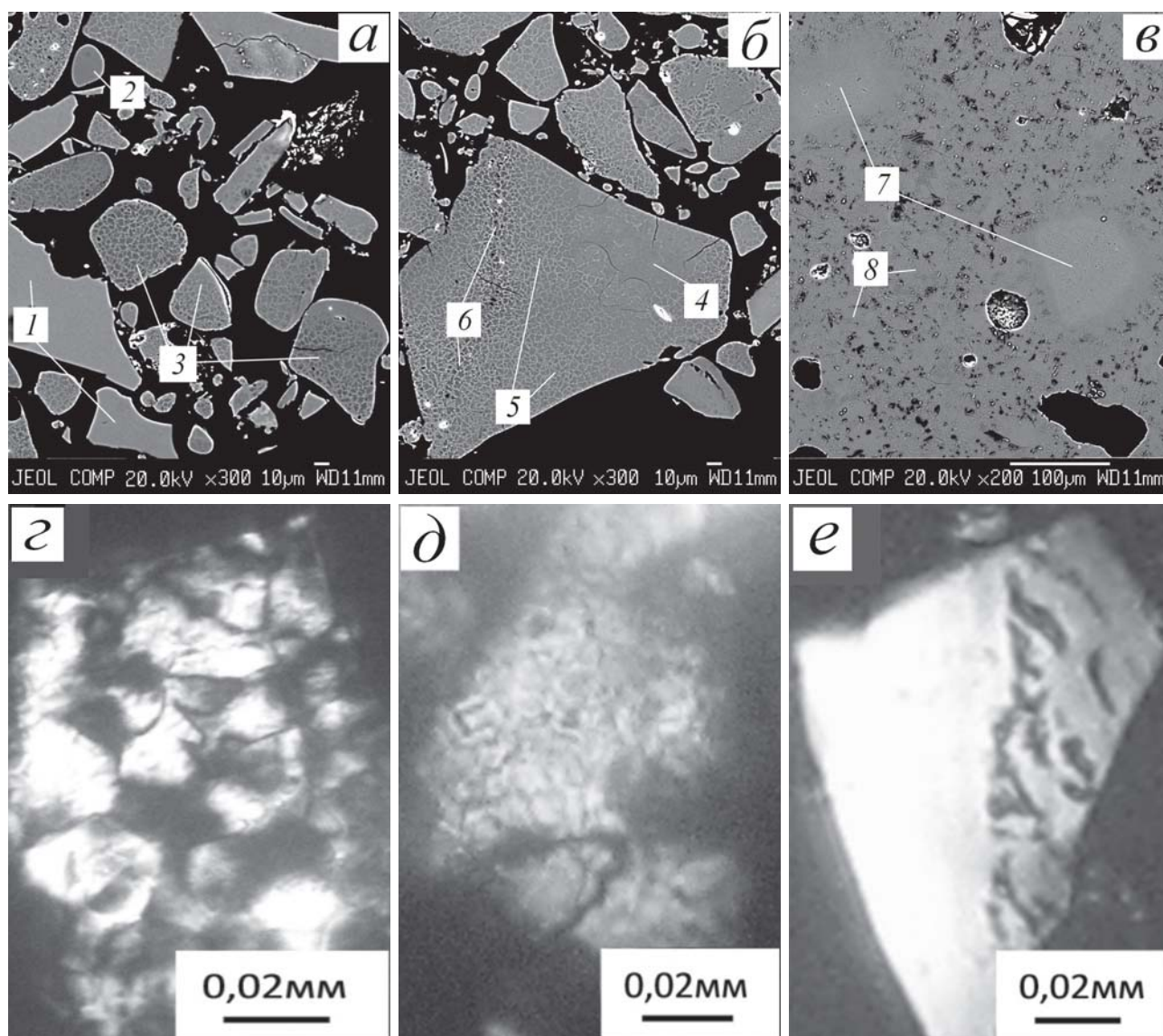


Рис. 3. Вид материала областей I, II и III: РСМА (а, б, в) и кристаллооптика (г, д, е)

нием его в свою кристаллическую решётку — вплоть до образования равновесного БИ, характеризующегося отсутствием этого избытка. В этом и проявляется *иерархия структур*, реализующаяся в описанном твердофазном процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-05-00712).

Литература

1. Мамонтова С. Г., Михайлов М. А., Дёмина Т. В. Богданова Л. А. Формирование бериллиевого индиалита в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора // Изв. Сиб отд-ия секц. наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых, 2010, № 2 (37) Иркутск: ИРГТУ. С. 77—82.

2. Михайлов М. А. Создание фазовых портретов вещества — новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Тез. докл. XVII Междунар. совещ. по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. СПб, 2011. С. 54—55.

3. Демина Т. В., Михайлов М. А. Температурная эволюция расплава $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (по данным кристаллооптического изучения продуктов закалки) // ЗРМО, № 2, 2012. С. 115—129.

4. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. 430 с.

5. Михайлов М. А., Козлов А. Н., Богданова Л. А., Демина Т. В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М., 2009. С. 203.

Идентификация некоторых ископаемых смол методом инфракрасной спектроскопии

О. В. Мартиросян

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *olgakovaleva1977@mail.ru*

Ископаемые смолы представляют собой фоссилизированную живицу хвойных деревьев. Они были выделены в отдельную группу в минералогических классификациях уже давно [1–3], но ранее классификационным признаком являлся их вещественный состав, и в одну группу вместе с ними нередко попадали твердые битумы, генетически и по характеру своему ничего общего с ними не имеющими. В дальнейшем, классификации были основаны на химическом анализе и данных ботаники [4–6]. В настоящее время существует классификация ископаемых смол [7–9] основанная на их структурных особенностях. В ней ископаемые смолы разделены на пять классов, где к I классу отнесены полимерные ископаемые смолы с преобладающим лабдановым скелетом. Смолы классов II и III имеют кадиленовый и стирольный скелет, а классов IV и V не содержат полимерных структур. Ископаемые смолы класса V имеют абиетиновый и пимаровый скелеты. Несмотря на это, авторы признают, что для подразделения смол важна комбинация химических, биологических и геологических свойств. Таким образом, до сих пор не существует общепринятой классификации ископаемых смол. Кроме того, такие методы установления свойств ископаемых смол как элементный состав, твердость, растворимость в различных растворителях, температуры плавления и размягчения, плотность, показатель преломления в наше время недостаточны для того, чтобы дать нам точную идентификацию ископаемых смол. Трудности выделения типов ископаемых смол заключаются также в том, что до сих пор не установлено, какие различия имеются между смолами различных родов и видов растительности, как они ведут себя в процессе фоссилизации.

Целью нашей работы было исследование молекулярной структуры ископаемых смол с помощью

метода инфракрасной спектроскопии (ИКС) и определение их основных различий между собой. Нами были исследованы ископаемые смолы из коллекции д. г-м. н М. А. Богдасарова (Брестский университет, Брест): сукциниты, румэниты, ретиниты, геданиты, валховит, кранцит из всех крупных смолоносных провинций Северной Евразии (Балтийско-Днепровская, Арктическая, Дальневосточная (Приморский край, о. Сахалин, восточное побережье Камчатки и бассейн реки Анадырь). В Европе находки ископаемых смол известны в Германии, Чехии, Румынии и др. Копалы из Австралии, Мадагаскара, Колумбии; ретинит и глэссит из провинции Саравак (Малайзия). Бирмит и копал из Бирмы. Живица хвойных *Pinus silvestris*, *Pinus sibirica*, *Pinus pallasiana*, *Picea*, *Cupressus lusitanica*.

Для изучения ископаемых смол методом ИКС образцы перетирали с бромидом калия. Затем из полученного порошка при помощи пресса изготавливались таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре Инфралюм ФТ-801, фирмы «Люмэкс-Сибирь» (Россия), в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , числом сканирований 32.

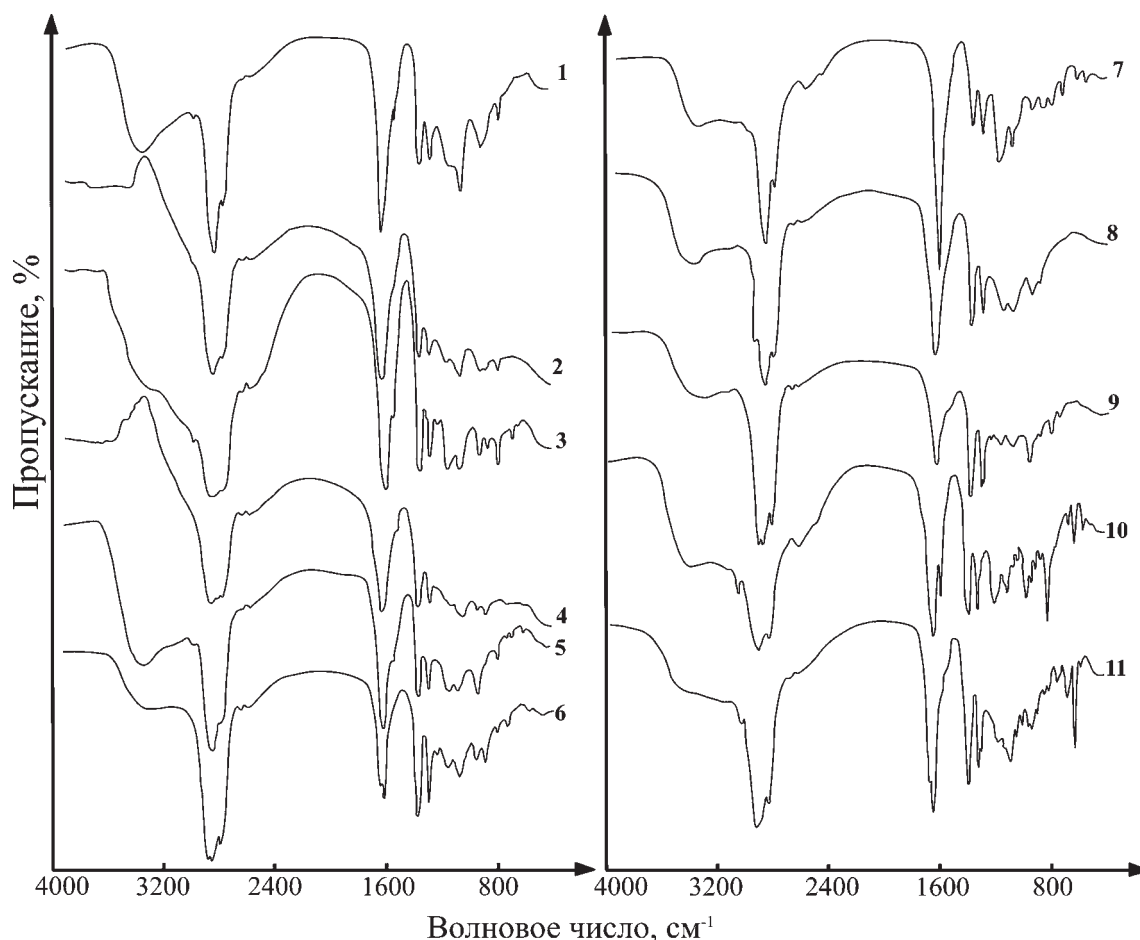
Полученные ИК-спектры изученных нами объектов не отличаются от ранее описанных в многочисленных работах по ИК-спектроскопии ископаемых смол [10–14]. Однако редко встречаются работы где бы приводилось сравнение ИК-спектров ископаемых смол позволяющее идентифицировать отдельный их тип. В данной работе будет сделана такая попытка.

На ИК-спектрах изученных образцов ископаемых смол и живицы отмечаются полосы поглощения различных функциональных групп (см. рисунок, табл. 1). Заметим, что полосы поглощения кислородсодержащих групп имеют высокую интенсивность.

Таблица 1

Полосы поглощения различных функциональных групп в ископаемых смолах и живицы

Ископаемая смола	Волновое число см^{-1}											
	1700<1730	1250<1160	—	—	—	—	888	—	—	—	—	—
Сукцинит	1700<1730	1250<1160	—	—	—	—	888	—	—	—	—	—
Румэнит	1700<1730	1250<1160	—	—	—	—	976	—	—	—	—	—
Ретинит	1700>1730	1250≈1160	1085	—	1600	975	888	824	—	792	—	—
Геданит	1700>1730	1250≈1160	1085	—	—	972	888	—	—	792	—	—
Гедано-сукцинит	1700<1730	1250<1160	—	—	—	975	888	—	—	—	—	—
Валховит	1700>1730	1250≈1160	—	—	1600	988	—	—	—	792	—	—
Бирмит	1700>1730	1250<1160	—	—	—	973	888	—	814	—	—	—
Кранцит	1704>1730	1250<1160	1085	—	1600	979	—	825	—	—	750	700
Глэссит	1700	1250≈1160	—	1045	1600	973	886	827	—	792	—	—
Живица	1700	1250>1160	—	1040	1600 1514	952	888	824	—	—	—	700
Копалы	1700>1730	1250>1160	—	1040	1600	979	888	824	—	792	—	700



ИК-спектры различных ископаемых смол и живицы современных хвойных:

1 — сукцинит из Пальмникенского месторождения (Россия), Pg_2 ; 2 — гедано-сукцинит, Клесово, (Украина), Pg_{2-3} ; 3 — геданит, озеро Тастах (Якутия), Pg_{2-3} ; 4 — румэнит р. Найба (Сахалин), Pg_1 ; 5 — ретинит, р. Лямпущка (Якутия), K_2 ; 6 — бирмит (Бирма), Ng_1 ; 7 — живица рода *Pinus silvestris*; 8 — валховит (образец из Музея Земли в Варшаве); 9 — глэссит (образец из Музея Земли в Варшаве); 10 — копал (Австралия); 11 — кранцит (образец из Музея Земли в Варшаве)

Выявленная особенность объективно подтверждает высокую степень окисления таких образцов, которая визуальнo фиксируется по окраске, характеру поверхности и внутренней структуре зерен. Наблюдающаяся размытость полосы валентных колебаний гидроксильных групп достаточно типична, о чем свидетельствуют и данные Б. И. Сребродольского [15], который впервые обнаружил эту особенность ИК-спектров у гипергенно измененных образцов ископаемых смол. Показательно, что отличительной особенностью ИК-спектров хрупких смол от вязких является наличие поглощения при 1600 см^{-1} , которое можно связать с ароматическими структурами, а также при 792 см^{-1} .

Анализ данных ИК-спектроскопии позволил идентифицировать ископаемые смолы вплоть до достоверного определения их типа. Результатом анализа служит построенная нами таблица 2 диагностики природных смол по особенностям их ИК-спектров. Так, уникальной характеристикой *сукцинита* является наличие так называемого «балтийского зубца» — присутствие широкого горизонтального отрезка в диапазоне $1250\text{—}1195\text{ см}^{-1}$ с острым пиком, достига-

ющим максимальной интенсивности приблизительно при 1160 см^{-1} . После, поглощение уменьшается очень быстро. *Гедано-сукциниты* отличаются от сукцинитов тем, что для них характерно более ярко выраженная полоса при 1250 см^{-1} , хотя форма «балтийского зубца» сохраняется ($1250 < 1160\text{ см}^{-1}$). Для *геданитов* характерно одинаковая интенсивность полос поглощения в области $1250 \approx 1160\text{ см}^{-1}$ и наличие интенсивной полосы при 888 см^{-1} и довольно значительное поглощение карбонильной группы с максимумом при 1700 см^{-1} . *Румэниты* можно идентифицировать по наличию полосы при 976 см^{-1} и отсутствию полос при $888, 792\text{ см}^{-1}$. Для *ретинитов*, как правило, характерно одинаковая интенсивность полос поглощения при 1250 и 1160 см^{-1} . Наблюдаются слабые полосы при $888, 824$ и 792 см^{-1} . Полоса карбонильной связи имеет максимум при 1700 см^{-1} . Для смол группы *валховита* характерны одинаковая интенсивность полос «балтийского зубца» $1250 \approx 1160\text{ см}^{-1}$, слабая полоса при 988 см^{-1} . Полоса карбонильной группы имеет максимум при 1700 см^{-1} . *Бирмит* на ИК-спектрах имеет незначительную интенсивность полосы при 1700 см^{-1} и четкие полосы при $973, 888$ и 814 см^{-1} .

Главные различия ИК-спектров различных видов ископаемых смол и живицы

Волновое число, см ⁻¹	Значение
3400—3560	ν (ОН) свободной группы карбоксила
3130	ν (ОН) димеров карбоновых кислот
3080	ν (C—H=) ароматических связей
3000—2800	ν (CH, CH ₂ , CH ₃) ассиметричных, симметричных колебаний алифатических групп
2750, 2650	ν (ОН) связанной группы карбоксила
1730	ν (C=O) в эфирах
1700	ν (C=O) группы карбоксила
1620—1650	CR ₁ R ₂ =CH ₂ или C=O групп которые имеют сопряжение с группой C=C ароматического или циклического радикала
1600	ν (C=C) ароматического скелета
1514	ν (C=C) ароматического скелета
1458	ν (C=C) ароматического скелета, но эта полоса часто перекрывается полосой δ (=CH ₂) групп находящихся рядом с карбонильной группой
1370	δ (C—O), которая тесно связана с плоскостными колебаниями группы ОН
1275	ν (C—O) группы карбоксила
1170	ν (C—O) эфиров
1085—1040	ν (C—O) в спиртах
1020—1030	ν (CO—O)
976	δ as (=C—H) внеплоскостные деформационные колебания
888	ω (C=CH ₂) внеплоскостные всеерные колебания
824	—CH=CH—COOR
814	—CH=CH— тритерпенов
792	ν (C—C) связей в гидрофенантреновой системе
750	δ (CH ₃) в коротких цепях
700	δ C—H

Для *кранцита* полосы составляющие «балтийский зубец» имеют соотношение как у сукцинитов, но интенсивность полос карбонильной группы другое ($1704 > 1730$ см⁻¹). От других ископаемых смол *кранцит* отличается четкой и интенсивной полосой при 700 см⁻¹, а также наличием четкой, но менее интенсивной полосы при 750 см⁻¹. Их наличие служит доказательством поглощения на монозамещенных ароматических соединениях. На ИК-спектрах *глѣсита* максимум поглощения карбонильной группы приходится на 1700 см⁻¹. Однако интенсивность этой полосы незначительна по сравнению с другими образцами ископаемых смол. Полосы при 1250 и 1160 см⁻¹ имеют одинаковую интенсивность. Высокий уровень поглощения наблюдается в области $1045—1046$, а также при 886 и 827 см⁻¹. Поглощение при 972 см⁻¹ незначительное. Структура *живицы* современных хвойных схожа с таковыми канифоли и абиетиновой кислоты. Для *копалов* полоса карбонильной группы имеет максимум при 1700 см⁻¹. Соотношение полос $1250 > 1160$ см⁻¹ является характерным для абиетиновой кислоты. Наблюдается заметное поглощение при 1040 , 888 и 700 см⁻¹.

Таким образом, ИКС дает возможность идентифицировать исследуемые смолы вплоть до определения типа, что позволяет вплотную приблизиться к созданию современной классификации ископаемых смол. Хотя отметим, что без помощи химика детальная интерпретация результатов анализа, полученных с помощью данного метода, весьма трудоемка.

Литература

1. Lapparent A. Cours de Mineralogy. Paris, 1899.
2. Dana J. S. The system of mineralogy, 1911.
3. Hintze. C. Handbuch der Mineralogie, B. I, IV, T. 2. Berlin und Leipzig, 1933. 1340 p.
4. Stuetzel H. Systematik und tabellen der fossilen Harze. Fortschritte d mineral, Kristallogr. und Petrogr. 1932, V. 16. 138 p.
5. Tschirch A., Stock E. Die Harze (Resins), Borntraeger, Berlin, 1936.
6. Pactl J. A system of caustobiolites. Tscherma's mineral und petrograph mitteilungen, 1953. V.3. P. 323—347.
7. Anderson K. B., Winans R. E. and Botto R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinites // Org. Geochem, 1992. Vol. 18, No.6, P. 829—841.
8. Anderson K. B and Botto R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere-III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite // Org. Geochem. 1993, Vol. 20, No.7, P. 1027—1038.
9. Anderson K. B. New evidence concerning the structure, composition and maturation of class I (polylabdanoid) resinites // Org. Geochemistry, 1997. V.25 (3/4). P. 105—129.
10. Beck C. W., Wilbur E., Meret S., Kossove D., Kermani K. The infra-red spectra of amber and the identification of Baltic amber. Archaeometry, 1965. V 8. P. 96—109.
11. Савкевич С. С. Янтарь. Л.: Недра, 1970. 190 с.
12. Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей / Н. П. Юшкин. Препринт. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1973. 45 с.
13. Kosmowska-Ceranowicz B. Estudios Del Museo De Ciencias Naturales De Alava, 14(Numero especial 2), 1999. P. 73—117.
14. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы северной Евразии. Брест: Изд-во БрГУ. 2005. 175 с.
15. Сребродольский Б. И. Янтарь Украины. Киев.: Наукова думка. 1980. 124 с.

Современная методология исследования дегидратационной структуризации биологических субстратов

А. К. Мартусевич¹, Ж. Г. Симонова², О. Б. Жданова², П. Л. Кривоногова³

¹Нижегородский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии, Нижний Новгород; cryst-mart@yandex.ru

²Кировская государственная медицинская академия, Киров

³Нижегородский научно-исследовательский кожно-венерологический институт, Нижний Новгород

Фундаментальной основой гистологического анализа является подробное исследование специально подготовленных микропрепаратов, представляющих собой фиксированные срезы тех или иных тканей, которые и служат непосредственным субстратом последующего рассмотрения. В последнее время этот традиционный подход был существенно расширен за счет появления принципиально нового направления — «морфологии биологических жидкостей» [1]. Логика подобной экстраполяции состоит в том, что препараты, полученные путем применения методов биокристаллоскопии, могут быть представлены как дегидратированный «отпечаток» жидкой ткани организма (фация). Данный принцип, а также применяемый абсолютным большинством исследователей морфологический подход к описанию и оценке результатов кристаллизации биологических субстратов позволяют верифицировать указанное видение проблемы [2—5].

Специфика анализируемого биоматериала накладывает существенный отпечаток на все этапы исследования — от забора биосред и пробоподготовки до непосредственной оценки сформировавшихся фаций. Именно поэтому биокристаллоскопические методы составляют аппарат нового самостоятельного направления медико-биологического профиля — биокристалломики. В соответствии с нашими представлениями, биокристалломик — синтетическая дисциплина о био-ассоциированном кристаллогенезе, его физико-химической сущности, функциональном значении, а также механизмах и особенностях образования, существования и деградации биогенных кристаллов [6]. Данное направление, в свою очередь требует наличия специфического подбора и классификации методических подходов, используемых в биокристалломике.

В настоящее время предложено более 30 различных биокристаллоскопических методов. Важно отметить, что принципиально их можно разделить на две группы, такие как методы пробоподготовки и методы исследования кристаллогенных и инициирующих свойств биосубстратов.

Среди методов пробоподготовки можно выделить три следующие группы:

1. Кристаллоскопические методы, базирующиеся на изучении непосредственно кристаллогенных свойств биообъектов. Предложенные в настоящее время подходы, отнесенные к данной группе, раз-

личаются преимущественно особенностями режима получения биогенных кристаллов.

2. Тезиграфические методы, позволяющие производить анализ инициирующих свойств биосубстратов. Общим принципом, заложенным в данную группу подходов, является сокристаллизация оцениваемого объекта и модулятора кристаллогенеза. К тезиграфическим методам целесообразно причислить биокристаллопровокационные тесты, заключающиеся в сокристаллизации биологического субстрата с активным метаболитом, характеризующим конкретную патологию, с целью прогнозирования поведения биосистемы и макроорганизма при прогрессировании последней.

3. Методы экспериментальной биокристалломики, позволяющие проводить с высыхающей биосистемой манипуляции в целях разработки способов создания управляемого биокристаллогенеза.

Методы исследования биогенных кристаллов, с наших позиций, целесообразно подразделять на статические, позволяющие оценить результат кристаллогенеза, и динамические, отражающие процесс кристаллизации биологического субстрата.

В спектр статических методов биокристалломики в настоящее время входят спектрометрическое исследование, визуаметрия и термография фаций. Спектрометрия осуществляется при длине волны 300—450 нм. Измерения проводят по отношению к стеклу для кристаллоскопической и по отношению к базисному веществу на стекле — в случае тезиграфической фации. Для визуаметрии фаций применяют специализированный морфометрический комплекс, позволяющий переводить изображение непосредственно в память компьютера. В дальнейшем изображения подвергаются параметрическому анализу [7]. Перечисленные параметры имеют аналогичную смысловую нагрузку для кристаллоскопических и тезиграфических фаций. При термографическом исследовании оценивается структура распределения температур по поверхности фации, выделяются отдельные температурные поля, рассчитываются градиенты температур в центре и по периферии образца.

К динамическим методам исследования био-ассоциированного кристаллогенеза можно отнести биогравиометрию, протеогравиометрию и регистрацию акусто-механического импеданса (АМИ) высыхающих капель. Кроме того, термографическое исследование и визуаметрию фаций можно осуществлять

и в динамике кристаллизации. Биогравиметрия заключается в регистрации продолжительности времени, в течение которого происходит убывание каждой контролируемой единицы массы высыхающего образца вплоть до достижения стабильного веса препарата. В отличие от биогравиметрии, при использовании протеогравиметрии оценивается убывание каждой контролируемой единицы диаметра краевой зоны образца. Для регистрации АМИ высыхающих капель применяется прибор, разработанный ИПФ РАН совместно с компанией Aria Analytics (США) [8]. АМИ является величиной акустического или механического импеданса объекта, нагружающего кварц в режиме сдвиговых колебаний. Значения АМИ капли вычисляются из измеряемой величины электрической проводимости и выводятся на экран в режиме реального времени.

Отдельно важно остановиться на способах оценки результата биокристаллоскопического анализа — фации. Данный кристалло-аморфный «рисунок» может быть охарактеризован с нескольких позиций. Так, большинством исследователей исповедуется «фотографический подход», основанный на сопоставлении образцов с аналогами, для которых известны искомые данные [1, 2, 4, 5]. В то же время высокая степень субъективности данного исследования существенно ограничивает область его применения.

Вторым способом описания кристаллограмм является поиск в них «маркерных» структур или морфологических особенностей (разломы, отдельности и др.), ранее соотнесенных с теми или иными физиологическими или патологическими состояниями организма [3, 9]. Данный метод в большей степени позволяет объективизировать биокристаллоскопическое исследование, но также не лишен недостатков, в числе которых низкая специфичность «маркеров», их ассоциированность с конкретным биосубстратом, значительная вариабельность структуры выявляемых морфотипов, слабая изученность вопроса о «маркерах» сочетанных состояний и т. д.

Наконец, третьим, наиболее четко оценивающим особенностями кристаллогенеза биологических субстратов, является морфометрия. Она может быть реализована в форме визуальных критериев (визуаметрии), а также компьютерного программного анализа изображений (видеофайлов) кристаллограмм [10]. В этом плане нами сформирована, обоснована и предложена к использованию собственная система визуальных параметров описания результата свободного и инициированного кристаллообразования биосред человека и животных [7]. Последняя позволяет интегрально, с качественно-количественных позиций изучать кристаллизацию биосубстратов.

Несколько иным способом объективизации данных биокристаллоскопического теста является

применение специализированных программ обработки изображений (комплексы ВидеоМорфотест, ProtoBlood, ProtoSaliva и др.) [10]. Характеризуя данный подход, необходимо подчеркнуть, что, с одной стороны, применение машинного обсчета максимально устраняет субъективный компонент анализа, но, с другой стороны, полная формализация описания кристаллограммы, основанная на ограниченной базе морфотипов кристаллов и их структурных вариантов, существенно снижает чувствительность и информативность компьютерной морфометрии фаций.

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что современная биокристалломика, располагая широким спектром методических приемов, позволяющих дифференцированно подходить к исследованию как процесса дегидратации капли биологической жидкости, так и к описанию динамики и результата дегидратации, способна стать удобным инструментом в оценке состояния пациентов при проведении восстановительного лечения.

Литература

1. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризопраз, 2001. 304 с.
2. Антропова И. П., Габинский Я. Л. Кристаллизация биожидкости в закрытой ячейке на примере слюны // Клиническая лабораторная диагностика. 1997. № 8. С. 36—38.
3. Денисов А. Б. Алгоритм оценки кристаллических фигур, полученных при высушивании смешанной слюны // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2004. Т. 136. № 7. С. 37—40.
4. Каликштейн Д. Б., Мороз Л. А., Квитко Н. Н. с соавт. Кристаллографическое исследование биологических субстратов // Клиническая медицина. 1990. № 4. С. 28—31.
5. Савина Л. В. Кристаллоскопические структуры сыворотки крови здорового и больного человека. Краснодар, 1999. 238 с.
6. Мартусевич А. К. Биокристалломика как наука о спонтанном, направленном и управляемом биокристаллогенезе // Информатика и системы управления. 2008. № 2. С. 145—148.
7. Мартусевич А. К., Камакин Н. Ф. Унифицированный алгоритм исследования свободного и инициированного кристаллогенеза биологических жидкостей // Клиническая лабораторная диагностика. 2007. №6. С. 21—24.
8. Яхно Т. А. с соавт. Новая технология исследования многокомпонентных жидкостей с использованием кварцевого резонатора. Теоретическое обоснование и приложения // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 22—29.
9. Волчецкий А. Л., Рувинова Л. Г., Спасенников Б. А. с соавт. Кристаллизация и кристаллография: медико-биологические аспекты. Архангельск, 1999. 374 с.
10. Бузовера М. Э., Шишпор И. В., Шатохина С. Н. с соавт. Морфометрический анализ фаций сыворотки крови // Клиническая лабораторная диагностика. 2003. № 9. С. 22—23.

Углеродное вещество в карбонатитах Косьюского массива (Средний Тиман, Россия)

А. Н. Мингалева, С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; anmingalev@gmail.com

Интерес к карбонатитам с конца XX века активизировался, в связи с известными находками алмазов [1, 2]. Ранее в карбонатитах Косьюского массива был обнаружен графит, среди частиц которого найдены псевдоморфозы по алмазу преимущественно комбинационного габитуса [3]. В связи с этим, всестороннее исследование углеродного вещества является весьма актуальным.

Ранее при петрографических исследованиях нами было установлено несколько разновидностей форм выделения углеродного вещества (УВ) — вкрапленное, сгруппированное и тонкодисперсное, а также вуалеподобное [4]. В породе они распределены во внутризерновом и межзерновом пространствах, а также в зонах дробления и расщепления. Следует отметить, что УВ в исследуемых породах распространено неравномерно, находится в небольшом количестве и имеет микроскопические размеры выделений, порядка первых микрометров и менее.

Карбонатиты Косьюского массива являются сложными, многостадийными образованиями. На сегодняшний день все еще ведутся споры об их генезисе. Согласно последним представлениям косьюские карбонатиты характеризуются тремя стадиями формирования — магматической, автометасоматической и гидротермальной [5], для каждой из которых в данной работе нами описывается характер распределения УВ.

В карбонатитах магматической стадии УВ было обнаружено и диагностировано в единичных обособленных включениях размером около 1 мкм в анатазе в ассоциации с рутилом, тальком, молибденитом и халькопиритом. Согласно данным КР-спектроскопии данное УВ является полностью аморфным и предположительно относится к углероду алмазоподобного типа с широкой полосой в области 1300 см^{-1} , характеризующей суперпозицию рамановски активных мод sp^3 -углерода [6].

Для карбонатитов автометасоматической стадии установлено, что, УВ встречается существенно чаще и распределено в породе локально, формирует в основном отдельные вкрапленные частицы и группы. УВ приурочено к зернам карбоната, полевого шпата, а также границам сростаний карбоната и эгирина, карбоната и флогопита, карбоната и кварца, карбоната и полевого шпата. В этих же участках может присутствовать и тонкодисперсное УВ, которое придает породе или отдельным зернам сероватый и коричневатый-серый оттенок, в зависимости от особенностей его расположения. Спектроскопические особенности характеризуют углеродное вещество данной стадии как нанокристаллический графит.

Карбонатиты гидротермальной стадии преобразования отличаются существенно более высокой концентрацией углеродного вещества. УВ находится в любых формах выделения с преобладанием тонкодисперсного и вуалеподобного вида и концентрируется в основном в зонах катаклаза, выполняет микротрещины, образует прерывистые прожилки, в местах раздувов которых возникают вытянутые линзочки. В участках наиболее сильной проработки породы увеличивается и плотность распределения частиц тонкодисперсного (пылевидного) УВ, появляется вуалеподобная форма выделения. Вуалеподобное УВ характеризуется тем, что частично «пропитывает» породу, состоящую практически полностью из микроскопических, пелитизированных разностей. В местах, где встречаются обломки пород или минералов, не подвергнутые полному истиранию, вуалеподобное УВ обволакивает их снаружи. В таких случаях в породе появляется флюидальная текстура и создается впечатление, что обломки «плавают» в углеродной массе. По данным КР-спектроскопии установлено, что УВ для данной стадии преобразования карбонатитов представлено шунгитоподобным углеродом и нанокристаллическим графитом.

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлено, что основная масса УВ косьюских карбонатитов приурочена к постмагматическим стадиям формирования, при этом для всех стадий, в том числе для магматической, преимущественно характерна достаточно низкая степень упорядочения углерода. Особый интерес вызывают частицы, которые являются предположительно аморфным алмазоподобным углеродом. Примечательно, что они были обнаружены «in situ» в карбонатите магматической стадии формирования. Высококристаллические частицы графита, в том числе псевдоморфозы по алмазу, имеют аксессуарный характер, их принадлежность к той или иной стадии формирования карбонатита еще не установлена.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-5-1026 и гранта УрО РАН для молодых учёных и аспирантов № 10-5-НП-441.

Литература

1. Djuraev A. D., Divaev F. K. Melanocratic carbonatites — new type of diamond-bearing rocks, Uzbekistan / Mineral Deposits: Processes to Processing. Stanley et al. (eds.), Balkema, Rotterdam, 1999. V. 1. P. 639—642.
2. Лапин А. В., Диваев Ф. К., Костицын Ю. А. Петрохимическая типизация карбонатитоподобных пород Чагатайского комплекса Тянь-Шаня в связи с проблемой алмазности // Петрология, 2005. Т. 13. № 5. С. 548—560.

3. Шумилова Т. Г., Филлипов В. Н., Каблис Г. Н. Графит и его псевдоморфозы по алмазу в карбонатитах Косьюского массива (Тиман) // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 137—138.

4. Мингалев А. Н. Исаенко С. И. Разнообразие форм выделения углеродного вещества в карбонатитах Косьюского массива (Средний Тиман, Россия) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 19-й научной конференции Ин-та

геол. Коми НЦ УрО РАН (8—10 декабря, 2010 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2010.

5. Шумилова Т. Г., Ковальчук Н. С., Мингалев А. Н., Диваев Ф. К. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов карбонатитов Косьюского массива (Средний Тиман) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012 (в печати).

6. Karczewska A. T. Diamonds in meteorites — Raman mapping and cathodoluminescence studies / Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2010. V. 43. № 1. P. 94—107.

Электрические свойства керамических материалов на основе ильменитсодержащего сырья

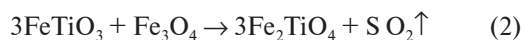
Л. Ю. Назарова, Н. А. Секушин, Ю. И. Рябков
ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *nazarova-lu@chemi.komisc.ru*

Интерес к ильменитсодержащему сырью сохраняется в связи с выявлением новых возможностей использования его для получения технически важных материалов. Синтез, структура и химический состав стеклокерамических продуктов, полученных в результате термообработки ильменитсодержащего минерального сырья, подробно описаны в работах [1–3]. Ильменит, а также керамика и композиты на его основе являются эффективными поглотителями СВЧ-излучения [1], что вызывает значительный интерес к изучению электрических свойств этих материалов. Нами проведены исследования электрических свойств полупроводниковых поликристаллических материалов, полученных в результате термообработки двух видов природного сырья — ильменита Пижемского (Республика Коми) и Кусинского (Центрально-Уральская зона) месторождений.

Пижемский ильменит в результате вторичных процессов имеет нестехиометрический состав (образец 1, таблица). Поскольку в исследуемом образце ильменита Пижемского месторождения имеется избыток оксида титана, то термообработка в вакууме при температуре 1200 °С в течение 1 часа приводит к образованию ферропсевдобрукита:



Кусинское месторождение относится к ильменит-магнетитовой формации титаномagnetитовых месторождений [4], поэтому руды, залегающие в габбро-амфиболитах, состоят главным образом из магнетита (60–80 %) и ильменита (20–40 %) (образец 2, таблица). В данном случае термообработка в вакууме при температуре 1450 °С в течение 1 часа приводит к образованию ульвошпинели Fe_2TiO_4 :



На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения (Tescan VEGA3 SBU) ферропсевдобрукитовой керамики (ФПБК) и ульвошпинелевой керамики (УШК). Введение в шихтовые смеси минерализаторов (6 мас. % MgO и 0.5 мас. % $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$) способствовало образованию стеклофазы. Основными элементами микроструктуры являются кристаллические зёрна, размер которых достигает 10 мкм, и силикатная стеклофаза темного цвета, равномерно заполняющая межзёрненное пространство и содержащая нановключения кварца размером от 80 до 100 нм. Между зёрнами наблюдается большое количество контактов. При спекании силикатная составляющая переходит в жидкое состояние, обволакивает растущие зерна ферропсевдобрукита и ульвошпинели и тем самым изменяет состав межзеренных границ.

Известно [5], что процесс переноса зарядов зависит не только от электрофизических свойств доминирующей фазы, но также и от процессов на межзеренных границах (МЗГ). По результатам исследования термо-ЭДС в интервале температур 20–200 °С установлена принадлежность как ФПБК, так и УШК к полупроводникам n-типа. Электрические свойства ФПБК и УШК были изучены методом импеданс-спектроскопии. Конечной стадией исследования электрических свойств материала таким методом является построение эквивалентной схемы, которая должна отражать всю совокупность физико-химических процессов в объекте, связанных с электрическими токами и потенциалами.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные для ФПБК и УШК в виде зависимостей емкости от проводимости (Cs-диаграммы), полученные с помощью моста переменного тока МТ4090.

Химический состав представительных ильменитсодержащих образцов

Состав	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$\Sigma\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	K_2O	MgO	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5
Обр. 1	18.07	52.03	3.78	23.84	1.54	0.47	—	0.14	0.02	0.04	0.07
Обр. 2	3.17	14.89	7.5	70.02	0.27	—	2.40	н/о	н/о	н/о	н/о

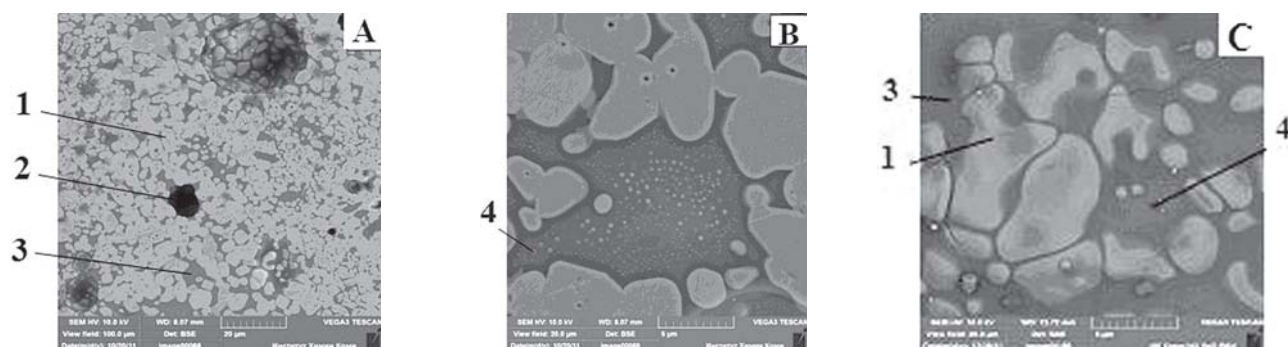


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры ФПБК (А,В) и УШК (С):

1 — кристаллические зёрна; 2 — глубокая пора; 3 — силикатная фаза; 4 — нанокристаллы кварца в стеклофазе.

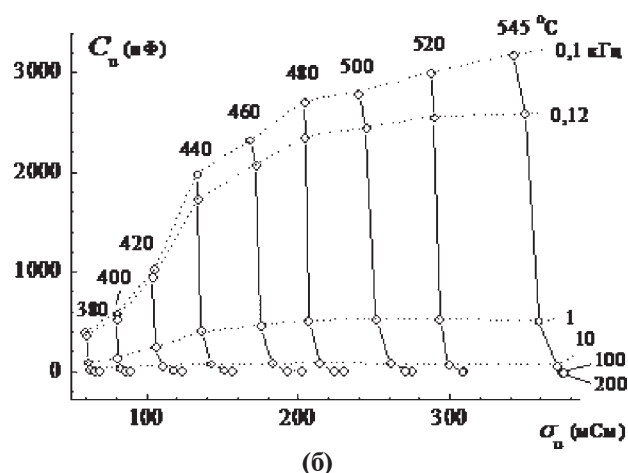
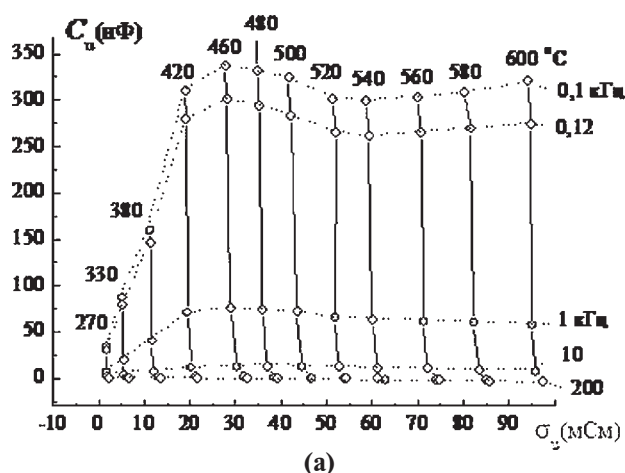


Рис. 2. C-σ-диаграммы УШК с минерализаторами (а) и без минерализаторов (б) в интервале температур 270—600 °С

Увеличение количества стеклофазы — диэлектрической аморфной составляющей (рис. 2а) — резко уменьшает как емкость, так и проводимость образцов. Это можно объяснить уменьшением концентрации МЗГ, т. к. стеклофаза при высоких температурах не только смачивает зерна, но также способна их раздвигать за счет сил расклинивающего давления. Следует отметить, что материалы, как правило, являются резисторно-конденсаторными (RC) системами: ток опережает напряжение по фазе на угол от 0° до +90°. Вместе с тем могут присутствовать процессы, при которых ток отстает от напряжения по фазе на угол от 0° до −90°. Наиболее известной причиной отрицательных фазовых сдвигов является присутствие магнитных полей, что учитывают в эквивалентных схемах введением индуктивности (L). Однако отрицательные фазовые сдвиги могут возникать и по другим причинам, не связанным с магнитным полем [6]. В работе [7] сформулированы три признака присутствия индуктивной составляющей в импедансе образца:

- 1) инверсия знака емкости C_u (появление отрицательных емкостей);
- 2) нарушение принципа монотонности: в RC-системах при увеличении частоты действительная

емкость монотонно падает, а действительная проводимость монотонно растет;

3) двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе образца, который можно использовать, если принцип монотонности соблюдается. Согласно этому критерию необходимо провести измерение емкости и проводимости на двух достаточно близких частотах: C_{1u}, σ_{1u} для частоты ω_1 и C_{2u}, σ_{2u} для частоты ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$). Параметр α рассчитываем по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{1u} - C_{2u})(\omega_2^2 C_{2u} - \omega_1^2 C_{1u})}{(\sigma_{2u} - \sigma_{1u})^2}$$

Если $\alpha < 1$, то в импедансе образца присутствует индуктивная составляющая, и в этом случае никакой RC-эквивалентной схемой нельзя точно описать данные импеданс-спектроскопии.

Нами был проведен расчет параметра α для ФПБК (рис. 3) по измерениям емкости и проводимости на двух частотах (100 и 120 Гц) в интервале температур от 25 до 620 °С. Для УШК получены такие же результаты. При температуре выше 400 °С надежно регистрируется $\alpha < 1$. В исследуемых полупроводниковых материалах на обычный RC-процесс заряда и разряда накладывается некоторый дополни-

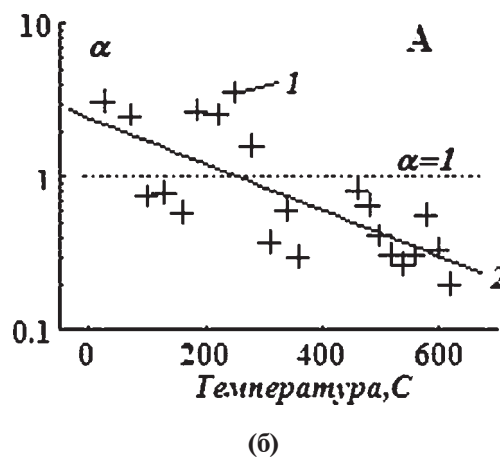
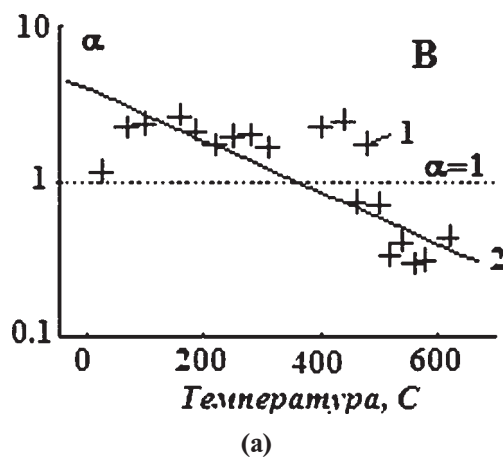
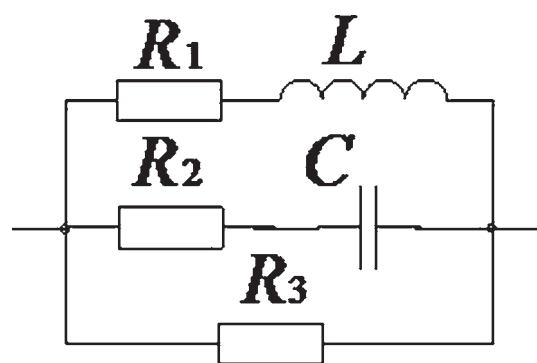
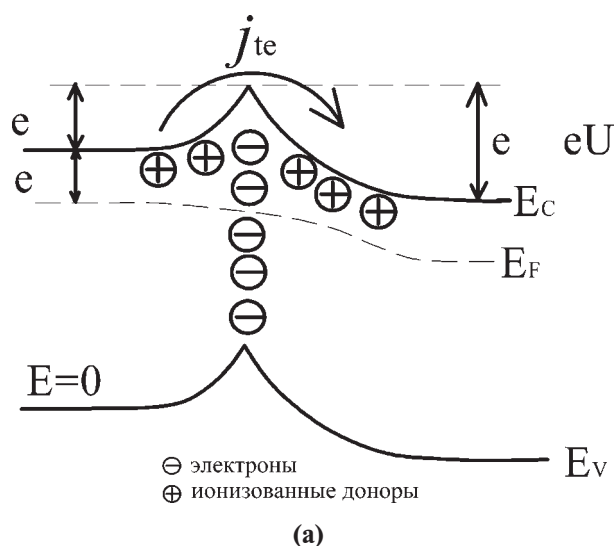


Рис. 3. Результаты расчета температурных зависимостей параметра α :
1 — значения параметра α , 2 — аппроксимация методом наименьших квадратов;
А — свежеприготовленный образец; В — после выдержки на воздухе 72 часа



$R_1 L$ — задержка тока по фазе
 CR_2 — опережение тока по фазе
 R_3 учитывает сквозную (низкочастотную) проводимость

Рис. 4. Зонная диаграмма (а) заряженной МЗГ в полупроводниках n-типа и ее эквивалентная схема (б)

тельный процесс индуктивного типа, приводящий к отставанию тока по фазе относительно напряжения. Это явление наблюдается только у свежеприготовленных образцов. Таким образом, в эквивалентную схему образцов необходимо помимо емкостей и резисторов вводить также индуктивность (рис. 4).

Необычные свойства в низкочастотном электрическом поле исследованных полупроводниковых материалов определяются, вероятно, результатом эффектов на межзеренных границах. Оборванные химические связи на МЗГ формируют систему локализованных квантовых состояний — ловушек. Если контактируют полупроводниковые зерна с n-типом проводимости, то глубокие ловушки на МЗГ с энергией ниже уровня Ферми E_F заняты электронами (рис. 4). Электронейтральность всей системы обеспечивается тем, что по обе стороны от МЗГ возникают области объемного заряда, которые сформированы ионизованными донорами. Основной ток j_{te} связан с термоэлектронной эмиссией, при которой наиболее «горячие» электроны преодолевают барьер. Потенциальный барьер на МЗГ обладает двумя свойствами, влияющими на импеданс. Во-первых, высота барьера зависит от напряжения смещения U . Во-вторых, процесс эмиссии электронов из ловушек требует достаточно большого времени, вследствие чего наблюдается отставание тока по фазе от напряжения. Это явление и учтено в эквивалентной схеме введением индуктивности L . Анализ данных импеданс-спектроскопии, полученных на образцах ферропсевдобрукитовой и ульвошпинелевой керамики, показал, что индуктивные процессы усиливаются при нагревании, зависят от химического и фазового

состава образцов, технологии их получения. Таким образом, модель межзеренных границ позволяет непротиворечиво интерпретировать всю совокупность электрических свойств исследованных материалов.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института химии Коми НЦ УрО РАН Истомину П. В. за консультации при анализе электроно-микроскопических изображений.

Литература

1. Голдин Б. А., Секушин Н. А., Назарова Л. Ю., Рябков Ю. И. Композиционные материалы на основе железо-титанового минерального сырья для поглощения высокочастотного электромагнитного излучения // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 1—2. С. 36—40.
2. Грасс В. Э., Секушин Н. А., Голдин Б. А. Термохимические превращения ильменит-лейкокситового концентрата // Стекло и керамика. 2010. № 2. С. 15—18.
3. Голдин Б. А., Грасс В. Э., Истомин П. В., Секушин Н. А., Рябков Ю. И. Разработка наноструктурированных керамических композитов // Известия Коми науч. центра УрО РАН. 2010. № 1. С. 16—23.
4. Коротеев В. А., Штейнберг Д. С., Золотов К. К. Эволюция магматизма Урала: Информационные материалы // Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1987. 160 с.
5. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. с англ. / Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. 344 с.
6. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application. Wiley — Interscience. 2005. 606 с.
7. Секушин Н. А. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе электрохимической ячейки // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 3. С. 362—370.

Минералы ряда бементит-ферробементит в рудах Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал)

С. А. Онищенко, О. С. Белова

ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар; *gmin2004@mail.ru*

Парнокское железо-марганцевое месторождение гидротермально-осадочного генезиса приурочено к терригенно-карбонатным отложениям кача-мылькской серии средне-позднеордовикского возраста. Рудные залежи состоят из переслаивающихся между собой линзовидных пластов марганцевых и железных руд мощностью 0.1–6 м [3].

Марганцевые руды сложены родохрозитом, манганокальцитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом, родонитом, парсеттенситом, кариопилитом, бементитом, Mn хлоритом, спессартином и другими минералами, в составе оксидно-силикатно-карбонатных руд присутствуют родохрозит, пирохроит и гаусманит, а основной силикат представлен гагеитом.

Железные руды сложены преимущественно магнетитом, в подчиненном количестве присутствуют гриналит, стильпномелан, сидерит и кальцит, в отдельных участках развиты ильваит, ферробементит и миннесотаит [1].

При изучении руд Парнокского месторождения нами выявлен практически полный изоморфный ряд минералов от марганцевого **бементита** $Mn_7(Si_6O_{15})(OH)_8$ до железистого **ферробементита** $Fe_7(Si_6O_{15})(OH)_8$. Бементит присутствует только в марганцевых рудах, а Mn - Fe и Fe члены ряда распространены в железных (магнетитовых) рудах.

Бементит является относительно редким минералом, а его железистые аналоги вообще крайне плохо охарактеризованы, поэтому эта группа минералов заслуживает более детального описания.

Впервые бементит был обнаружен на месторождении Франклин (штат Нью-Джерси, США) и описан Г. А. Кенигом в 1887 г. [4]. Впоследствии, в 1921 г. Парди, Ларсен и Штайгер дополнительно охарактеризовали бементит как этого месторождения, так и бементит из гор Олимпик (штат Вашингтон, США) и предложили его формулу в виде $8MnO \times 7SiO_2 \times 5H_2O$, но одновременно отнесли к бементиту также кариопилит, описанный А. Хамбергом в 1889 г. на месторождении Харстиг (Швеция). Кроме того, в 1925 г. Ларсен к бементиту причислил эктропит, описанный Г. Фликом на месторождении Лонгбан в Швеции.

В 1963 г. Тошио Като [5] в результате проведенных рентгенографических и электронографических исследований показал, что бементиты представлены двумя минеральными видами, которые нередко присутствуют совместно. Первый минерал, за которым Като предложил сохранить название бементит, представленный, главным образом, образцами из месторождения Франклин, имеет структуру, близкую к фриделиту со следующими параметрами элементар-

ной ячейки: $a = 1.45$ нм, $b = 1.75$ нм, $c = 4 \times 0.728$ нм, $\beta = 90^\circ$. На порошкограммах для бементита, помимо базального рефлекса 0.725 нм характерен дублет около 0.36 нм (ASTM 25-456).

Второй минерал, так называемый бементит шамозитового типа, имеющий серпентиноподобную структуру ($a = 0.565$ нм, $b = 0.978$ нм, $c = 0.750$ нм, $\beta = 104.5^\circ$), объединил многие образцы из других месторождений, в том числе ранее описанные как эктропиты и кариопилиты. Като предложил за этим минералом закрепить название кариопилит. У кариопилита, в отличие от бементита, на рентгенограммах в области 0.36 нм присутствует одиночный пик вместо дублета. Номенклатура этих минералов, предложенная Като, используется в современной справочной литературе [2].

В марганцевых рудах Парнокского месторождения выявлены как бементит, так и кариопилит. Однако, все дифрактограммы бементитов Парнокского месторождения (марганцевые и железистые) соответствуют не только бементиту, но и минералу экманиту (табл. 1), Mn - Fe силикату, который из-за своего железистого состава, а также противоречивых и неполных сведений о нем, не попадал в поле зрения исследователей, занимавшихся изучением бементита.

Длительная история изучения экманита напoминает изложенную выше для бементита, а противоречивые сведения об экманите вызваны тем, что под этим названием описаны два минерала, один из которых является железистым аналогом бементита, а второй — Mn стильпномеланом.

Экманитом назвал Игельстрем [4] водосодержащий, богатый Fe и Mn силикат из магнетитового месторождения Брунсьо района Грититтан в Швеции. Экманит, по Игельстрему — хлоритоподобный минерал с совершенной спайностью, образующий в рудах прожилки листоватых, а также асбестовидных, шестоватых и зернистых агрегатов. Цвет минерала травяно-зеленый, зеленый, светло-серый, черный. Игельстремом получены 6 химических анализов [4, 2], которые характеризуют минерал зеленого цвета различных оттенков.

И. Якоб [7, 8, 2] изучил экманит из месторождения Брунсьо по образцам, собранным Игельстремом. Якоб выделил черные и светлые разности экманита, отличающиеся по химическому составу и оптическим свойствам. Состав смоляно-черной и светло-зеленой пластинчатых разновидностей экманита, по Якобу, следующий (мас. %): SiO_2 39.41 и 34.85, Al_2O_3 8.36 и 1.05, Fe_2O_3 14.06 и 0.00, FeO 13.54 и 31.02, MnO 5.15 и 17.46, MgO 3.69 и 2.16, CaO 4.51 и 4.90,

Межплоскостные расстояния минералов ряда бементит-ферробементит

Бементит						Ферробементит				Экманит	
10/4		ПВ-10-44		ПВ-10А-36.5		ПВ-73-355		ПВ-10А-60.9		ASTM 15-48	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
5	8.00	—	—	—	—	6	7.97	15	7.97	10	7.99
100	7.30	100	7.25	100	7.23	100	7.21	100	7.21	100	7.26
10	6.70	11	6.67		(6.70)	—	—		(6.70)	—	—
5	5.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	4.60	—	—	—	—	—	—	—	—	10	4.56
—	—	—	—	—	—	—	—	16	4.34	10	4.36
—	—	—	—	—	—	—	—	15	4.13	10	4.14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	4.01
5	3.90	—	—	—	—	8	3.92	—	—	10	3.91
50	3.68	27	3.64	27	3.62	41	3.63	40	3.61	50	3.61
50	3.56	46	3.57	40	3.53	51	3.53	50	3.53	70	3.54
15	3.37	13	3.36	6	3.34	15	3.34	15	3.33	20	3.34
5	2.87	7	2.86	7	2.85	11	2.94	—	—	10	2.85
5	2.80	10	2.79	4	2.78	8	2.79	15	2.82	20	2.80
10	2.76	12	2.76	5	2.74	10	2.69	20	2.74	30	2.75
—	—	12	2.64	4	2.66	—	—	12	2.66	10	2.67
15	2.63	15	2.62	9	2.62	14	2.61	19	2.61	30	2.62
—	—	7	2.47	5	2.49	—	—	19	2.46	10	2.46
20	2.44	15	2.43	10	2.42	19	2.42	18	2.42	20	2.42
5	2.24	8	2.23	—	—	—	—	—	—	10	2.25
—	—	—	—	—	—	—	—		(2.21)	10	2.21
5	2.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	1.83	—	—		(1.82)	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	12	1.69	10	1.69
5	1.655	9	1.654	4	1.649	14	1.65	—	—	20	1.65
5	1.644	9	1.643	5	1.641	8	1.64	12	1.632	20	1.64
5	1.617	10	1.618	6	1.616	—	—	—	—	10	1.62
—	—	12	1.604	6	1.607	—	—	12	1.608	20	1.61
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	1.60
—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1.57)	10	1.57
—	—	—	—		(1.45)	12	1.45		(1.45)	10	1.45
—	—	—	—	—	—	—	—	13	1.431	10	1.43

Примечание. d, ангстрем = нм/10. В скобках — слабые пики, присутствующие на некоторых дифрактограммах образцов. Состав минералов приведен в табл. 2.

H_2O^+ 6.77 и 6.49, H_2O^- 2.65 и 0.11, CO_2 1.94 и 2.09, сумма 100.08 и 100.13. Несмотря на значительные различия в химическом составе, которые сопровождались столь же различными оптическими свойствами — исключительно сильным плеохроизмом черной разновидности при практически полном отсутствии плеохроизма светло-зеленой, — Якоб считал обе разновидности одним минеральным видом, относящимся к группе фриделита-пиросмалита, а изменение оптических свойств объяснял различиями в степени окисления Fe.

В нашей интерпретации смоляно-черная и светло-зеленая разновидности экманита, проанализированные И. Якобом, являются, соответственно, Mn стильпноmelаном и ферробементитом.

Рентгеноструктурные и термические исследования экманита из месторождения Брунсьо проведены Б. Неджи [6]. Он показал для изученного им минерала принадлежность к группе стильпноmelана на основании близости параметров элементарной ячейки ($a = 0.554$ нм, $b = 0.960$ нм, $c = 1.208$ нм) и кривых ДТА (эндотермический пик около 140°C , экзотермический пик в интервале $250\text{—}450^\circ\text{C}$).

В то же время дебаеграмма экманита, полученная Нойманом и Берестолом на образцах из минералогического музея в Осло (ASTM 15—48, табл. 1), совершенно не похожа на рентгенограмму стильпноmelана, но основные ее особенности (интенсивный пик 0.726 нм, дублет в области $0.35\text{—}0.36$ нм) характерны для бементита.

Нами также изучен минерал под названием «экманит» из месторождения Брунсьо (район Грититтан, лен Эребру, Швеция) из коллекции музея Санкт-Петербургского горного института. Образцы минерала поступили в музей в составе шведской коллекции в 1897 году и зарегистрированы в каталоге 1911 г. под № 643. Минерал представлен листоватыми агрегатами темно-коричневого, почти черного цвета с размером чешуек $1\text{—}1.5$ мм, с небольшим количеством карбоната в качестве примеси. Минерал имеет весьма совершенную спайность, погасание относительно спайности прямое, удлинение положительное, одноосный, оптический знак отрицательный. Характерен сильный плеохроизм: по No — темно-коричневый, по Ne — желтовато-коричневый. Показатель преломления удалось измерить только мини-

мальный: $n_e = 1.582$, двупреломление порядка $0.06 - 0.07$. Химический состав (мас. %): $\text{SiO}_2 - 43.70$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6.09$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 17.21$, $\text{FeO} - 11.52$, $\text{MnO} - 5.15$, $\text{MgO} - 4.13$, $\text{CaO} - 0.82$, $\text{Na}_2\text{O} - 0.35$, $\text{K}_2\text{O} - 1.49$, $\text{H}_2\text{O}^+ - 8.60$, $\text{CO}_2 - 0.51$, сумма 99.57 . Дифрактограмма, $\text{nm}/10$: $12.2(100)$; $4.05(28)$; $3.62(11)$, $3.036(20)$; $2.713(22)$; $2.567(44)$; $2.348(23)$; $2.115(12)$; $1.583(17)$. По приведенным данным изученный минерал однозначно квалифицируется как **Мп стильпномелан**, соответствующий черной разности экманита по Якобу и экманиту, изученному Неджи.

Окончательную ясность в понимание названия «экманит» вносит изучение магнетитовых руд Парнокского месторождения, в которых нередко в одном образце, например ПВ-73-355, совместно присутствуют ферробементит (табл. 2, ан. 7) и Мп-содержащий стильпномелан (мас. %: $\text{SiO}_2 - 42.08$, $\text{TiO}_2 - 0.39$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4.77$, $\text{FeO} - 26.72$, $\text{MnO} - 4.57$, $\text{MgO} - 3.29$, $\text{CaO} - 0.04$, $\text{Na}_2\text{O} - 0.73$, $\text{K}_2\text{O} - 3.83$, сумма 86.42), соответствующие по составу светло-зеленой и черной разновидности «экманита». Таким образом, по нашему мнению, название «экманит» применялось для двух разных слоистых силикатов.

Для **железистого аналога бементита** мы применяем название **ферробементит**, ориентируясь на химический состав минерала и во избежание недоразумений, связанных с неопределенностью приме-

няя названия «экманит», вошедшей в минералогические словари и справочники чаще всего с характеристикой стильпномелана.

Бементит является распространенным минералом карбонатных и силикатно-карбонатных руд Парнокского месторождения и наблюдается в них в виде прожилков, мелких гнезд, веерообразных, пластинчатых, грубоволокнистых агрегатов, метельчатых выделений и отдельных чешуек. Бементит ассоциирует со многими минералами, находится в сростании с родохрозитом, манганокальцитом, тефроитом, кариопилитом, иногда их замещает, реже встречается с гранатом и парсеттенситом, но нередко образует мономинеральные скопления и прожилки. Обычный размер зерен бементита $0.05 - 1.2$ мм, форма зерен пластинчатая, в прожилках, мощность которых достигает 2 см, размер зерен увеличивается до $3 - 5$ мм. Изредка, в плоскости тонких трещинок бементит развивается в виде радиально-лучистых образований диаметром до 1 см.

В марганцевых рудах в составе бементита (табл. 2) преобладает MnO , содержание FeO не превышает 4.5 мас. %, значительно более высокое содержание железа присуще бементитам из магнетитовых руд в зоне контакта с марганцевыми рудами, а в ферробементитах, развитых в магнетитовых рудах, FeO преобладает над MnO .

Таблица 2

Химический состав (мас. %), коэффициенты в кристаллохимических формулах и свойства минералов ряда бементит-ферробементит

Компоненты, свойства	Бементит					Ферробементит		
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	38.03	38.90	38.97	38.43	38.35	37.90	38.89	36.26
TiO_2	0.00	0.05	0.02	0.03	0.04	—	—	0.03
Al_2O_3	<0.1	0.50	<0.1	0.23	0.10	0.00	0.10	0.38
FeO	1.19	1.30	1.11	4.43	19.85	30.85	36.79	47.27
MnO	50.83	50.80	49.70	47.03	31.70	21.90	13.91	5.60
MgO	0.85	1.40	1.66	1.97	0.95	0.30	1.14	0.10
CaO	0.31	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Na_2O	0.34	0.00	0.35	0.05	0.04	0.25	0.00	0.09
K_2O	0.06	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	—	0.05
H_2O^+	7.81	8.00	7.86	—	8.00	8.04	7.42	7.77
F	—	—	—	0.10	0.03	—	0.04	0.01
Cl	—	<0.1	—	<0.05	<0.05	<0.1	—	<0.1
Сумма	99.42	100.95	99.96	92.28	99.07	99.24	98.30	97.56
Кристаллохимические коэффициенты								
Si	5.93	5.90	5.99	5.90	5.94	5.94	6.09	5.81
Al	0.00	0.09	0.00	0.04	0.02	0.00	0.02	0.07
Fe	0.16	0.17	0.14	0.57	2.57	4.04	4.81	6.33
Mn	6.72	6.53	6.47	6.12	4.16	2.81	1.84	0.76
Mg	0.20	0.32	0.38	0.45	0.22	0.07	0.27	0.02
ΣMe^{2+}	7.08	7.01	6.99	7.14	6.95	6.92	6.92	7.12
O	14.87	14.90	14.96	—	14.73	14.59	15.25	14.69
ОН	8.13	8.10	8.04	—	8.27	8.41	7.75	8.31
Плотность	—	3.14	—	3.14	3.22	3.25	—	3.30
Ng	—	1.664	—	1.663	1.672	1.680	1.672	1.684
Np	—	1.625	—	1.627	1.640	1.644	1.643	1.650

Примечания. 1—4 — марганцевые руды: 1 — обр. ПВ-10; 2 — обр. ПВ-10-39; 3 — обр. 10/4; 4 — обр. ПВ-10-44. 5—8 — железные руды: 5 — обр. ПВ-10А-36.5; 6 — обр. ПВ-10А-56.9; 7 — обр. ПВ-73-355; 8 — обр. ПВ-10А-60.9. Анализы 1 и 3 — химические, анализы 2, 4—8 — микрозондовые, за исключением Na_2O и K_2O , определенных методом пламенной фотометрии и H_2O^+ (газовая хроматография). Прочерк — отсутствие данных.

Ферробементит является характерным минералом магнетитовых руд, но играет в них незначительную роль. Он встречается в виде прожилков мощностью 0.2—0.5 см, редко до 5 см, обычно мономинеральных, но нередко со стильпномеланом и карбонатом, а также выполняет мелкие гнезда в сростании с карбонатом, реже с кварцем. Для ферробементита характерны пластинчатые, веерообразные, а также неясноволокнистые, шестоватые агрегаты с размером зерен 0.3—2 мм, при этом проявляется тенденция к поперечной ориентировке пластинчатых выделений ферробементита по отношению к направлению прожилка. Цвет минерала от темно-зеленого до серовато-зеленого.

Минералы группы бементита-ферробементита Парнокского месторождения по составу (табл. 2) охватывают широкий диапазон от чисто марганцевых до железистых членов ряда. Постоянную, но незначительную примесь составляет MgO. Содержание воды составляет 7.42—8.04 мас. %. Бементиты по многим параметрам имеют сходство с хлорсодержащими слоистыми Mn и Fe-Mn силикатами — фриделитом, макгиллитом и пиросмалитом и поэтому особый интерес представляют результаты определения галогенов, которые свидетельствуют о практическом отсутствии в бементитах хлора и фтора.

Состав бементитов удовлетворительно рассчитывается на формулу $(\text{Mn, Fe})_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$, усредненная формула по 7 анализам: $(\text{Me}^{2+})_{7.00}(\text{Si, Al})_{5.97}\text{O}_{14.86}(\text{OH})_{8.14}$. Наиболее богатый марганцем бементит содержит 95 % минала $\text{Mn}_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$, наиболее богатый железом ферробементит — 89 % минала $\text{Fe}_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$.

Свойства минералов в ряду бементит-ферробементит закономерно изменяются в зависимости от состава (табл. 2): с увеличением содержания железистого компонента возрастают показатели преломления и плотность. Цвет минерала также определяется составом: марганцевые разности розовые, розово-коричневые, светло-коричневые, ферробементиты — зеленые и темно-зеленые, бементиты промежуточного состава имеют бледно-зеленую, фисташково-зеленую или буровато-зеленую окраску.

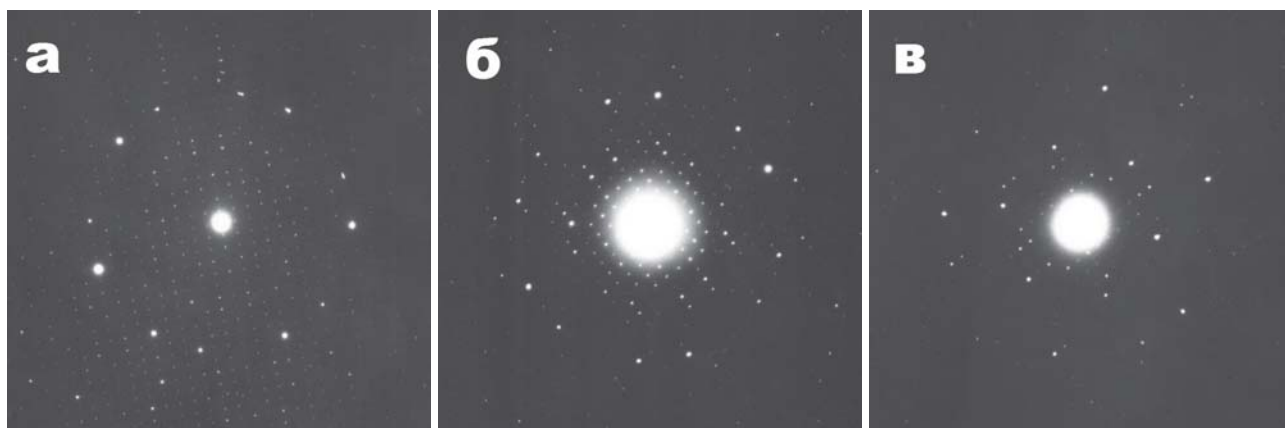
Минералы ряда бементит-ферробементит имеют отрицательный оптический знак, марганцевые члены ряда одноосны, а железистые, при содержании минала $\text{Fe}_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$ более 45—50 %, двуосны. В шлифе бементиты бесцветны, либо очень бледно окрашены, что более характерно для ферробементита, плеохроизм слабый. Спайность у всех минералов ряда бементита совершенная в одном направлении, погасание относительно спайности прямое.

Дифрактограммы (табл. 1) всех членов ряда бементит-ферробементит очень сходны между собой, что свидетельствует об идентичности структуры минералов.

Проведено электронно-микроскопическое изучение бементитов различного состава методом суспензии (аналитик С. В. Батулин, ВИМС).

Наиболее полно изучен марганцевый бементит (обр. 10/12, скв. ПВ-10, гл. 36.9 м) следующего состава (мас. %): SiO_2 — 38.50, Al_2O_3 — 0.26, FeO — 1.00, MnO — 49.30, MgO — 1.71, CaO — 0.01, сумма — 90.78. Получены микродифракционные картины (МДК) с тонких пластинчатых частиц размером около 1 мкм. Большая часть пластинчатых частиц, расколотых по спайности, параллельной плоскости (001), была ориентирована перпендикулярно электронному пучку. МДК от таких частиц представляет собой сечение обратной решетки [001]: ортогональная сетка с параметрами 1.72×1.44 нм. Часть осколков, расположенных на загнутых краях графитовой пленки, были наклонены под различными углами к электронному пучку и с них были получены МДК, представляющие собой разные сечения обратной решетки бементита. Сопоставление микродифракционных и рентгенографических данных позволило определить значение межплоскостного расстояния вдоль третьего координатного направления и величину угла моноклинности. Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 1.451$ нм, $b = 1.722$ нм, $c = 2.944$ нм, $\beta = 97.36^\circ$. Закономерных погасаний не наблюдается, возможные пространственные группы: P_2 , P_m , $P_{2/m}$.

Дополнительное изучение пяти проб бементитов, охватывающих весь ряд от Mn до Fe члена по-



Микродифракционные картины бементита (а — ПВ-10-39), Fe-Mn бементита (б — ПВ-10А-36,5) и ферробементита (в — ПВ-10А-60,9)

казало ту же ортогональную сетку с параметрами 1.72×1.44 нм для частиц, ориентированных плоско-стью спайности перпендикулярно электронному пучку (рисунок). Сравнение МДК, полученных с частиц, наклоненных к электронному пучку под разными углами, с рассчитанными картинками для приведенных выше параметров элементарной ячейки, свидетельствует, что все разновидности бементита, независимо от содержания в них марганца и железа, имеют близкие значения параметров элементарной ячейки.

Инфракрасные спектры минералов группы бементит-ферробементит практически одинаковы для всех членов ряда. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, которые связаны в слоистых силикатах с элементами в шестерной координации.

Термические исследования показывают, что Mn и Fe-Mn бементиты характеризуются одним эндотермическим эффектом в интервале $500\text{--}650^\circ\text{C}$ с максимумом при 620°C . Потеря массы, сопровождающая этот эффект составляет $5\text{--}5.4\%$, при дальнейшем нагревании происходит незначительное увеличение массы ($0.6\text{--}1.2\%$), обусловленное окислением двухвалентных Mn и Fe. Данные ИК-спектроскопии и термических исследований свидетельству-

ют, что вся вода в бементитах содержится только в форме гидроксидов.

Изучение бементитов Парнокского месторождения проводилось совместно с В. Х. Наседкиной (ВИМС), материалы которой использованы в данной работе.

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 2. М.: Наука, 1992. 662 с.
3. Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология руд. месторождений. 1995. Т. 37, № 5. С. 445—456.
4. Dana E. S. Descriptive mineralogy. Sixth edition. New York. 1892. 662 p.
5. Kato Toshio. New data on the so-called bementite // J. Mineral Soc. Japan. 1963. № 6. P. 93—103.
6. Nagy B. Multiplicity and disorder in the lattice of ekmanite // Am. Min. 1954. V. 39. P. 946—956.
7. Jakob J. Zur Kenntnis der Ekmannit-Mineralie I // Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1923. Band III. S. 237—239.
8. Jakob J. Zur Kenntnis der Ekmannit-Mineralie II // Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1924. Band IV. S. 51—55.

Метакристаллы пирита в рудах месторождения голец высочайший (Ленский золотonosный район)

С. А. Онищенко

ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар; *gmin2004@mail.ru*

Месторождение Голец Высочайший, расположенное в Бодайбинском рудном районе, является представителем золоторудных объектов в углеродисто-терригенных черносланцевых толщах. Золотonosными являются отложения хомолхинской свиты рифейского возраста — темно-серые и черные углеродистые сульфидсодержащие филлитовидные алевросланцы, слагающие в пределах месторождения пологое крыло крупной антиклинали. Породы метаморфизованы в условиях фации зеленых сланцев.

Наиболее яркой чертой руд месторождения являются выделения сульфидных минералов, представленных пиритом и пирротинном, концентрирующихся в виде вкрапленности или линзовидных прослоев (рис. 1), подчеркивающих слоистую текстуру породы. Пирит часто присутствует в виде послойно распределенных эффектных идиоморфных метакристаллов (рис. 2). Общее содержание сульфидов в руде около 5 %. К сульфидным выделениям приурочена вкрапленность самородного золота.

Пирит-пирротинные прослои имеют линзовидную форму, толщина их составляет 0.3—3 см, протяженность обычно изменяется от 0.3 до 2 метров. Для них наиболее характерна средне- и крупнозернистая гранобластовая структура с размером зерен в агрегате 0.5—5 мм, иногда до 1—1.2 см. Сульфидные прослои содержат гнезда и прожилки кварца, включения вмещающей породы и окружены тонкой (0.3—1.5 мм) кварцевой оторочкой.

Сульфидные прослои имеют довольно сложное строение, отражающее многоэтапную историю их формирования, включающую седиментацию, диагенез и, главным образом, метаморфические преобразования.

В наиболее наглядной форме эволюция метаморфогенного минералообразования прослеживается на объектах меньшего размера, а именно во взаимоотношениях между пирротинными линзовидными обособлениями и индивидуальными метакристаллами пирита.

Линзовидные выделения и линзочки пирротина широко распространены в рудonosном разрезе. Толщина их составляет 1—5 мм, а длина колеблется от 3—5 мм до 5—10 см, более протяженные выделения квалифицируются как сульфидные прослои. Выделения пирротина рассеяны в массе породы, часто отчетливо контролируются ее слоистостью, но уплощены всегда по сланцеватости, что приводит к разлинзованию прослоя при несоответствии слоистости и кливажа. Впрочем, в пределах рудных залежей месторождения сланцеватость и слоистость близки между собой. Линзовидные выделения пирротина имеют кварцевую оторочку толщиной 0.1—0.5 мм, окаймляемую вкрапленностью зерен рутила размером 5—20 мкм (рис. 3) Такое строение пирротинных обособлений указывает на их формирование в результате перераспределения вещества при метаморфизме породы.



Рис. 1. Прослой пирита в филлитовидном алевросланце. Обр. ГВ-12



Рис. 2. Послойное распределение кристаллов пирита в филлитовидном сланце. Обр. ГВ-2

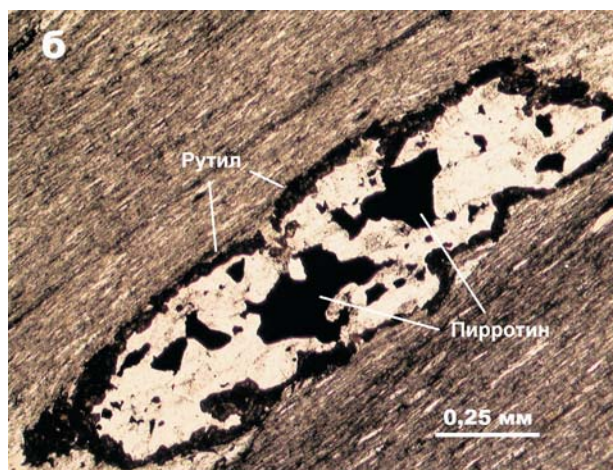
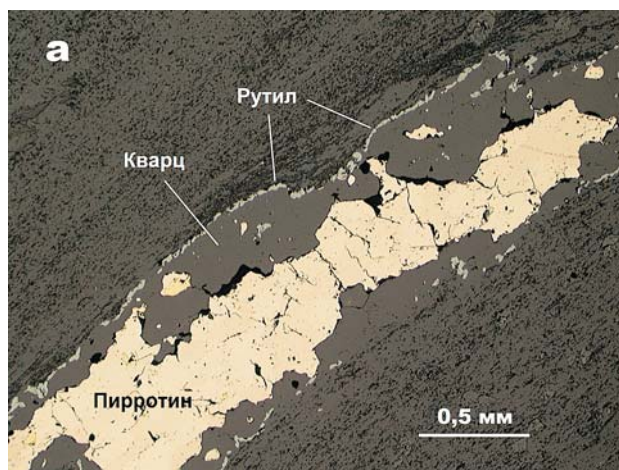


Рис. 3. Выделения пирротина в кварцевой оболочке инкрустируются по периферии каймой рутила (а — аншлиф 2296-15.6, б — шлиф 2296-15.6, без анализатора)

Метакристаллы пирита также весьма широко распространены в рудоносном разрезе в виде вкрапленности и послойных скоплений, которые нередко развиваются в пирротиновых прослоях и линзах. Повсеместно устанавливается более позднее образование метакристаллов пирита, которые отчетливо замещают пирротин.

На рис. 4 изображено послойное пирротиновое выделение толщиной 2 мм, имеющее кварцевую оторочку толщиной 0.2—0.3 мм, по периферии которой концентрируются зерна рутила овальной и удлиненной формы размером 10—50 мкм.

Метакристалл пирита размером около 1 см развивается в породе, замещая участок пирротинового выделения, и в этом месте через весь кристалл прослеживаются цепочки зерен рутила, а также, фрагментарно, включения кварца, трассирующие его бывшие контуры. Реликты вмещающей породы фиксируются в кристалле пирита в виде редких включений размером до 1 мм, а также обильных пылевидных включений размером 1—5 мкм, придающим поверхности пирита шероховатое строение, что при косом освещении позволяет наглядно увидеть характер замещаемого субстрата.

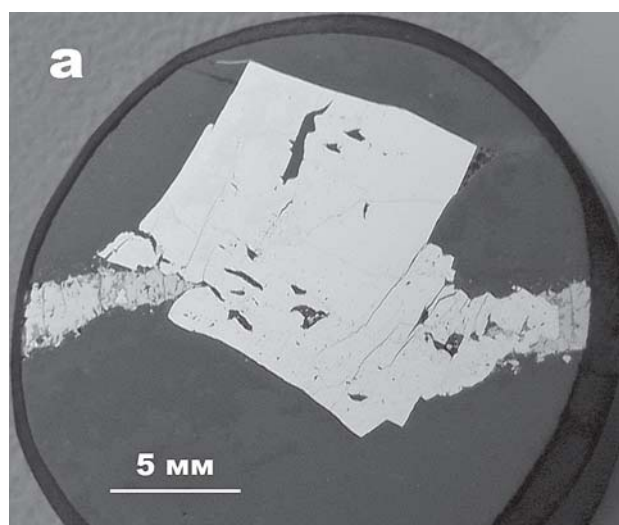


Рис. 4. Метакристалл пирита замещает послойное пирротиновое выделение (а). Реликтовое строение породы выявляется в косом освещении (б). Аншлиф 2296-21.0

Похожая ситуация отражена на рис. 5. Кварц-пирротиновые линзы с каймой рутиловой вкрапленности поглощаются метакристаллом пирита размером 8 мм. В кристалле пирита хорошо прослеживается реликтовое строение породы — филлита с линзовидными выделениями пирротина в виде теневой псевдоморфозы, обусловленной обильными пылевидными включениями в той части кристалла, которая замещает вмещающую породу и имеет матовую поверхность в косом освещении. Пирит, замещающий пирротиновые линзы, имеет блестящую поверхность, содержит реликты кварца, а также окаймляющие зерна рутила.

Линзы пирита, как и пирротина, также часто сопровождаются хорошо проявленными каймами рутил-кварцевого состава (рис. 6). Видимо, значительная их часть образовалась путем замещения пирротиновых линз, при этом кристаллы пирита, выступающие за пределы каймы, развивались по филлиту, о чем свидетельствуют обилие пылевидных включений в них.

Таким образом, метакристаллы пирита формируются на заключительной стадии метаморфических преобразований, развиваясь в рассланцованной поро-

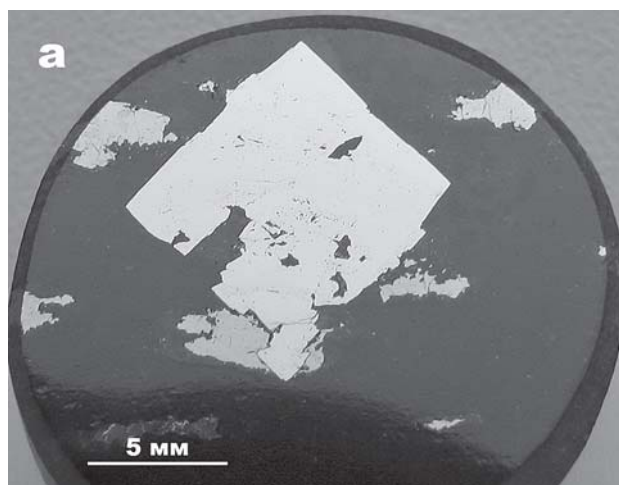


Рис. 5. Метакристалл пирита замещает линзовидные пирротиновые выделения (а). В пирите при косом освещении хорошо видна первичная текстура породы (б). Аншлиф 4446-22.9

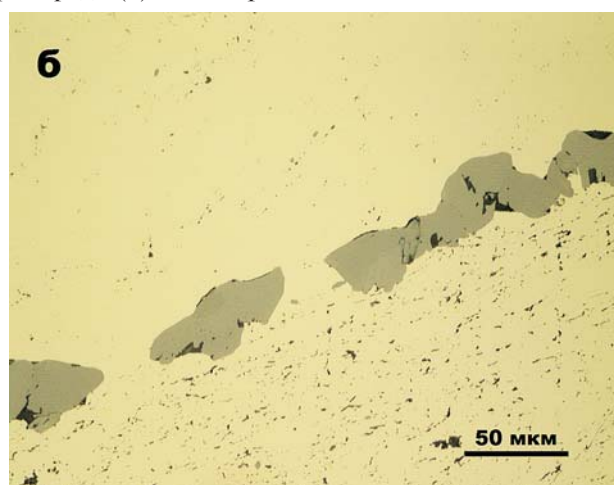
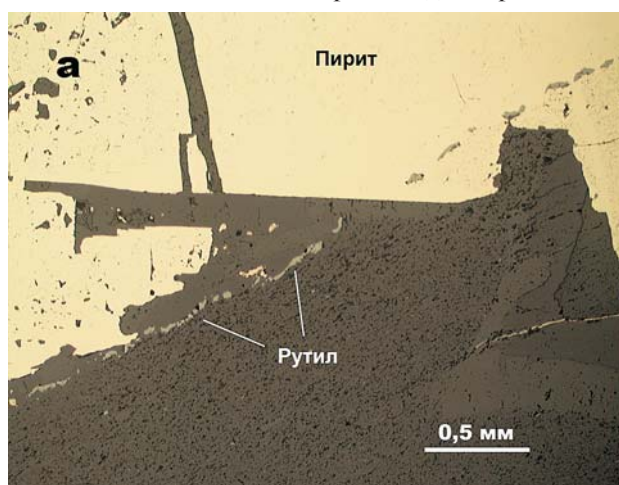


Рис. 6. Рутиловая кайма вокруг пиритовой линзы отражает внешний контур первичного, вероятно пирротинового, обособления (а). В метакристалле пирита, выступающем за пределы рутиловой каймы, содержится огромное количество пылевидных включений (б). Аншлиф. 4446-49.9

де, содержащей пирротиновые слойки и линзы. Внутреннее строение пирита отражает характер замещаемого им субстрата. В пирите сохраняются контуры пирротиновых и кварц-пирротиновых линзовидных выделений в виде цепочек зерен рутила и реликтов

кварца. Пирит, развивающийся в тонкозернистом филлите, отличается наличием огромного количества пылевидных включений — реликтовых частиц вмещающей породы, в составе которых значительную часть, видимо, составляет углеродистое вещество.

Волынское месторождение кристаллосырья — уникальное месторождение в практическом и научном смысле

В. И. Павлишин

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко; *V.I.Pavlyshyn@gmail.com*

Геологически Волынское месторождение представлено камерными гранитными пегматитами (термин Н. П. Ермакова) — гипабиссальными телами, сформированными на глубинах порядка 1.5—3.5 км [1].

Считается, что на территории бывшего СССР наиболее хорошо изучены камерные пегматиты на Волыни (Украина). Их главнейшая особенность — наличие в них камеры (занорыша), в котором сосредоточена основная масса полезных ископаемых. С увеличением глубины залегания пегматитов ΔV (разница объемов природного вещества в жидком и кристаллическом состоянии) уменьшается и сходит на нет или в близкую величину на глубинах 3.0—3.5 км.

Камерные пегматиты Волыни географически находятся в Володарск-Волынском районе Житомирской области. До глубины 100 м Волынское месторождение отработано. Если это так, то ближайшая перспектива месторождения может быть связана с продуктивными пегматитами, найденными поисковыми скважинами и подтвержденными нашими исследованиями как промышленные объекты, на глубине 150 м. Ныне Волынское месторождение находится на «мокрой» консервации.

Кварц, топаз и берилл — основные драгоценные камни Украины, сосредоточенные в Волынском месторождении [3, 6].

Кварц в пегматитах Волыни представлен морином, дымчатым кварцем, горным хрусталем, серым, молочно-белым кварцем, цитрином, аметистом.

В практическом смысле наиболее важны кристаллы мориона из полостей свободного роста. В 1945 г. обнаружен кристалл весом около 10000 кг, которому сопутствовали кристаллы 3200 и 500 кг. Обычны кристаллы, имеющие 10—30 см по L_3 и 6—10 см по L_2 .

Кристаллы кварца, как правило, одноглавые и обломаны в прикорневой части. Облик их вытянутый или изометричный, реже — сильно вытянутый; габитус призматический, ромбоэдрический или призмo-ромбоэдрический. На них развиты следующие простые формы: $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{30\bar{3}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{50\bar{5}1\}$, $\{51\bar{6}1\}$, $\{1\bar{2}11\}$. Наиболее часты гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$ и основные ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$.

Двойниковое строение кварца скорее правило, чем исключение. Установлены двойники по трем законам — дофинейскому, бразильскому и комбинированному (закон Лейдольта). Анатомия дофинейских двойников, как и несдвоенных кристаллов, существенно различается в разных пегматитовых телах, свидетельствуя об неодинаковых условиях роста.

На гранях ромбоэдров и призмы развиты формы роста, прежде всего вицинали и формы растворения, отражающие последнюю стадию формирования или первую стадию преобразования кристалла. Явления растворения на кристаллах из занорышей проявились с разной степенью интенсивности — от не затронутых растворением до интенсивно растворенных индивидов в виде сосуллек неправильной формы.

Особенности роста кристаллов кварца отражены в соотношении объемов пирамид роста граней: $\langle 10\bar{1}1 \rangle \gg \langle 01\bar{1}1 \rangle \gg \langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Электронно-дырочные центры $Al-O^-$ ($Al-O^-Na$, $Al-O^-Li$, H), Ti^{3+} , E-центры, водородные дефекты, центры люминесценции и окраски оказались чувствительными индикаторами условий кристаллизации кварца — температуры, режима кислотности-щелочности, кинетики роста [4].

Топаз в пегматитах Волыни представлен призматическими кристаллами ($\{011\}$, $\{023\}$, $\{012\}$, $\{021\}$, $\{101\}$, $\{121\}$, $\{103\}$) с пинакоидом $\{001\}$ или без него, соседствующим с ромбическими бипирамидами $\{111\}$, $\{112\}$, $\{225\}$, $\{113\}$. Самый крупный кристалл топаза весил 117 кг. Грани кристаллов часто скульптурированы — развита вертикальная штриховка, прямоугольные формы растворения на вертикальных гранях, иногда постепенно переходящие в каверны причудливой формы, тонкая матировка головки и призм вертикального пояса. Весьма оригинальна морфология кристаллов топаза с сильно выраженными грубо скульптурированными гранями. На месте их головки развит сплошной узор конусовидных фигур растворения (И. И. Шафрановский, 1950).

По окраске, имеющей радиационную природу, топаз разделяется на одноцветный (голубой с оттенками — R-центр, R-центр + F-центр или «винный» — F-центр + O^-) и двухцветный (голубовато-красновато-коричневый) [5]. В двухцветных кристаллах окраска распределена секториально, отражая не РТС-условия, а различную сорбционную способность граней, строящих пирамиды роста.

Обращает на себя внимание высокая кислотность топазообразующей среды. pH растворов во включениях кристаллов колеблется в пределах $4.3 - 5.6 \pm 0.2$ [2]. Берилл поэтому одновременно с топазом не образуется. Появление в растворах кальция приводит к образованию флюорита вместо топаза.

Берилл встречается в пегматитах Волыни спорадически и преимущественно в полнодифференцированных телах центральной части пегматитового поля в виде столбчатых кристаллов (габитус призматический).

Головки у подавляющего числа индивидов отсутствуют, а в вертикальном поясе развиты грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$. На единичных кристаллах развиты грани гексагональной бипирамиды $\{1\bar{2}11\}$ и пинакоида $\{0001\}$. По облику кристаллов и степени развития на них различных скульптур выделено 5 связанных постепенными переходами морфологических типов берилла [3].

Кристаллы не затронутые растворением — большая редкость. При интенсивном растворении берилл может исчезнуть, и тогда о его былом присутствии свидетельствует только полое пространство в виде отрицательного кристалла.

Цвет кристаллов изменяется от оливково-зеленого до травяно-зеленого, т. е. они окрашены в зеленоватые тона с желтоватым оттенком различной густоты. При нагревании до 300—320 °С кристаллы обесцвечиваются. Природа окраски берилла связана с центрами $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$, $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$, их парами и электронными переходами ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), комбинации которых определяют конкретный цвет [5].

Степень прозрачности индивидов различна. Преобладают полупрозрачные кристаллы, хотя нередко высоко прозрачные индивиды (см. именные кристаллы — «Академик Е. К. Лазаренко», «Профессор В. И. Павлишин» и др.).

Камерные пегматиты Волини — своеобразные модельные объекты. В их относительно небольших объемах сосредоточена уникальная информация о магматическом, пневматолитовом, гидротермальном и гидротермально-метасоматическом процессах минералообразования, а также о механизмах и способах зарождения, роста и преобразования минералов, реализовавшихся в гипабиссальных геологических условиях. Поэтому камерные пегматиты Волини — ценный поставщик материала, способствующего развитию минералогической кристаллографии, онтогении и термобарогеохимии минералов.

Специфической особенностью камерных пегматитов является их тесная генетическая и пространственная связь с вмещающими рапакививидными гранитами. Начало пегматитообразования соответствовало конечному этапу кристаллизации гранитов γ_2 . Из пегматитового расплава началась одновременная кристаллизация кварца и полевого шпата в соотношении примерно 1:3. Вывод о кристаллизации

кварц-полевошпатового графического агрегата из расплава основан на данных кристалломорфологического, химического, структурного изучения минералов и включений минералообразующей среды.

Следующая стадия минералообразования связана с явлениями перекристаллизации. Ранние графические агрегаты под влиянием растворов преобразовывались по пути укрупнения и усложнения формы кварцевых вростков, в результате чего возникла скелетная графика, а затем пегматоидные и пегматоидно-блоковые структуры.

Начало формирования занорышей соответствует доинверсионному времени развития пегматитов, но основная масса кристаллов кварца, топаза, берилла, полевых шпатов и других минералов занорышей образовалась в послеинверсионный (ниже 573 °С, реально ~600 °С) этап. Кристаллизация минералов в занорышах происходила из газовых, кипящих и жидких растворов.

Формирования зоны выщелачивания (метасоматическое преобразование) протекало в послеинверсионный период, когда уже существовала камера свободного роста минералов. Первоначально преобразование разноструктурных пород обусловлено воздействием щелочных растворов, вызвавших растворение и вынос кварца и альбитизацию микроклина. Растворенный кварц из зоны выщелачивания служил источником кремнезема, иных компонентов при кристаллизации кварца и других минералов.

Литература

1. Гинзбург А. И., Тимофеев И. Н., Фельдман Л. Г. Основы геологии гранитных пегматитов. М.: Недра, 1979. 296 с.
2. Калужный В. А. К результатам определения pH растворов жидких включений. Геохимия, 1957. № 1. С. 77—79.
3. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. Львов: Львов. ун-т, 1973. 386 с.
4. Павлишин В. И. Типоморфизм кварца, слюды и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наукова думка, 1983. 232 с.
5. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
6. Pavlishin V. I., Dovgyi S. A. Mineralogy of the volynian chamber pegmatites, Ukraine. Mineralogical Almanac. V. 12, 2007. 125 p.

Самородное золото из коры выветривания кристаллических пород Первомайской площади (Украинский щит, Голованевская шовная зона)

А. В. Павлюк

ИГМР им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев; *alia.pavliuk@gmail.com*

Первомайская площадь находится в средней части Голованевской шовной зоны, между Днестровско-Бугским, Росинско-Тикицким и Ингуло-Ингулецким блоками Украинского щита (рис. 1). Это уникальный по многим признакам район, который характеризуется сложным строением земной коры. В центральной части Голованевской шовной зоны находится Голованевский гравимаксимум. Именно здесь закартированы десятки гипербазитовых мас-

сивов, а также мафит-ультрамафитовых метавулканических и большинство железорудных структур Среднего Побужья, которые стали источником месторождений и рудопроявлений никеля, хрома, графита, меди, железа и золота.

Первомайская площадь наиболее богатая на золото среди других площадей юго-западной части Украинского щита. 81 % находок золота сосредоточены на этой площади. Здесь также находится един-

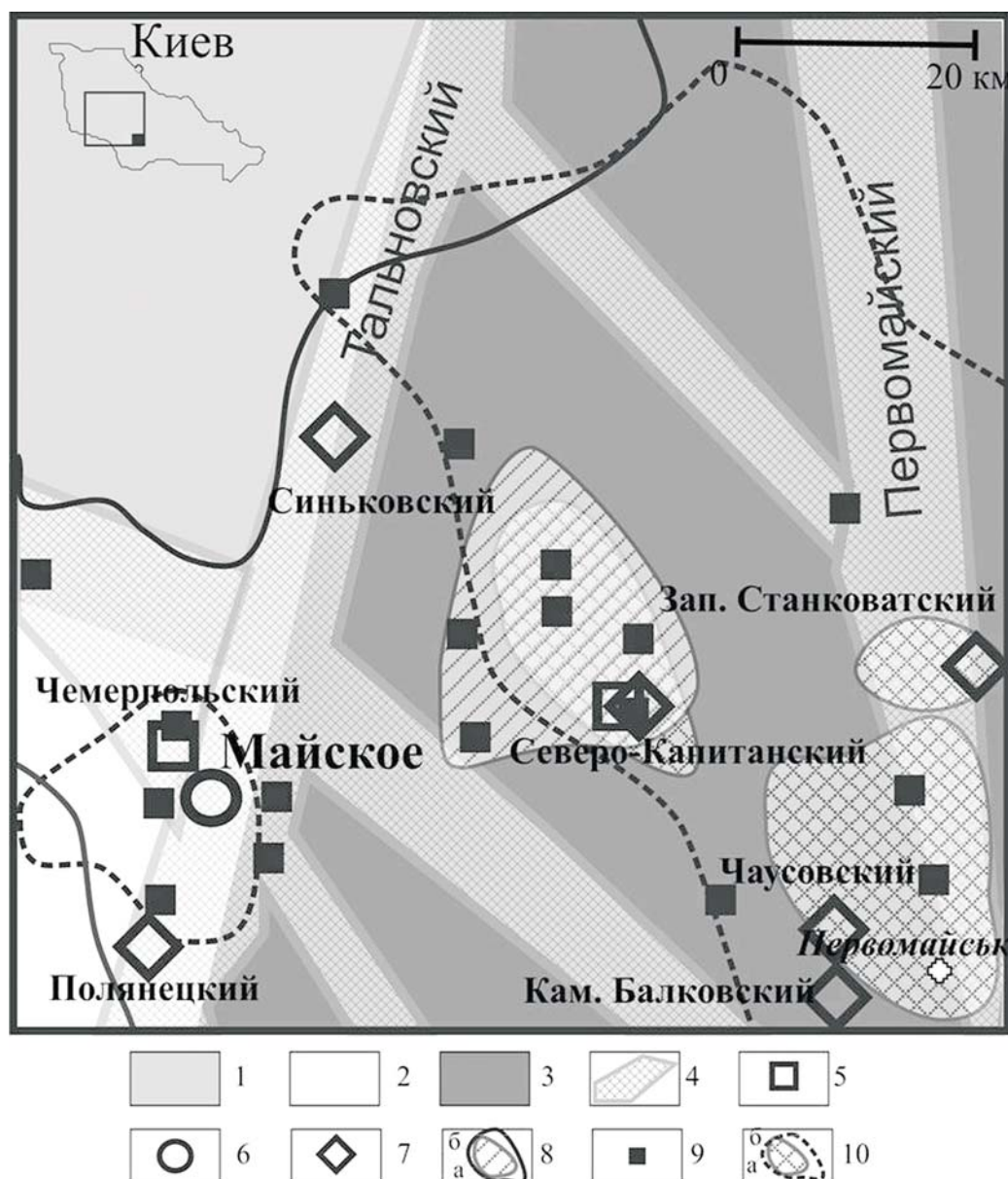


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Первомайской площади.

Условные обозначения: 1 — Росинско-Тикицкий геоблок, 2 — Днестровско-Бугский геоблок, 3 — Голованевская шовная зона, 4 — главные и второстепенные тектонические зоны, 5 — участки, изученные в прошедшие годы, 6 — Майское месторождение, 7 — участки, изученные в 2012 году, 8 — ореолы «валового» золота в породах фундамента и его коры выветривания: а — высокой контрастности, б — низкой контрастности, 9 — находки самородного золота в породах фундамента и его коры выветривания, 10 — ореолы и отдельные находки самородного золота в мезо-кайнозойском осадочном чехле: а — высокой контрастности, б — низкой контрастности

ственное в этой части щита месторождение золота «Майское» и ряд перспективных рудопоявлений. Рудопоявления этого минерала связаны в основном с гидротермально и метасоматически измененными мафитами и окружающими их породами. Подавляющее большинство изучаемого золота было найдено в пробах, взятых из коры выветривания вышеуказанных пород Полянецкого, Каменнобалковского, Западнотанковатского, Северо-Капитанского, Синьковского и Чаусовского участков.

Морфология самородного золота из коры выветривания Первомайской площади имеет некоторые особенности. Изучение золота при помощи электронного микроскопа JSM-6700F показало (рис. 2), что наиболее распространенными в границах изучаемой площади являются зерна ксеноморфной формы с многочисленными наростами разнообразного вида на поверхности (98 %). Лишь некоторые зерна имеют форму сростков многогранников. Такое золото чаще всего имеет гладкую поверхность. На некоторых зернах наблюдаются отпечатки других минералов, поры и ямки растворения. Размер зерен золота колеблется от 0.08 до 0.24 мм, а чаще всего — 0.10–0.12 мм.

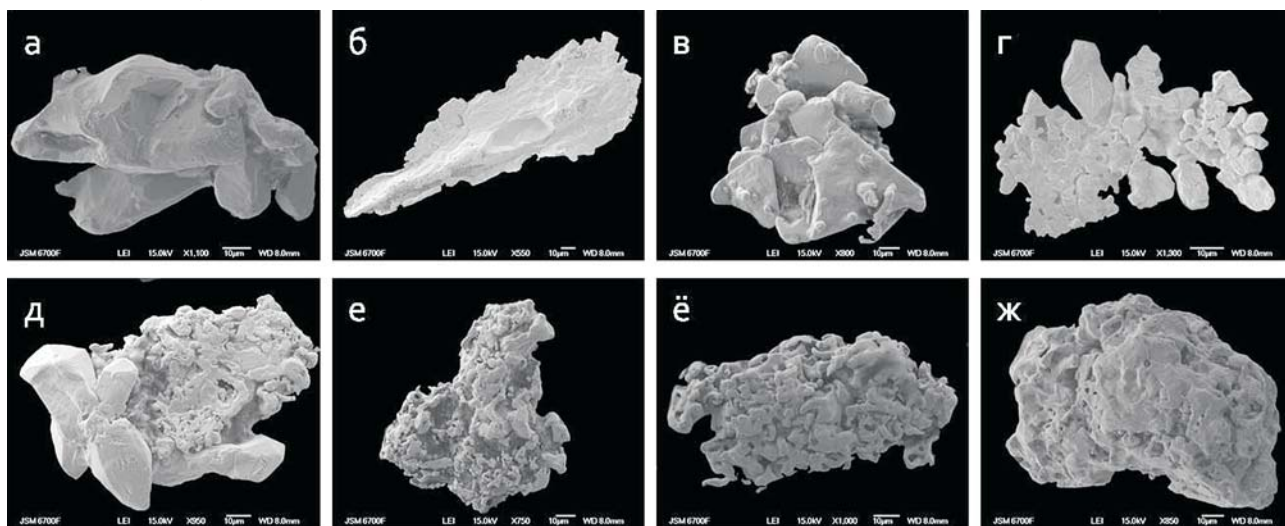


Рис. 2. Фотографии самородного золота Первомайской площади.

Условные обозначения: а — сросток кристаллов, б — удлинённая пластинка, в — сросток сплюснутых октаэдров с автэпитаксическими наростами, г — дендритовидный кристалл, д — сросток несовершенных удлиненных кристаллов и зерна с наростами, е—ж — ксеноморфные зерна с наростами и ямками растворения

Изучение химического состава самородного золота из коры выветривания полуколичественным анализом (микроскоп JSM-6700F с энергодисперсионной системой для микроанализа JED-2300) показало, что оно является достаточно высокопробным. Среднее содержание Au в самородном золоте площади составляет 98.3 %. Большая часть зерен (73.53 %) имеет примеси меди (содержание Cu в среднем 1.4 %), что подтверждает связь золота с мафитовыми породами. Только два зерна Западнотанковатского участка имеют примеси серебра от 1.43 до 2.19 %. Количество знаков химически чистого золота составляет 14.71 %. Необходимо отметить, что химический состав в пределах одного зерна неоднороден.

При сравнении новых данных по золоту из коры выветривания с ранее полученными данными по золоту из кристаллических пород других участков Первомайской площади отмечается неоднородность его по химическому составу даже в пределах одного участка. Так, в Демовьярском и Северо-Капитанском участках отмечено чистое золото наряду с золотом с примесями меди до 16.4 %, а также электрум (624 проба) [1–3]. В Голованевском рудопоявлении отмечено зерно золота с содержанием меди 25.2 %. А золото Чермерпольского участка характеризуется наличием достаточно большого количества зерен с примесью серебра (17.1 %) и меньшего числа — с примесью меди (6.7 %). Наверное, разнообразие химического состава золота этих участков объясняется принадлежностью его к разным генерациям.

Таким образом, полученные данные по золоту Первомайской площади позволяют сделать вывод о том, что современный облик зерен является следствием длительного пребывания и преобразования его в условиях древней коры выветривания, об этом также свидетельствует его достаточно высокая проба.

Литература

1. Павлюк А. В., Корниенко П. К. Северокапитановская элювиальная золотоносная залежь // Комплексное изучение и освоение природных и техногенных россыпей: IV науч.-практ. конф. з природних і техногенних розсипів: тез. доп., Симферополь-Судак, 17–22 сентября 2007 г. Симферополь, 2007. С. 71–73.
2. Мельничук Э. В., Нечаев С. В., Бондаренко С. Н., Семка В. А. Новое рудопоявление благородных металлов на Украинском щите // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. № 2. С. 15–18.
3. Сьомка В. О., Бондаренко С. М., Павлюк В. М., Корниенко П. К. Золотоносні скарни Капітанівського рудного поля (Дністрово-Бузький район Українського щита) // Мінерал. журн. 2006. Т. 28, № 2. С. 94–107.

Малоугловые синхротронные исследования керамических материалов

А. П. Петраков¹, Е. Ф. Кривошапкина², Я. В. Зубавичус³, В. В. Уляшев⁴

¹Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; petrakov@syktsu.ru

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

³РНИЦ «Курчатовский Институт», Москва

⁴Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Состав воздуха в городах ежегодно ухудшается. Человек в сутки потребляет 15—16 кг воздуха, в составе которого присутствуют такие вредные соединения как угарный газ, формальдегиды, бензапирены и др. Решить проблему очистки воздуха можно с помощью мембран. Селективные свойства мембран зависят от их структуры.

Цель работы состоит в исследовании изменения структуры керамических мембран в процессе их технологии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения. В представленной работе мембраны изготавливались методом золь-гель на основе Al_2O_3 . Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев керамических мембран заключается в нанесении композиции определенного состава, на пористую подложку фильтрующего элемента с последующей термической обработкой. Исследования структуры проведены на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНИЦ «Курчатовский институт».

Интенсивность рассеяния синхротронного излучения, при малых значениях модуля вектора рассеяния, описывается формулой Гинье [1]

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{s^2 R_g^2}{3},$$

где $I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол, R_g — радиус инерции, s — модуль вектора рассеяния, равный

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где λ — длина волны, θ — угол рассеяния.

С увеличением s рассеяние принимает степенную зависимость [2]

$$I(s) = A s^{-D}.$$

Режим Гинье наблюдается в области $s < 1/R$, где R — характерный масштаб рассеивающей системы. Степенная зависимость интенсивности рассеяния имеет место при $s > 1/R$. Заканчивается зависимость областью Порода, в которой $D = 4$. Значение D между областями Гинье и Порода зависит от расположения рассеивающих агрегатов относительно друг друга.

Рассеяние Гинье трудно экспериментально зафиксировать при исследовании сильно дисперсных

сред с большой концентрацией неоднородностей. Необходимым условием возможности работы с данным рассеянием является наличие максимума на зависимости $s^2 I$ от s . Положение максимума (S_m) определяется радиусом инерции: $R_g = \sqrt{3/S_m}$ [3]. В случае рассеяния неоднородностями в форме шара, радиус их связан с R_g формулой: $R = (5/3)^{1/2} R_g$ [4]. Объем рассеивающих агрегатов можно оценить по формуле

$$V = 2\pi^2 \cdot \frac{I(0)}{\theta}.$$

Значение $I(0)$ находится экстраполяцией вблизи 0. θ — инвариант Порода, соответствующий полной энергии рассеяния:

$$\theta = \int_0^\infty s^2 I(s) ds.$$

В данной формуле интегрирование ведется от 0 до ∞ , а экспериментально определяется зависимость $I(s)$ в ограниченном интервале $a \leq s \leq b$. Интеграл вычисляется следующим образом:

$$\int_0^\infty s^2 I(s) ds = \int_a^b s^2 I(s) ds + \frac{[I(a)a^3]}{3} - \frac{I_p b^3}{3} + \frac{C_4}{b}.$$

Значения I_p и C_4 находятся по углу наклона и точке пересечения прямой с вертикальной осью, соответственно, на зависимость $s^4 I$ от s^4 .

Из проведенных исследований следует, что исходный раствор, подготовленный методом золь-гель является полидисперсным. Монодисперсным он становится после термического удаления воды и связующего вещества. В готовой мембране поры занимают почти 50 %. Матрицу составляют частицы оксида алюминия в виде сферических скоплений размером ≈ 60 Å.

Литература

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 364 с.
2. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты // УФН, 1989. Т. 157. В. 2. С. 339—357.
3. Василевская Т. Н., Антропова Т. В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // ФТТ, 2009. Т. 51. В. 12. С. 2386—2393.
4. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.

Диффузное рассеяние синхротронного излучения — неразрушающий метод диагностики пористых кристаллов

В. И. Пунегов

Отдел математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; vpunegov@dm.komisc.ru

Пористые кристаллические материалы по своей структуре являются сложными стохастическими объектами. В зависимости от технологических условий, поры могут иметь разное направление в кристаллическом пространстве. Известно, что морфология пористых систем, создаваемых методами электрохимической анодизации, сильно зависит от структурных и химических характеристик материала, концентрации примеси в нем, плотности тока, времени и состава электролита [1]. В результате в кристаллической среде формируются поры разной формы и разного размера. Более того, морфология пор может изменяться при внешних воздействиях на пористый кристалл. Так, например, тепловое воздействие на образцы пористого InP приводит к образованию пор эллипсоидальной (сферической) формы [2]. Это характерно как для токовых (вертикальных), так и кристаллографических (наклонных) пор.

Традиционные методы рентгеновской дифракции в режиме $\theta-2\theta$ сканирования для пористых кристаллов малоэффективны, поскольку не позволяют получать данные о самих порах, их расположении и ориентации. Информацию о характеристиках пор несет относительно слабое, в тоже время, распределенное в широком угловом интервале диффузное рассеяние. Анализ диффузного рассеяния позволяет получать информацию о размерах пор, их ориентации относительно входной поверхности кристалла, наличии или отсутствии пространственного порядка, азимутальной анизотропии и т. д. [3–8]. Немаловажную роль в распределении диффузного рассеяния играет форма пор. До настоящего времени в теории диффузного рассеяния рассматривались две модели пор: поры в виде прямоугольного параллелепипеда [3] и цилиндрической формы [5–8].

Так как диффузное рассеяние по интенсивности на несколько порядков слабее когерентной составляющей, то традиционные рентгеновские трубки теряют свою привлекательность в методах картографирования в обратном пространстве. Поэтому в последнее время наноструктурированные объекты, в том числе и пористые кристаллы, преимущественно исследуются с помощью источников синхротронного излучения.

Эффективность такого рода исследований существенно повышается, если экспериментальные измерения анализируются в рамках разработанных теорий и соответствующих моделей. При этом структурные характеристики пористых систем непосредственно извлекаются в процессе численного моделирования [5–8].

На рис. 1 представлены расчетные карты углового распределения интенсивности диффузного рассеяния от кристаллов со сфероидальной формой пор (рис. 1а) и пор в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 1б). В обоих случаях средняя высота пор 300 nm, средние объемы пор одинаковы, диаметр сфероидальных пор 100 nm, латеральная ширина пор в виде прямоугольного параллелепипеда 72 nm. Контуры равной интенсивности диффузного рассеяния представлены в логарифмическом масштабе, отношение между соседними линиями равно 0.56. Так как технология электрохимического травления, как правило, не позволяет формировать в кристалле поры одинакового размера, в расчетах учитывались флуктуации соответствующих параметров. В процедуре численного моделирования во всех случаях дисперсия составляла $s_d = \langle I_d \rangle / 3$, где $\langle I_d \rangle$ — среднестатистический размер поры.

На рис. 2 представлены результаты сравнительного анализа экспериментальных измерений и чис-

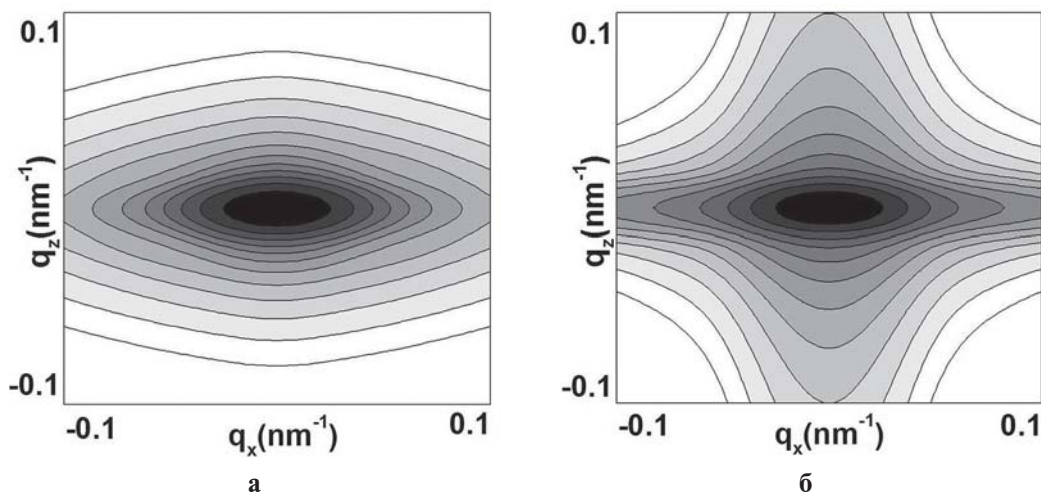


Рис. 1. Карты распределения интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве: а — кристалл с порами сфероидальной формы; б — кристалл с порами в виде прямоугольного параллелепипеда

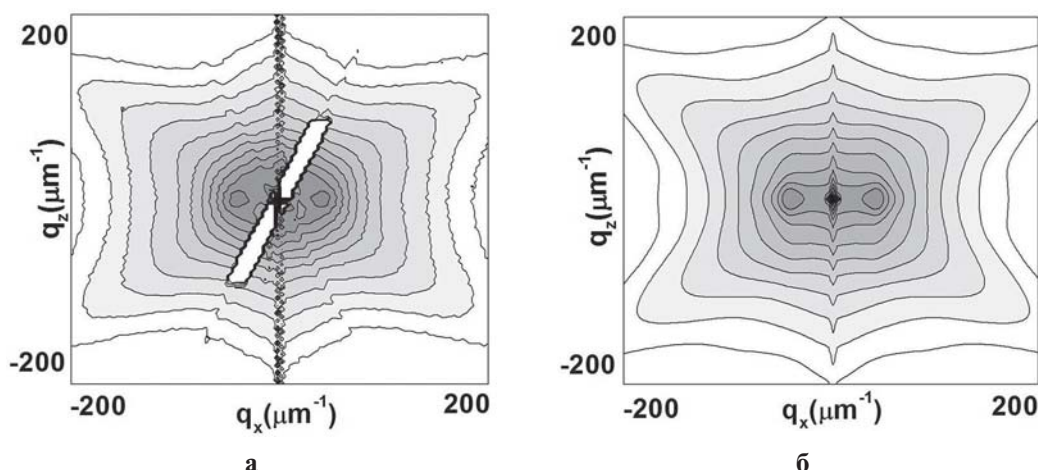


Рис. 2. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) карты распределения интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве от пористого кристалла InP

ленного моделирования. Рентгенодифракционные исследования были выполнены на станции E2 немецкого электронного синхротронного источника DESY методом высокоразрешающей (трехосевой) рентгеновской дифрактометрии.

В численных расчетах использовалась модель пор цилиндрической формы. Экспериментальная карта распределения интенсивности диффузного рассеяния (рис. 2а), полученная на источнике синхротронного излучения, характерна для материала с наклонными (кристаллографическими) порами. Данные сканирующей электронной микроскопии и начальное приближение численного моделирования указывало на наличие пор разных размеров. В компьютерном моделировании использована структура пор в виде наклонных «елок». Таким образом, ансамбль пор был разделен на две группы. Крупные поры («стволы») имели среднюю длину 200 nm, радиус составлял 30 nm. Поры малых размеров («ветви») имели среднюю длину 60 nm и средний радиус 15 nm. Разброс по размерам как «стволов», так и «ветвей» составлял 40 %. Угол наклона в ту и другую сторону имел равновероятностный характер и составлял 57 угловых градусов относительно поверхности образца как для крупно-, так и мелкомасштабных пор. Статический фактор Дебая-Валлера с учетом нарушений «скелета» пористой системы был равен 0.6, при этом пористость материала имела значение, близкое 0.4. Наличие двух равнорасположенных «островков» на картах углового распределения интенсивности диффузного рассеяния указывает на ближний порядок крупномасштабных пор, при этом среднее расстояние между порами составляло 140 nm, а дисперсия равна 35 nm. «Ветви» отвечают за формирование диффузного на больших углах от узла обратной решетки, они не выявляют какого-либо выраженного ближнего порядка в их расположении.

Таким образом, численное моделирование карт распределения диффузного рассеяния позволяет получать усредненные структурные характеристики пористого кристалла.

Автор выражает благодарность А. А. Ломову за предоставление экспериментальной карты углового распределения диффузного рассеяния от пористого кристалла InP.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-00445-а), программы Президиума РАН 12-П-1-1014, программы фундаментальных исследований УрО РАН 12-У-1-1010 и Программы развития вычислительных, телекоммуникационных и информационных ресурсов УрО РАН (проект РЦП-2012-П2).

Литература

1. Kochergin V., Föll H. Porous Semiconductors. Optical Properties and Applications. Springer-Verlag. London. 2009. 207 p.
2. Nohavica D., Gladkov P., Jarchovský Z., Zelinka J. Defect structure modifications by porous InP and non-isoperiodical heterojunctions growth on micropores containing InP and GaP // Acta Metallurgica Slovaca, 2008 V. 14. P. 240 — 246.
3. Ломов А. А., Бушуев В. А., Караванский В. А., Бэйлисс С. Структура слоев пористого германия по данным высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 362—371.
4. Ломов А. А., Прохоров Д. Ю., Имамов Р. М., Нохавица Д., Гладков П. Структурная характеристика пористых слоев InP (001) методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 806—812.
5. Punegov V. I, Lomov A. A., Shcherbachev K. D. Characterization of InP porous layer by high-resolution x-ray diffraction // Physica Status Solidi (a), 2007, V. 204, N8, P. 2620—2625.
6. Пунегов В. И., Ломов А. А. Теория дифракции рентгеновских лучей в нанопористых кристаллах с латеральной квазипериодичностью // Письма в ЖТФ, 2008, Т. 34, В. 6. С. 30—35.
7. Ломов А. А., Пунегов В. И., Васильев А. Л. и др. Рентгенодифракционные исследования многослойной пористой структуры InP(001) // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 212—220.
8. Пунегов В. И., Ломов А. А. О рассеянии рентгеновских лучей на многослойных пористых структурах // Письма в ЖТФ, 2010. Т. 36, В. 3. С. 60—47.

Структурная организация Os-Ir-Ru минералов Гарьского узла Приамурской платиноносной провинции

В. И. Рождествина

ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *veronika@ascnet.ru*

Минералы платиновой группы в золотоносных россыпях Гарьского (Депско-Гарьского) узла Приамурской платиноносной провинции установлены еще в конце XIX века. Наиболее распространены иридосмины и осмириды, реже встречаются сперрит и самородная платина. Минералы Os-Ir и Os-Ir-Ru ряда представлены как собственными минеральными зернами, размерами $(1-10) \cdot 10^{-3}$ м, так и полиминеральными сростками и микроскопическими включениями в Pt-Fe минералах. На основе электронно-зондового микроанализа установлено, что Os-Ir-Ru минералы имеют широкий вариационный ряд составов: от преимущественно осмиевых до преимущественно иридиевых, наблюдается ярко выраженная рутениевая специализация. Анализ тройных диаграмм свидетельствует о кластерном характере распределения химических составов исследованных минералов (рис. 1). В соответствии с номенклатурой Os-Ir-Ru минералов, предложенной Л. Кабри и Д. Харрис [1], для Гарьского узла установлены индивиды самородных осмия и иридия, иридосминов, осмиридов, рутениридосминов, рутеносмиридов, осмистого и иридистого рутения.

Индивиды, характеризующиеся высоким содержанием Os (самородный осмий и высокоосмистые иридосмины), образуют объемные нередко с выраженной кристаллической огранкой в виде усеченных бипирамид гексагонального облика со сглаженными ребрами и вершинами кристаллы. Зерна самородного осмия и иридосмина представляют собой агрегаты ультратонких пластин губчатого строения. В ограненных индивидах пластины образуют более плотные сростания, с реликтами губчатого

строения. С повышением содержания Ir в строении иридосминов проявляется ярко выраженная слоистость, образуя структуры типа плоскостей роста, формирующих плоскости совершенной спайности (0001). Расщепление по плоскости совершенной спайности приводит к деструкции и образованию пластин иридосминов гексагонального облика.

Исследования тонкой кристаллической структуры иридосминов показывают, что степень кристалличности в минералах системы Os-Ir также понижается с увеличением содержания Ir. Ограниченные высокоосмистые индивиды являются мозаичными кристаллами с различной степенью разориентации блоков когерентного рассеяния. С повышением содержания Ir разориентация блоков увеличиваются, размеры их уменьшаются, в пластинчатых кристаллах проявляются текстуры.

Выраженной зависимости между составом и параметрами элементарной ячейки в гексагональных Os-Ir минералах не установлено. Вероятно, значения параметров элементарной ячейки, определенные для исследованных минеральных зерен являются некоторым усредненным значением, так как при изучении изменений состава по поперечным срезам данных образцов, установлено, что большинство минеральных зерен характеризуются непостоянством химического состава. Расслоение состава наблюдается как в продольном, так и поперечном сечениях с выраженной отрицательной корреляцией Os и Ir. Для Ru наиболее часто наблюдается положительная корреляция с Ir с выделением отдельных зон обогащения. Примеси Fe, Ni и Ti также перераспределены неравномерно по объему зерен. Эффекты расслоения

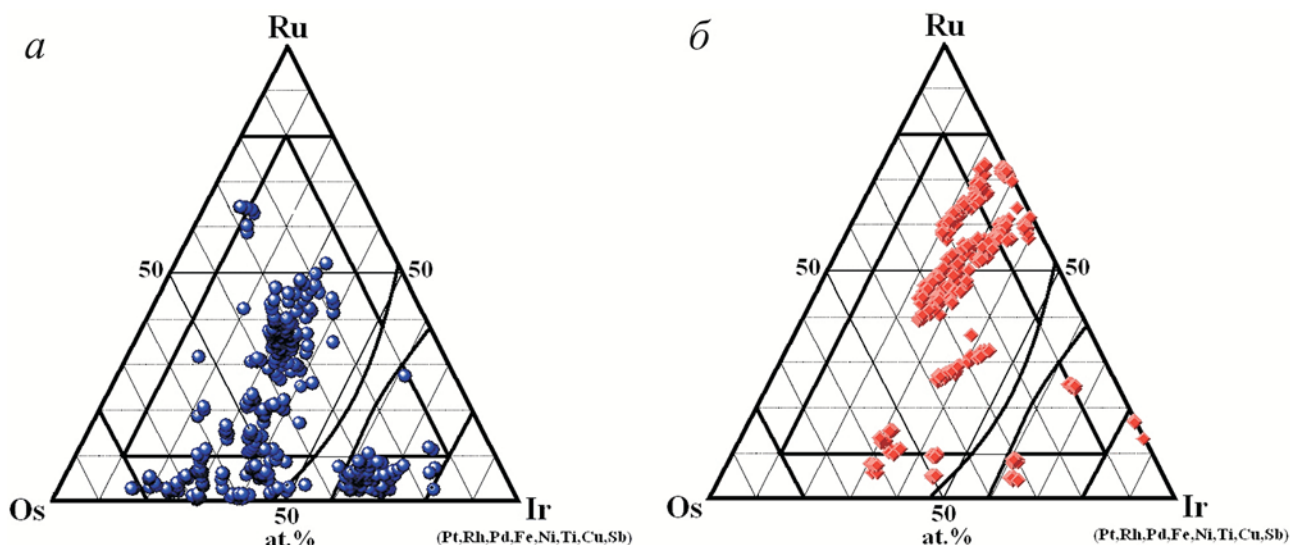


Рис. 1. Тройные диаграммы составов Os-Ir-Ru минералов Гарьского узла: состав минеральных зерен (по данным 363 анализов) (а) и состав Os-Ir-Ru фаз в полиминеральных сростках и включениях (по данным 382 анализов) (б)

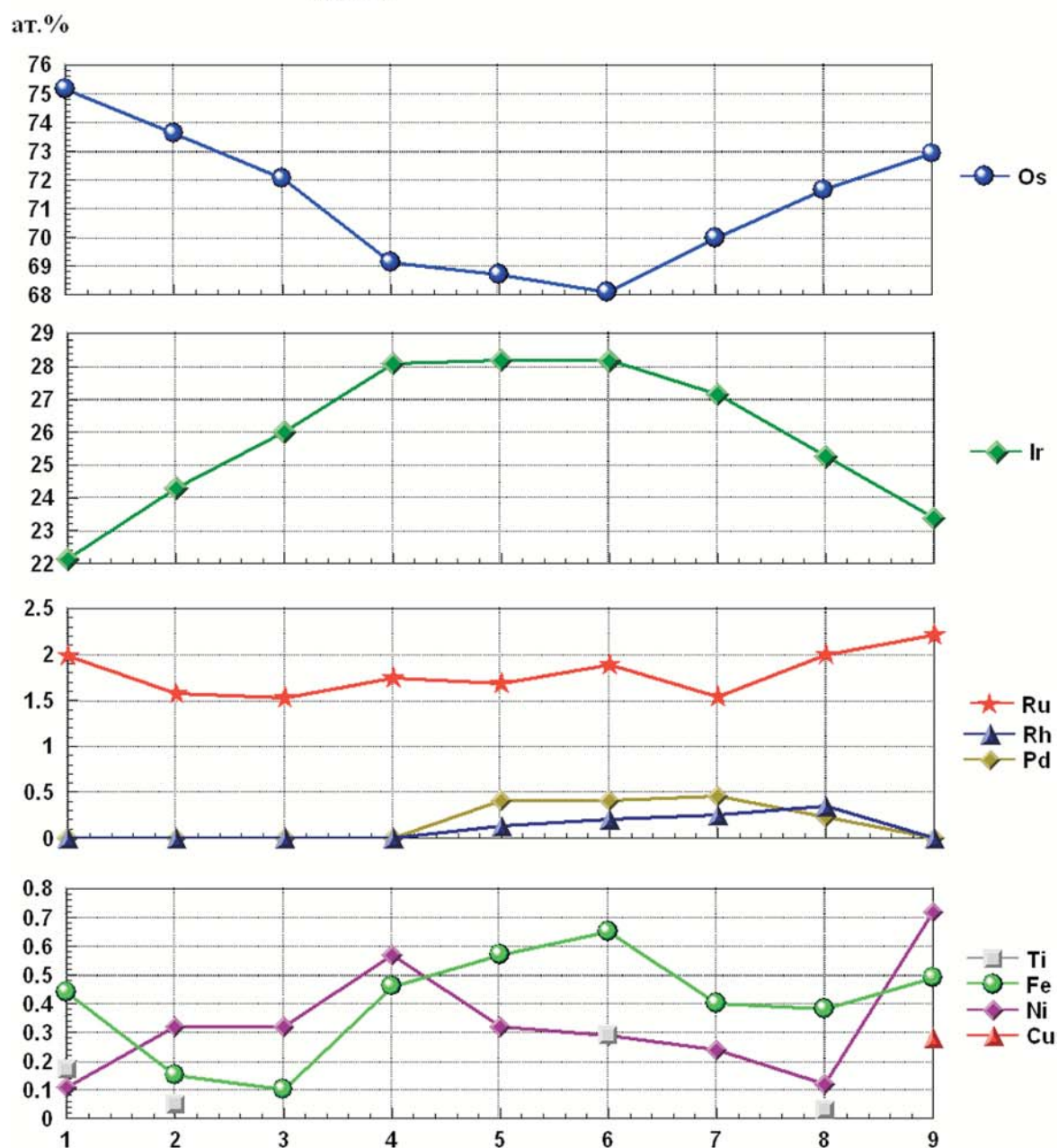
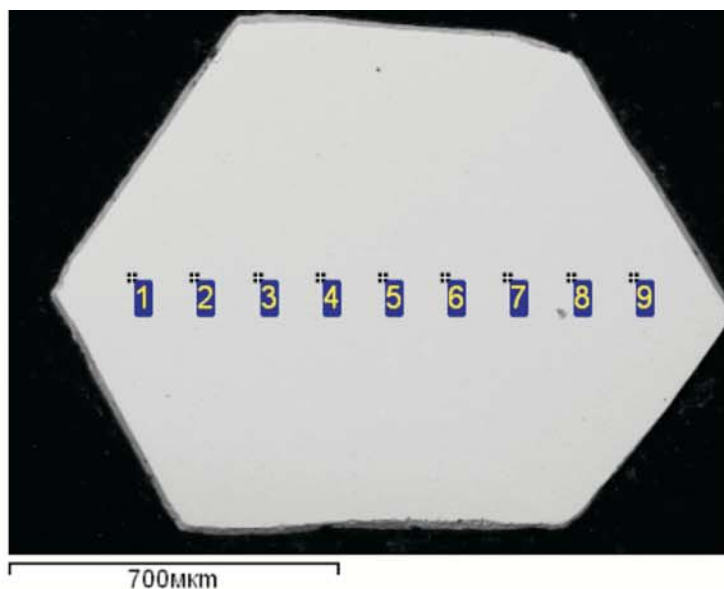


Рис. 2. Зональное изменение Os/Ir в пластинах гексагонального облика (повышение содержания осмия по границам зерен и повышенное содержания иридия в центре)

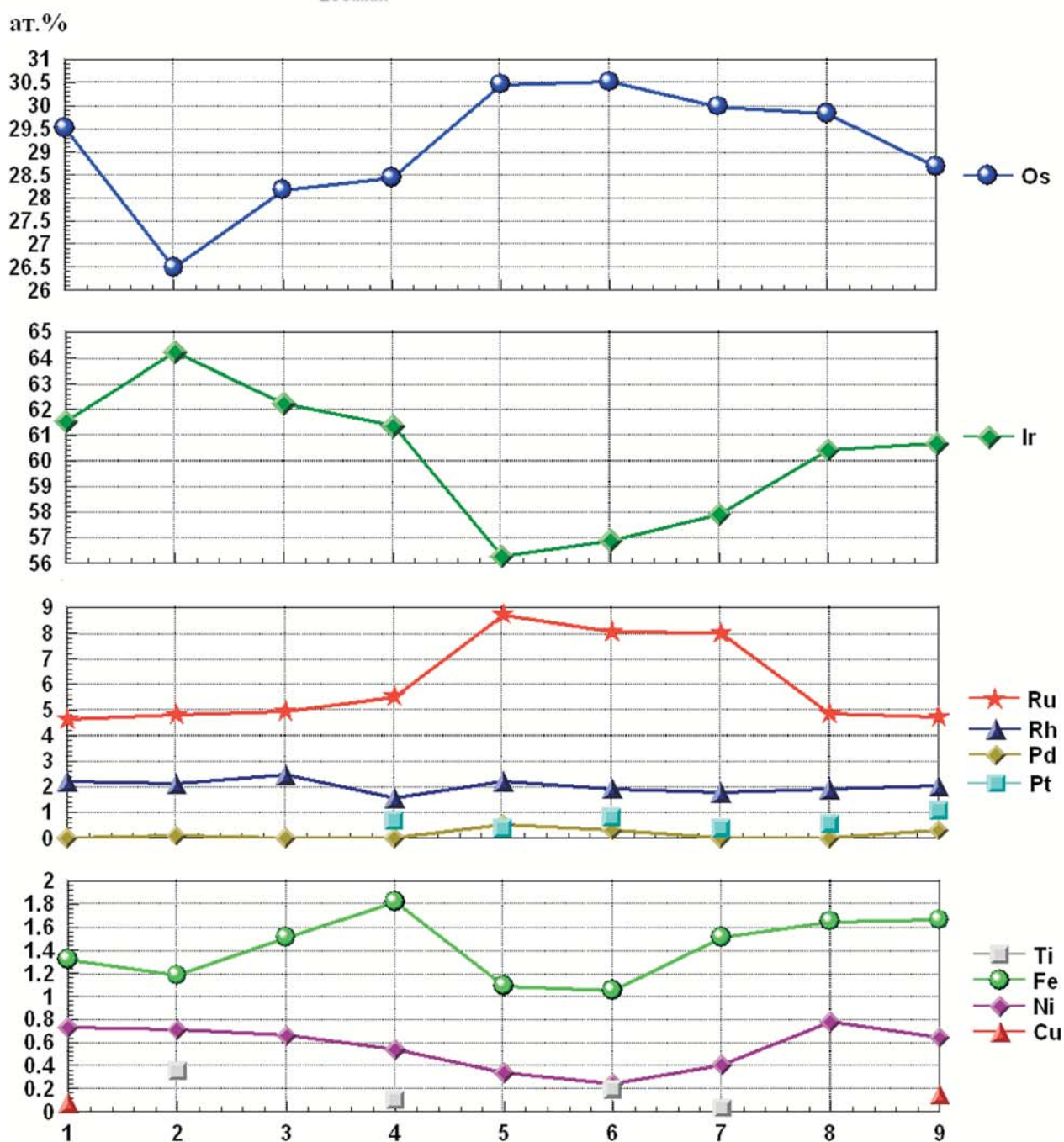
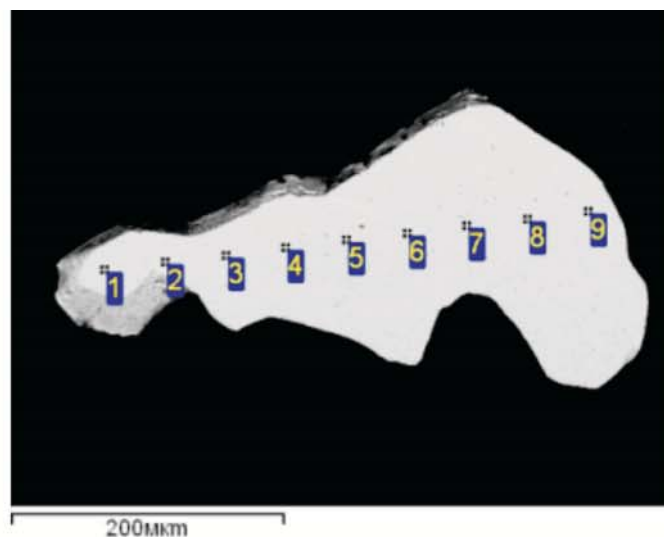


Рис. 3. Изменение химического состава осмиридов

ния состава нередко проявляются в виде зональности с изменением состава от периферии к центру (рис. 2). В результате по периферии формируется осмистые минералы, а в центре иридиты.

Для Os-Ir минералов характерными являются кольцевидные индивиды. В соответствии с полученными данными можно предположить, что их образование связано с расслоением состава. Дальнейшее уплотнение вещества приводит к отделению фазы, оттесняемой к центру, и образованию кольцевидных индивидов. Расслоение состава в минералах системы Os-Ir также приводит к обособлению преимущественно Os или Ir фаз на разных концах зерна, формируя индивиды типа сростков.

Повышение содержания изоструктурного осмия рутения вызывает более выраженные эффекты расслоения состава. Изменение содержания Ru от зоны к зоне характеризуется выраженной обратной корреляцией как по отношению к Os, так и к Ir. Повышение содержания Ru (>2 мас.%) отражается на морфологии зерен, проявляющейся в увеличении расщепленности по плоскости совершенной спайности.

Наиболее выражено это проявляется на морфологии рутениридосминов. В сравнении с иридосминами расщепление происходит на более тонком уровне, наблюдается деструкция в плоскости пластины с отделением отдельных фрагментов. В результате зерна рутениридосминов более рыхлые, не имеют выраженной кристаллической огранки. Изучение степени кристалличности показывает, что образцы рутениридосминов имеют различную степень текстурной упорядоченности или являются поликристаллами. Отдельные пластины рутениридосминов характеризуется ячеистым строением. Ячейки в виде сот могут быть ориентированы как вдоль пластин, так и поперек, образуя отрицательные кристаллы гексагонального облика.

Кубические высокоиридиевые разновидности минералов Os-Ir ряда представлены как идиоморфными, так и ксеноморфными зернами. Микроструктура характеризуется наличием элементов полигонизации,

блочной отдельности, участками, сложенными микропластинами, но на тонком уровне преобладающим остается губчатое строение. Зерна также характеризуются расслоением состава (рис. 3). В образцах с содержанием Ru < 10 % наблюдается обратная корреляция между Ir и Os (Ru), с увеличением содержания Ru выраженная корреляционная зависимость нарушается. При сопоставимых содержаниях Os-Ir-Ru процессы расслоения состава и упорядочения приводят к образованию зерен, в которых сосуществуют кубическая и гексагональная фазы, при этом морфологически они могут иметь кристаллическую огранку, не проявляя своей двойственности.

Изучение микроструктурных особенностей подтверждает, что в структуре иридосминов, которые являются более рыхлыми, чем осмириды, нередко формируются выделенные зоны в виде геометрически правильных многогранников с более плотной структурой, состав которых соответствует минералам, кристаллизующимся в гексагональной симметрии, то есть осмириды и рутеносмириды. Вероятно, выделению гексагональных ограненных индивидов в ирисминах, предшествует стадия формирования зон с тонкопластинчатой структурой.

Дифракционные картины, полученные от иридиевых разновидностей Os-Ir-Ru минералов, также как и рутениевых характеризуются наличием текстур. Кубические разновидности мозаичны с различной степенью разориентации блоков. Значения параметров элементарной ячейки, определенные для исследованных минеральных зерен колеблется в диапазоне 3.8215—3.8328 Å.

Минералы Os-Ir-Ru ряда Гарьского узла имеют мозаичное строение, выраженные структуры расслоения с выделением фаз на основе крайних членов ряда твердых растворов.

Литература

1. Cabri L., Harris D. Zoning in Os-Ir alloys and the relation of the geological and tectonic environment of the source rocks to the bulk Pt: Pt+Ir+Os ratio for placers //Canadian Mineralogist. 1975. Vol. 13, pp.266-274.

Изменение глинистых пород в процессе выветривания (на примере нижнекаменноугольных пород Войского карьера)

Н. Н. Рябинкина, Т. П. Митюшева, Ю. С. Симакова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ryabinkina@geo.komisc.ru

Разрез визейских отложений в карьере бывшей точильной фабрики на «Малой Точильной горе» на р. Воя тектонически приурочен к Воя-Соплесской антиклинали Среднепечорского поперечного поднятия Предуральского краевого прогиба. Разработка пород карьерным способом осуществлялась с 1936 г. по 1963 г. За последние 25 лет непосредственного наблюдения (1986—2011 гг.) произошли видимые резкие изменения в облике пород карьера.

Непосредственному исследованию доступна лишь верхняя часть разреза (40 м). Нижняя же часть разреза не обнажена и ее контакт с нижележащими известняками не ясен. В терригенном разрезе визе выделяется [4] семь пачек (см. рисунок):

1. Мелкозернистые косослоистые песчаники мономинерального кварцевого состава. Характерной особенностью этих песчаников является однонаправленная взаимосрезающаяся косая слоистость. Внутри крупных (мощностью до 2 м) серий слоев выделяются микросерии с тонкой разнонаправленной косой слоистостью. Между ними отмечаются слои мелкозернистых песчаников примерно той же мощности с горизонтально-волнистой слоистостью. Кровля слоев представляет собой бугорчатую поверхность, обогащенную каолинитом. Общая мощность пачки составляет 20—25 м.

2. Кварцевые мелкозернистые песчаники с пологой волнистой слоистостью, подчеркнутой скоплениями каолинита, сильно трещиноватые и нефтенасыщенные. Мощность пачки достигает 10 м.

3. Пачка карбонатизированных тонкозернистых песчаников. В карбонатную составляющую входят сидерит и кальцит. Выделяются оолитовые и лепешковидные сидеритовые конкреции со скорлуповидной отдельностью. Размер конкреций от 5 до 10 см в диаметре. Мощность пачки 0.2—0.3 м.

4. Пачка пестроцветных глинистых алевролитов. В составе обломочной фракции преобладает кварц. Глинистая фракция представлена иллит-каолиновой ассоциацией минералов. Из акцессорных минералов отмечаются чешуйки мусковита, зерна циркона и турмалина, а также лейкоксен и пирит, развивающийся по органическим остаткам. Мощность пачки 2—3 м.

5. Темно-серые и черные углистые аргиллиты с комковатой текстурой мощность до 1 м.

6. Пласт мелкозернистого кварцевого битуминозного песчаника с обилием углефицированного растительного детрита. Мощность 1.5—2 м.

7. Завершается разрез пачкой желто-серых глин. Мощностью до 1 м.

Как было установлено ранее Н. И. Марковским [1], описанный выше разрез представляет собой дельтовый комплекс отложений.

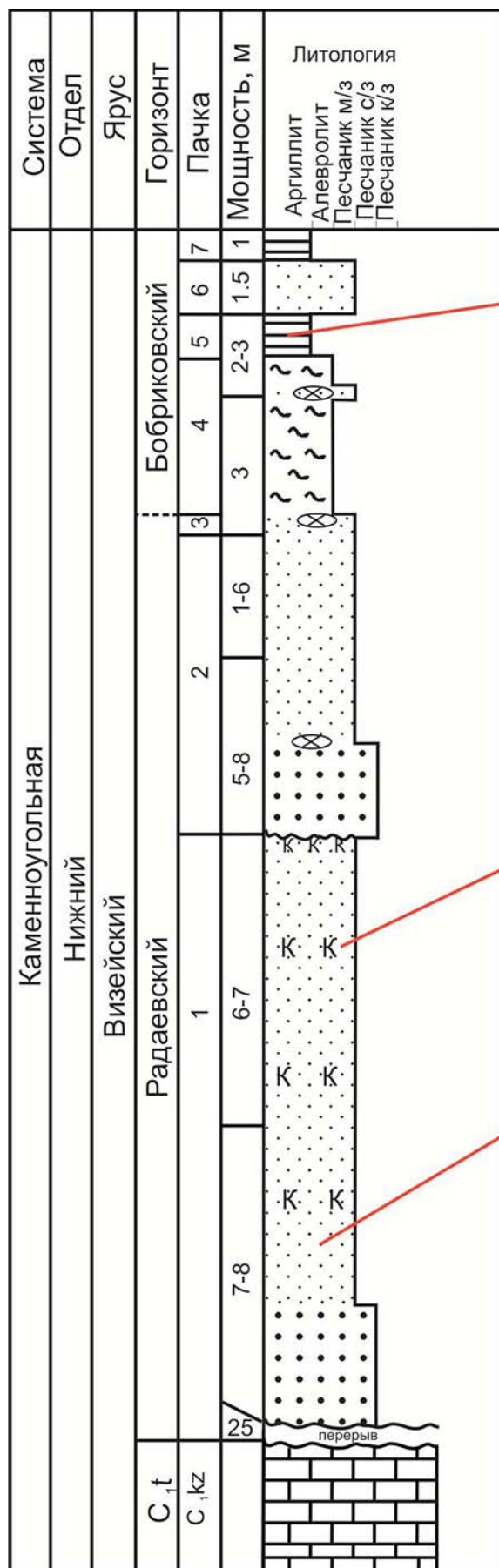
Объектом данных исследований являются глинистые минералы и их преобразование. Проведены петрографический, минералогический, рентгеноструктурный анализы минеральных образований в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Фазовый состав образцов был определен при помощи рентгендифрактометрического анализа неориентированных образцов (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение-CuK α , Ni фильтр, область сканирования 2—66°2 θ).

Вскрытие горных пород карьером, способствовало активизации процессов их выветривания и окисления. Проникновение обогащенных кислородом атмосферных и грунтовых вод явилось причиной трансформации химического состава подземных вод и вмещающих толщ, минералогических изменений пород. Произошла каолинитизация пород пачек 3 и 4, они приобрели белесый мучнистый облик.

Для нижневизейских отложений характерен каолинит двух разновидностей: аутигенный и трансформационно-аутигенный [4]. Аутигенный каолинит (5—7 %) представлен хорошо окристаллизованными агрегатами и обнаружен в виде мелко-крупнокристаллического порового цемента в хорошо промытых песчаниках прибрежной зоны. Трансформационно-аутигенный каолинит характеризуется менее совершенной структурой и развит в песчаниках континентальных фаций. Он представлен мелкими пластинчатыми кристаллами псевдогексагональной формы, образующими черве- и веерообразные агрегаты.

По данным рентгеновской дифрактометрии каолинит в разрезе Войского карьера характеризуется достаточно узкими и интенсивными рефлексами. В обр. 7/6-1 (пачка 4) помимо каолинита присутствуют неупорядоченные смешанослойные фазы иллит-хлоритового типа. На дифрактограмме обр. 7/2 (пачка 1) отмечаются рефлексы новообразованных слюдистых минералов с несколько различающимися межплоскостными расстояниями (5.15, 5.02 Å). Вероятно, эти слюды образовались при растворении и перекристаллизации частиц каолинита через смешанослойные образования.

Трансформационно-аутигенный каолинит представляет собой результат процессов выветривания — парогенетические изменения (превращения) минералов: биотит → гидробиотит → иллит → каолинит и возможно, мусковит → серицит → гидрослюда → каолинит, биотит → белая обесцвеченная слюда → гематит (при свободном доступе кислорода).



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Типы пород:

	Песчаник мелкозернистый		Известняк
	Песчаник грубозернистый		Алевролит
	Сидеритовые конкреции		Аргиллит
			Каолинит

Сводный разрез визейских терригенных отложений, вскрытый карьером бывшей точильной фабрики на р. Воя

Возможно, сказывается и проявление деструктирующей роли силикатных бактерий. Для минералов группы смектита и для каолинита, экспериментально установлено [6], что наиболее жизнеобеспечивающими, т. е. интенсивнее разрушающимися, оказываются образцы этих групп с наибольшей структурной упорядоченностью, с геликоидальным межслоевым пространством и винтовыми ростовыми дислокациями, с повышенными показателями интеркаляции и фрактальной размерностью. Эти минеральные преобразования пород происходят под воздействием кислых (рН до 2.9—3.2) пресных (минерализация 0.08—0.25 г/л) купоросных сульфатно-кальциевых грунтовых вод карьера с высокими значениями Eh (397—399 мВ). Процессы кислотного выщелачивания протекают при контакте с грунтовыми водами, содержащими большое количество серной кислоты (SO_4^{2-} — 221 мг/л). Накопление сульфат-ионов в водах происходит при окислении органического вещества водовмещающих толщ, содержащих битум (асфальты и асфальтиты) от 0.6 до 8—10 мас. % [2] и рассеянные сульфиды. Агрессивные воды способствуют переводу многих элементов из пород в воды: многократному увеличению концентраций Fe (36 мг/л), Zn (1.5 мг/л), Al (5.3 мг/л), Cd, Be, Ni, Mn, Zn и других элементов, а также и органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$ 6.2—6.9 мг/л) [3, 5].

В результате проведенных исследований на примере глинистых минералов Войского карьера показаны преобразования в результате кислотного выщелачивания пород в условиях гумидного климата. Изменение геохимической обстановки, вследствие вскрытия пород при разработке месторожде-

ния точильного камня привели к развитию процессов выветривания и окисления пород, выщелачиванию под воздействием кислых сульфатных подземных вод. На окислительном и щелочном барьерах происходит новообразование каолинита. Наблюдаемая современная аутигенная минерализация происходила менее чем за 50 лет (со времени закрытия пород Войского карьера), показывает скорость и интенсивность современного минералообразования.

Литература

1. Марковский Н. И. Окисленная нефть в отложениях палеодельты // Природа, 1966. № 10. С. 106—109.
2. Марковский Н. И. О разрушающемся месторождении нефти в районе Средней Печоры. Вестник Моск. ун-та. Геол. № 3, 1967. С. 100—106.
3. Митюшева Т. П. Техногенные кислые воды с высокими значениями Eh Воя-Соплесского месторождения битуминозных песчаников / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научн. чтения памяти П. Н. Чирвинского: сб. научн. статей. Перм. Ун-т. Пермь, 2011. Вып. 14. С. 210—216.
4. Рябинкина Н. Н. Условия формирования и перспективы нефтегазоносности визейского терригенного комплекса Печорского бассейна. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 114 с.
5. Юдович Я. Э., Чермных В. А., Пучков В. Н. Геохимические особенности нижнекаменноугольных отложений Усть-Войского месторождения точильного камня / Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Тр. Ин-та геологии. Вып. 12, Коми книжное изд-во, 1972. С. 3—23.
6. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.

Особенности минералогии солей верхнекамского месторождения

А. Ф. Сметанников¹, С. Н. Шанина²

¹Горный институт УрО РАН, Пермь

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Верхнекамское месторождение солей расположено в центральной части Соликамской впадины Предуралья краевого прогиба и представлено мощной (свыше 500 м) соляной толщей, которая подразделяется (снизу вверх) на подстилающую каменную соль (ПдКС) — мощностью 320—400 м, калийную залежь (70—100 м) и покровную каменную соль (20 м).

Основными породами месторождения являются, для подстилающей каменной соли — каменная соль и маркирующие глины. В калийной залежи — это сильвиниты и карналлитовые породы, которые перемежаются межпластовой каменной солью и коржами (см. таблицу). Отличие состава — содержание нерастворимого в воде остатка (Н.О.)

Минеральный состав соляных пород ВКМС

Минералы, %	Соляные породы					
	Каменная соль	Маркирующая глина	Сильвинит	Карналлитовая порода	Межпластовая каменная соль	Коржи
Галит	97—99	7—13	95—45	до 45	до 92	60—85
Сильвин	—	—	5—45	1—3	—	—
Карналлит	—	—	0.5—3	до 55	—	—
Н.О.	1—3	93—87	2.5—6	до 6	10—12	40—15

Особенности минералогии подстилающей каменной соли. Общепринятым считается мнение о разной степени кристалличности стратифицированных образований слагающих слои каменной соли. Каждый такой слой состоит из прослоев шпатового галита, светло-серого перистого галита и темно-серого перистого галита. Внешне наиболее «окристаллизованным» является шпатовый галит, в сравнении с темно-серым и светло-серым перистым галитом.

Нами был изучен образец шпатового галита из слоя 16 с помощью интерферометра-профилометра New View, позволяющего с сохранением линейных

размеров исследуемого объекта в миллиметрах, реконструировать рельеф поверхности по вертикали в микронах. На рисунках 1 и 2 показаны трехмерные реконструкции поверхности выколки шпатового галита. Рис. 1 — это наиболее развитая поверхность роста (широкое длинное ребро), рис. 2 — неразвитая поверхность роста (торцовое ребро). Хорошо видно, что на рис. 1 так называемые зоны роста совершенно не выражены, а на рис. 2 кристаллическая постройка напоминает плохо сложенную «поленицу». То есть, это не перекристаллизованный галит, а агрегат «дефектных» кристаллов галита, где из-за большой массы процесс «встречной» перекристаллизации не закончен. Степень перекристаллизации темно-серого и светло-серого перистых галитов больше.

Большое количество минералов Н.О., создает мозаичную структуру, где элементами мозаики являются мелкие кристаллы галита с перемишками из минералов Н.О. и где встречная перекристаллизация может быть более интенсивна.

Преобразования шпатового галита отмечаются, но только в очень специфичной обстановке. Примером могут служить исследования шпатового галита из 22 слоя ПдКС, отобранного в лежащем боку тектонического нарушения протяженностью около 7 метров и мощностью около 1 метра (Главный южный конвейерный штрех ГК 90, БКПРУ-4). В образ-

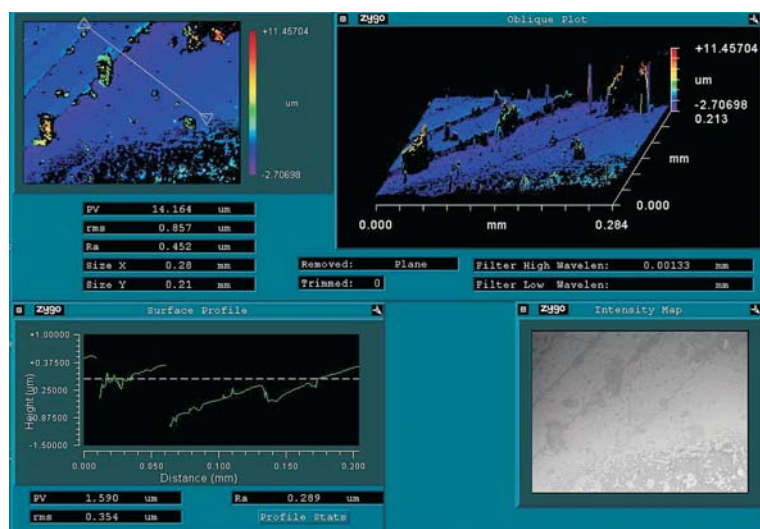


Рис. 1. А — Наиболее развитая поверхность роста (широкое длинное ребро) шпатового галита, слой 16 верхней пачки ПдКС, участок спокойного залегания, Б — макрофотография образца

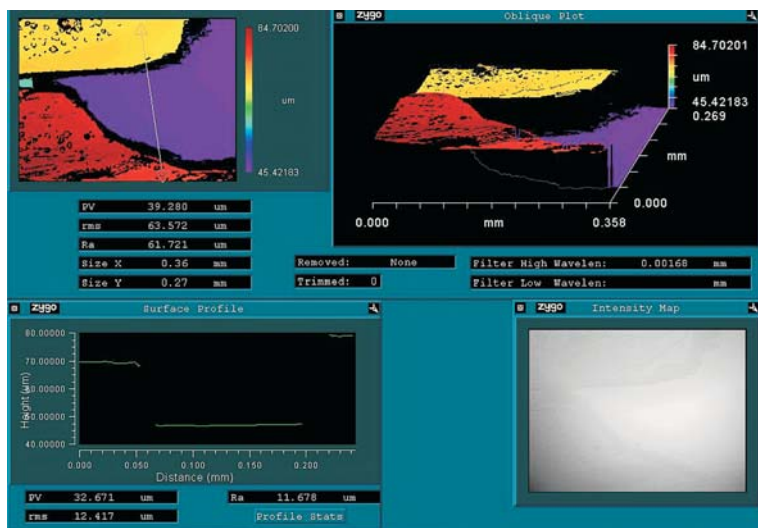


Рис. 2. А — Неразвитая поверхность роста (торцовое ребро) шпатового галита, слой 16 верхней пачки ПдКС, участок спокойного залегания, Б — макрофотография образца

це прослеживаются изменения, выраженные в перекристаллизации галита с образованием кубовидных обособлений, на поверхности которых отмечается большое количество зародышей кристаллов (рис. 3). Трехмерная реконструкция поверхности образца показала, что в отличие от образца шпатового галита из 16 слоя здесь четко видны хорошо выраженные зоны роста, свидетельствующие о полнокристаллическом строении образца. Эти преобразования трактуются как проявление динамометаморфизма, о чем свидетельствует приуроченность к тектоническому нарушению.

Для данного образца галита был исследован фазовый состав первичных включений [1]. Исследования показали, что для галита, отобранного вблизи тектонического нарушения, характерны довольно крупные включения (до 500 мкм), с присутствием фазы углеводородов в виде шариков желтого или коричневого цвета, имеющих масляно-смолянистый состав и полное отсутствие терригенного материала. Данные явления свидетельствуют о влиянии температурного

фактора на образец. Галит, отобранный в 5 метрах от тектонического нарушения, насыщен терригенными включениями а «углеводородные» шарики встречаются значительно реже, что свидетельствует о меньшем влиянии температурного фактора. То есть, температурное воздействие ограничено зоной мощностью 1—1.5 метра и протяженностью 6 метров.

Рассмотренные явления свидетельствуют об отсутствии постседиментационных эпигенетических преобразований в толще каменной соли, за исключением единичных случаев, связанных с проявлением разрывной тектоники. Следовательно, процесс формирования и преобразования толщи подстилающей каменной соли завершился на стадии катагенеза.

Особенности минералогии калийной залежи.

Сильвиниты и карналлитовые породы и в меньшей степени межпластовая каменная соль содержат Н.О. двух типов. Это межзерновое Н.О. и Н.О., составляющее пигмент соляных минералов, сильвина, карналлита и в меньшей степени галита. Характерным

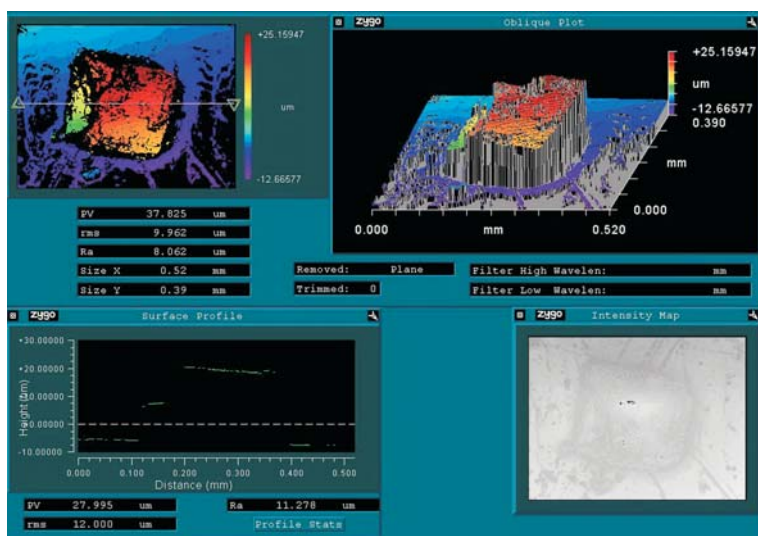


Рис.3. А — Шпатовый галит отобранный из участка перекристаллизации в контакте с разрывным нарушением (лежачий бок), слой 22 ПдКС, Б — макрофотография образца

визуальным признаком состава и состояния зерен сильвина, является их размер, окраска, размещение пигмента (состав).

Размер зерен в разрезе месторождения колеблется от 1—3 мм в пласте КрП до 1—5 см в пласте «Б» карналлитовой зоны калийной залежи. По латерали размеры зерен сильвина и галита в пласте Б колеблются от 1—3 мм в северной части Дурыманского участка до 5—10 мм на Быгельско-Троицком участке и до 15—20 мм на Березниковском участке. В пласте «В» отмечаются уже гигантозернистые агрегаты сильвина и галита с размерами до 15—20 см. С увеличением размеров происходит отгонка пигмента в краевые части зерен. В агрегатах сильвина и галита сильвин становится белым, галит приобретает голубой или синий цвет, а пигмент образует прожилковые выделения, что является следствием перекристаллизации.

Были исследованы сильвин и галит из гигантозернистого агрегата кристаллов. Кристаллы галита имеют моноблочное строение и могут вырастать до

значительных размеров (до 10 см по ребру). Поэтому участок галита в поле зрения профилометра, в виде законченной структуры, не входит (рис. 4). В сильвине (рис. 5) кристаллические агрегаты имеют мелкоблочное строение и хорошо развитые поверхности с зонами роста.

На рис. 6, 7 показан кристалл синего галита из карналлитовой части пласта «В». На исследованных плоскостях наблюдаются совершенно разные образования. На наиболее развитой поверхности видны зоны роста (рис. 6), но видно, что они смещены, по отношению друг к другу и резко отличаются от зон роста кристалла галита из сильвинитовой части пласта «В». На другой поверхности развития видны округлые образования, имеющие внутри целую сеть выделений квадратного сечения со сглаженными краями (рис. 7). Эти выделения имеют положительный рельеф, кубическую форму, то есть это мелкие кристаллы новообразованного галита, не имеющие ничего общего с зонами роста.

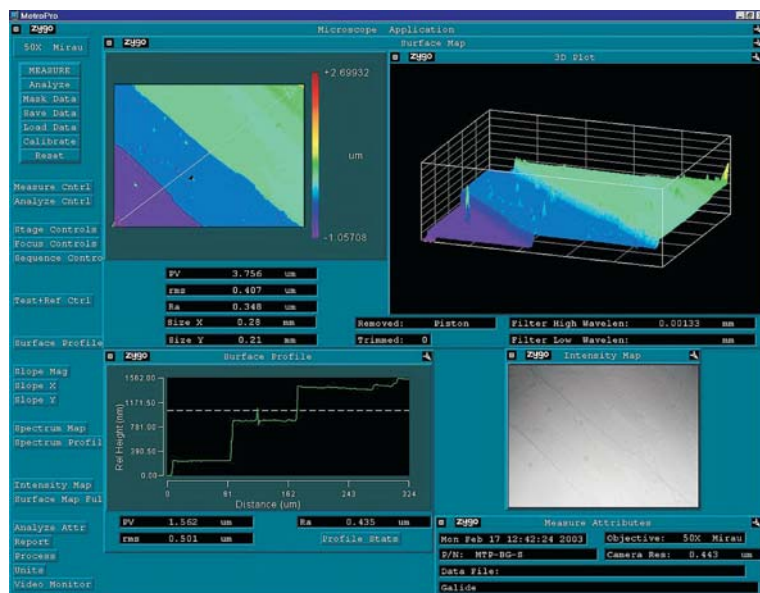


Рис. 4. А — Гигантозернистый бесцветный галит из сростания с гигантозернистым молочно-белым сильвином, контакт пласта «В» с «ВГ», опытная панель, БПКРУ-4; Б — макрофотография образца

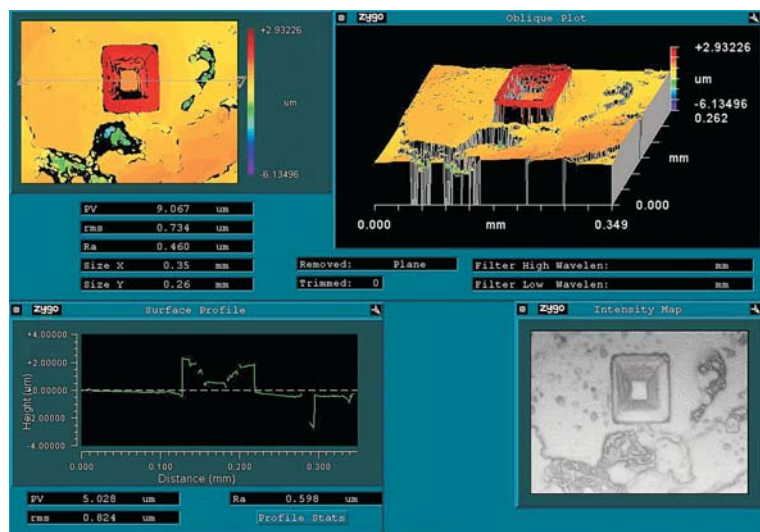


Рис. 5. А — Гигантозернистый (молочно-белый) сильвин, из сростания с гигантозернистым галитом, контакт пласта «В» с «ВГ», опытная панель, БПКРУ-4; Б — макрофотография образца

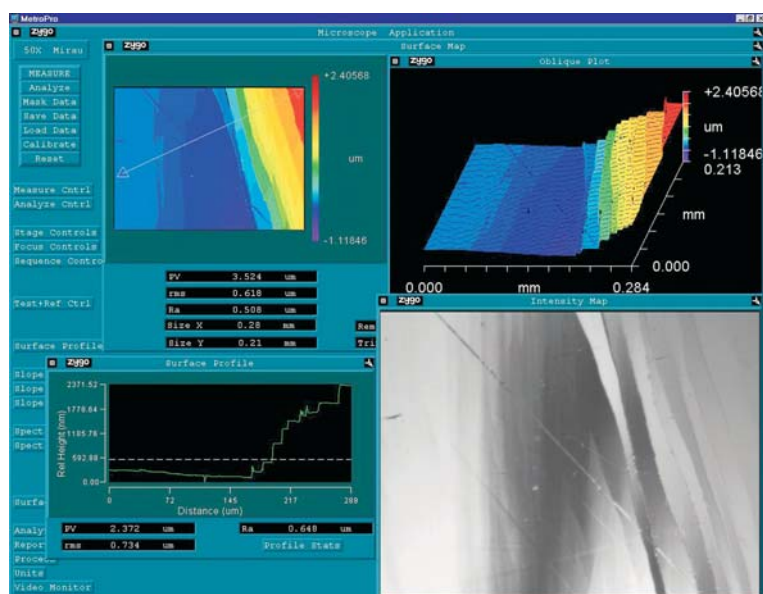


Рис. 6. А — Гигантозернистый синий галит (наиболее развитая поверхность роста), пласта «В» на контакте с «ВГ», карналлитовый участок, БПКРУ-1; Б — макрофотография образца

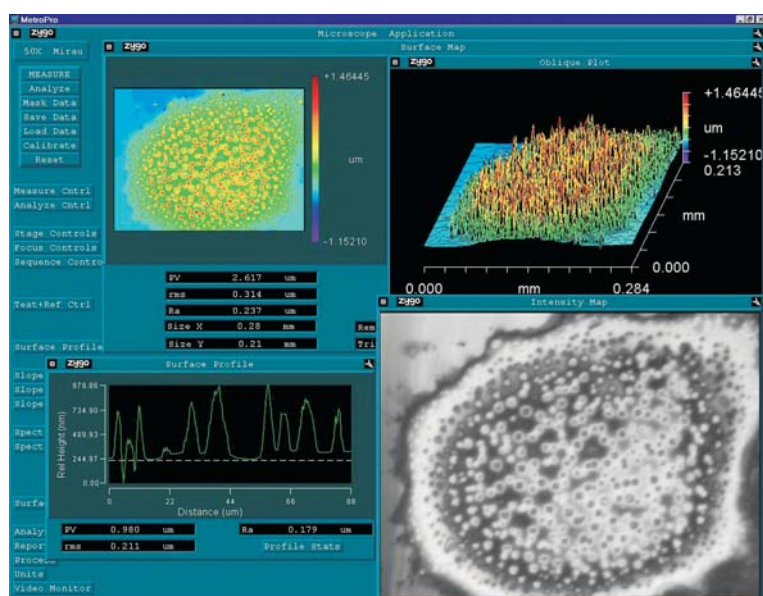


Рис. 7. А — Гигантозернистый синий галит (деталь), пласта «В» на контакте с «ВГ», карналлитовый участок, БПКРУ-1; Б — макрофотография образца

В отличие от бесцветного или голубоватого галита из сильвинитовой части пласта «В» (рис. 4), галит из карналлитовой части этого же пласта окрашен в чернильно-синий цвет (рис. 6, 7). Налицо связь интенсивности окраски галита с содержанием карналлита. В наиболее густо окрашенных кристаллах отмечаются «останцы» карналлитовой породы, захваченной при росте галита. В кристаллах галита интенсивно окрашенных, но не содержащих включений карналлита, присутствуют микропримеси характерные для карналлита. То есть синий галит представляет собой «унаследованный» или «гибридный» парагенезис, формирование которого связано с процессами эпигенеза.

Необходимо прокомментировать некоторые сведения о природе окраски синего галита, которые об-

суждались ранее [2—4]. Соглашаясь с тем, что причиной окраски являются частички металлического натрия [2], нельзя согласиться с тем, что механизм образования галита — результат воздействия радиоактивного излучения генерируемого ^{40}K на кристаллы галита. Во-первых, с учетом энергии излучения генерируемого ^{40}K преобразовать (разрушить) молекулы NaCl просто невозможно (энергетически). Вторая причина — в сильвините ^{40}K значительно больше, чем в карналлите, но при этом синей окраски галита в сильвинитах не наблюдается. В работе [4] рассмотрен механизм формирования синей окраски галита, связанный с радиогенно-химическими процессами преобразования карналлита. В свою очередь, эти процессы являются следствием образования водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита.

Рассмотренные явления позволяют выделить процесс эпигенеза, не связанный напрямую с минералообразующим процессом. То есть, на процесс минералообразования накладываются эпигенетические явления, связанные с радиогенно-химическими процессами преобразования карналлитовых и (или) карналлит-содержащих пород.

Преобразования органического вещества не происходило во всей соляной толще [5]). Отсутствие изменений в составе органического вещества соляных пород по разрезу толщи является «лучшим» доказательством непрерывности минералообразующего процесса, который завершился формированием соляной толщи.

Таким образом, процесс формирования соляной толщи Верхнекамского месторождения завершается катагенезом и включает три стадии минералообразующего процесса: стадия формирования подстилающей каменной соли, стадия формирования калийной залежи и стадия формирования покровной каменной соли. Отдельно выделяется процесс постседиментационных эпигенетических изменений,

составляющих стадию эпигенеза, проявленную в калийной залежи соляной толщи.

Работа выполнена при поддержке Программы интеграционных фундаментальных исследований № 12-И-5-2026.

Литература

1. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н. Некоторые особенности состава соляных минералов в условиях проявления эпигенетических процессов (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Материалы III международного минералогического семинара: Сыктывкар, 2002. С. 209—211.
2. Исаенко С. И. Природа синей окраски галита. Сыктывкарский минералогический сборник № 28. Труды института геологии, вып. 101. Сыктывкар, 1999. С. 94—100.
3. Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. М.: ИЛ. 1959.
4. Сметанников А. Ф. Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // Геохимия, 2011. № 9. С. 971—980.
5. Шанина С. Н., Сметанников А. Ф. Состав органического вещества соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы международной конференции «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар, 2003. С. 186—189.

Газовый состав флюидных включений в кристаллах горного хрусталя на рудопроявлении Синильга, Приполярный Урал

Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Синильга относится к золото-кварц-сульфидным проявлениям формационного типа. Оно расположено в центральной части Приполярного Урала, в верховьях р. Пелингичей. Проявление приурочено к экзоконтакту Народинского гранитного массива. Вмещающие породы представлены сланцами пуйвинской свиты среднего рифея. На территории проявления наблюдается большое количество кварцевых жил. Среди них выделяются согласные и секущие кварцевые жилы. С последними связана золоторудная минерализация. Данная работа посвящена изучению газового состава рудообразующего флюида.

Газовый состав индивидуальных включений изучался методом Рамановской спектроскопии. Спектроскопическое исследование образцов жильного кварца проводилось в полированных сколах пород на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300, щель — 100 мкм, мощность возбуждающего излучения Ar + лазера 120 мВт (514.5 нм).

Валовый состав газов был проанализирован на газовом хроматографе «Хром-5» с приставкой для термического вскрытия включений. Для анализа использовались навески кварца массой 0.5 г, фракции 0.25—0.5 мм. Проба предварительно 30 минут продувалась гелием при температуре 100 °С. Декрепитация включений производилась при температуре 500 °С. Чувствительность метода по основным компонентам составила (мкл): 10^{-2} для азота, метана и окись углерода; $2 \cdot 10^{-2}$ для углекислого газа и 10^{-3} для воды [3].

Для того, чтобы данные хроматографического анализа можно было сравнить с данными рамановской спектроскопии, полученные результаты пересчитаны в мольные проценты, без учета содержания воды.

В процессе работы нами проведено изучение газового состава во флюидных включениях как в незолоторудных (согласных) так и золоторудных (секущих) кварцевых жилах. В согласных жилах исследования проводились в жильном кварце, в секущих — в кварце двух генераций: в жильном кварце и в кристаллах горного хрусталя. В горном хрустале из секущих жил была проанализирована только одна проба. Это связано с трудностями при отборе образцов: в основном эта генерация кварца представлена мелкими щетками и лишь иногда встречаются относительно крупные кристаллы.

Предварительно было проведено визуальное изучение флюидных включений. В кварце секущих жил встречены одно-, двух- и трехфазовые включе-

ния. Однофазовые включения заполнены газом либо водным раствором. В двух- и трехфазовых, как правило, наблюдается водный раствор и углекислота (жидкая и газообразная). Редко встречаются трех-четырехфазовые включения с твердой фазой, представленной обломками минерала-хозяина. В кварце согласных жил наблюдаются одно-двухфазовые включения. Однофазовые включения в основном заполнены водным раствором, двухфазовые — водным раствором и газом.

Для рамановских исследований газовой фазы были отобраны несколько преимущественно сингенетичных включений. Результаты изучения представлены в таблице 1. Установлено, что газовая фаза флюидных включений в основном состоит из углекислого газа. Его содержание увеличивается в направлении от наиболее ранних к наиболее поздним генерациям кварца. Минимальное количество углекислого газа установлено для жильного кварца согласных жил, максимальное — для кристаллов горного хрусталя (табл. 1). Чистая углекислота встречается крайне редко и наиболее характерна для более поздней генерации кварца — кристаллов горного хрусталя из секущих жил. В основном в газовой фазе наблюдается смесь нескольких газов.

Таблица 1
Состав газов во флюидных включениях рудопроявления Синильга, по данным рамановской спектроскопии, мол. %

CO ₂	N ₂	CH ₄
Жильный кварц секущих жил (11 замеров)		
28.9—94.3	5.1—63.6	0.0—7.5
71.8	25.6	2.5
Горный хрусталь (10 замеров)		
86.9—100.0	0.0—12.6	0.0—0.8
93.0	6.7	0.3
Жильный кварц согласных жил (3 замера)		
51.5—74.8	23.1—44.3	2.1—4.2
65.4	31.3	3.2

Примечание. В числителе — интервал значений, в знаменателе — среднее значение.

Чаще всего в виде примеси к углекислому газу встречается азот. Его содержание во включениях уменьшается в направлении от наиболее ранних к наиболее поздним генерациям кварца. Максимальное количество характерно для кварца согласных жил. В меньшей степени он присутствует в жильном кварце секущих жил и кристаллах горного хрусталя.

Метан так же встречается в составе газовой фазы и присутствует в очень незначительных количествах. Его содержание, как и в случае с азотом, уменьшается в направлении от наиболее ранних к

наиболее поздним генерациям кварца. Наибольшее количество отмечено в жильном кварце согласных жил, минимальное — в кристаллах горного хрусталя (табл. 1). Для определения степени окисления минералообразующей среды обычно используют соотношение CO_2/CH_4 [1, 4, 7]. По данным рамановской спектроскопии оно варьирует от 20.4 до 310.0, наименьшее значение наблюдается в кварце согласных жил, наибольшее — в кристаллах горного хрусталя из секущих жил.

Окись углерода во включениях методом рамановской спектроскопии не обнаружена.

Валовый состав газов включений проанализирован методом газовой хроматографии. Результаты исследований представлены в таблице 2. Стоит отметить, что этот метод, в отличие от рамановской спектроскопии, позволяет определить количественное содержание воды. Наибольшее количество воды присутствует в кварце согласных жил, наименьшее — в кварце секущих жил. Значение соотношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в пробах в среднем равно 0.4 и 1.4 соответственно.

При подсчетах количественных соотношений различных газов в составе флюидных включений установлено, что хроматографический анализ в основ-

ном подтверждает данные рамановской спектроскопии. Как уже было сказано выше, газовая фаза флюидных включений в основном состоит из углекислого газа. Максимальное количество характерно для кристаллов горного хрусталя, минимальное — фиксируется в кварце согласных жил.

Вторым по значимости газом в составе флюидных включений является азот. Максимальное его количество фиксируется в жильном кварце секущих жил, минимальное — в кристаллах горного хрусталя.

Метан содержится в очень незначительных количествах, что так же подтверждено данными рамановской спектроскопии. Максимальные содержания фиксируются в жильном кварце согласных жил, минимальные — в жильном кварце секущих жил. Определены средние значения соотношений CO_2/CH_4 , по данным хроматографического анализа максимальное значение установлено для жильного кварца секущих жил, минимальное — для жильного кварца согласных жил (50.0 и 18.1 соответственно).

Отличие хроматографического анализа от рамановской спектроскопии заключается, главным образом, в содержании угарного газа (см. рисунок). Как было отмечено выше, он в отдельных включе-

Таблица 2

Состав газов во флюидных включениях рудопроявления Синильга по данным газовой хроматографии

N ₂	CO	CH ₄ мкг/г	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CO мол. %	CH ₄	CO ₂
Жильный кварц секущих жил (12 анализов)								
1.4—12.9	1.1—4.0	0.2—0.6	16.1— 111.3	12.6—101.2	2.1—24.2	1.7—16.5	0.8—3.3	65.0—92.5
6.3	2.0	0.4	55.1	38.4	14.3	4.5	1.6	79.6
Горный хрусталь из секущих жил (1 анализ)								
3.9	1.9	0.5	65.2	57.1	8.1	3.9	1.8	86.1
Жильный кварц согласных жил (11 анализов)								
0.0—3.0	0.2—3.5	0.0—0.7	8.5—20.9	6.6—216.2	0.0—20.9	2.3—34.3	0.0—6.6	58.4—81.9
1.4	1.6	0.2	12.5	35.2	12.4	14.3	3.8	69.5

Примечание. В числителе — интервал значений, в знаменателе — среднее значение.

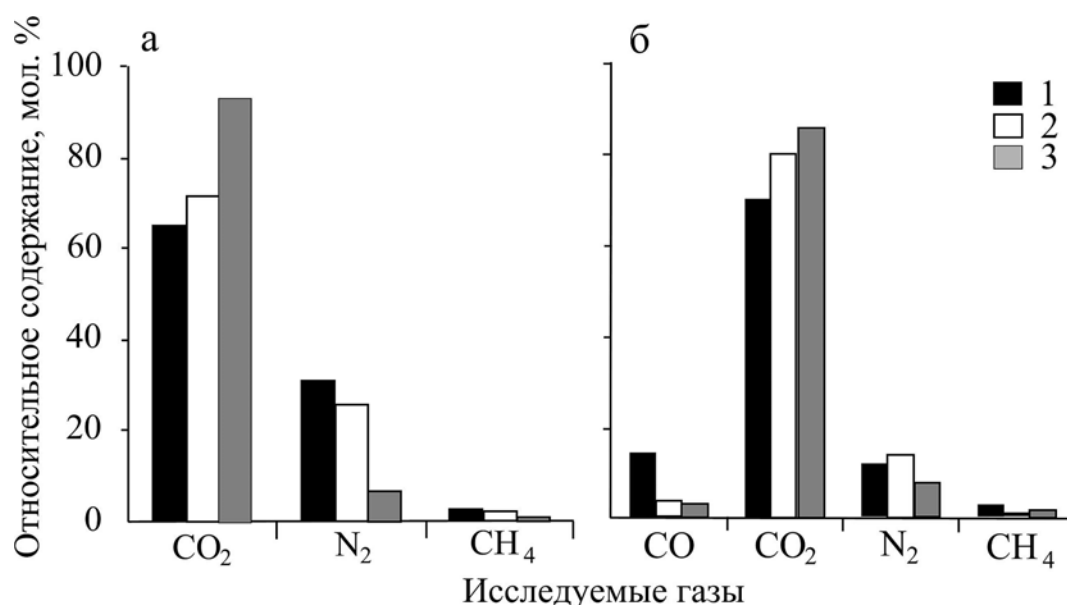


Рис. 1. Относительные содержания газов.

а — по данным рамановской спектроскопии; б — по данным газовой хроматографии. 1 — жильный кварц согласных жил; 2 — жильный кварц секущих жил; 3 — кристаллы горного хрусталя

ниях методом рамановской спектроскопии обнаружен не был. В то же время, газовая хроматография диагностировала незначительные количества этого газа во всех проанализированных пробах. Это может быть связано с тем, что его концентрация в отдельных включениях невелика и чувствительность рамановского спектрометра не позволяет его определить. Возможна и другая причина, связанная с условиями проведения хроматографического анализа: несмотря на то, что используемые нами установка для пиролиза и методика проведения анализа минимизируют синтез отдельных газов во время нагрева пробы, тем не менее, полностью исключить это явление невозможно.

Таким образом, можно предположить, что формирование золоторудной минерализации на рудопроявлении Синильга происходило при активном участии углекислотного флюида. Постоянство связи золота с углекислотой в минералообразующих растворах констатировали многие исследователи [2, 5, 6 и др.]. Эта же закономерность наблюдается и на данном рудопроявлении. Участие остальных газов весьма незначительно. Кроме того, повышенное содержание метана и азота (в сингенетичных включениях), прежде всего, характерно для согласных (более ранних) жил, имеющих гидротермально-метаморфогенное происхождение, поэтому можно предположить, что его источником являются вмещающие породы, представленные углеродсодержащими сланцами пуйвинской свиты. Известно, что при повышенных температурах в углеродсодержащих вмещающих породах возможна реакция взаимодействия графита и аммиака вмещающих пород с образованием метана и азота [4, 7]. Метан и азот могут образоваться вследствие ме-

таморфизма при взаимодействии углерода и воды. Кроме того метан и углекислый газ могут образоваться при взаимодействии углерода и воды, причем сначала образуется преимущественно метан, затем идет образование углекислого газа, как конечного продукта окисления углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ 1310.2012.5, Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОФИ УрО РАН № 11-5-20-НДР

Литература

1. Банникова Л. А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М.: Наука. 1990. 207 с.
2. Долгов Ю. А., Томиленко А. А., Гишпер Н. А. Флюидный режим формирования и термобарогеохимические критерии золотоносности кварцевых жил в метаморфических породах // Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Новосибирск, 1990. С. 7—19.
3. Миронова О. Ф., Наумов В. Б., Салазкин А. Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия. 1992. № 7. С. 979—991.
4. Прокофьев В. Ю. Исследование флюидных включений в минералах Олимпиадинского Au-(Sb-W) месторождения (Енисейский край) // Геохимия. 1994. № 7. С. 1012—1029.
5. Сокерина Н. В. Флюидные включения в жильном кварце рудопроявления Чудное // Вестник. № 7. Сыктывкар. 1999. С. 3—4.
6. Сокерина Н. В., Шанина С. Н. Термобарогеохимические условия образования жильного кварца золотопроявления Синильга, Приполярный Урал. (по данным изучения газово-жидких включений) // Уральский геологический журнал. 2001. № 4. С. 145—154.
7. Bottrell. S. H., Carr L. P., Dubessy J. // Mineral Mag. 1988. V. 52. P. 451.

Вещественная классификация продуктов древнего железоделательного производства в Прибайкалье (Иркутская область)

И. С. Степанов

ИГХ СО РАН, Иркутск; *ivanstep208@yandex.ru*

За последнее десятилетие было установлено, что Западное Прибайкалье являлось одной из крупнейших железоделательных провинций известных на территории России [2]. Здесь, в Приольхонье [4] и на о. Ольхон [3, 1] расположено более 8 центров, где в конце I тыс. до н. э. — I тыс. н. э. получали железо. На всех этих центрах, судя по продуктам производства, осуществлялись его сыродутная выплавка и обработка.

Принимая во внимание уже существующие в мире классификации продуктов древней металлургии [5, 6, 8], взяв за основу химико-минералогический состав многочисленных материалов с раскопок центров Иркутской области, была разработана классификация продуктов древнего железоделательного производства Прибайкалья.

Все продукты образуются в железоделательных горнах в условиях температур 800—1300 °С и варьирующей fO_2 (от близкой к окислительной до сильно восстановительной среды). Они подразделяются на две главных группы: измененные футеровки и шлаки. Шлаки — продукты с высоким содержанием железистых кристаллических фаз ($FeO > 50\%$), образованные в равновесии с металлическим железом. Измененные футеровки — огнеупорный материал краевой части горна с высоким содержанием стекла.

Выделяются шлаки: 1) расплавные, образованные из расплава, 2) спеченные — состоящие в разных случаях или из реликтов руд, или материала футеровки, или флюса, или древесного угля. По вещественным характеристикам это окисные, окисно-силикатные, кальциевые окисно-силикатные, силикатные образования.

В расплавных и спеченных окисных шлаках количество вюстита и/или магнетита достигает 45—50 % их объема. Кроме этих фаз присутствуют фаялит и стекло. Для окисных шлаков характерны флюидальная, или реже пористая текстуры, значительный удельный вес (4.5—5 г/см³), черный или черно-серый цвет. Спеченные окисные шлаки содержат еще и реликты полурасплавленной руды. Согласно литературным данным [7], шлаки, насыщенные окислами железа, в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ являются наиболее высокотемпературными продуктами, образованными из расплава в условиях слабо восстановительной среды и равновесия с безуглеродистым железом.

В окисно-силикатных шлаках содержится 20—25 % окисных фаз железа, представленных дендридами вюстита и продуктами распада твердого раствора магнетит-герцинит-ульвит. Главная фаза — фая-

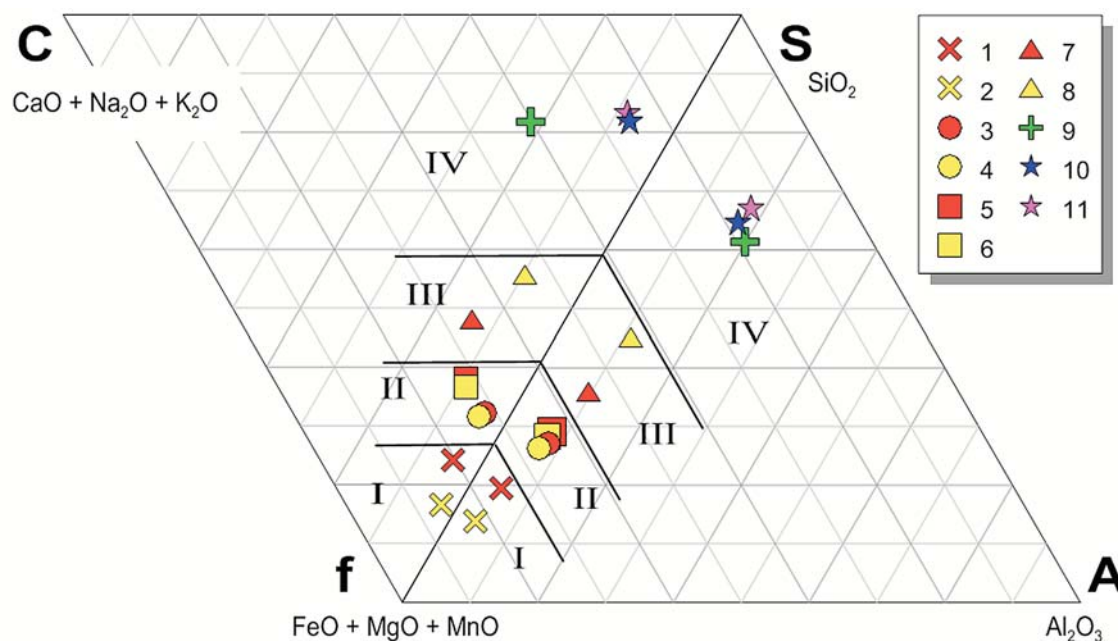
лит (40—50 %), помимо него присутствуют стекло (30 %). Шлаки обладают флюидальной текстурой, значительным удельным весом, черно-серым, серым или зеленым цветом. В спеченных окисно-силикатных шлаках также наблюдаются реликты руды.

Для кальциевых окисно-силикатных шлаков рентгеноструктурным анализом установлено наличие фаялита (35—45 %), вюстита (10—15 %), монтичеллита, кирштейнита (?). Количество стекла составляет 40 %. В них практически полностью отсутствует железо. Отмечаются мелкие кристаллы герцинита. Шлаки данного типа обладают флюидальной текстурой, значительным удельным весом, серым или светло-зеленым цветом. Спеченные кальциевые окисно-силикатные шлаки кроме всех перечисленных фаз содержат ксеногенные зерна карбонатного минерала.

Силикатные шлаки содержат наибольшее среди всех шлаков количество оливина, 55—60 %. Кроме него присутствует стекло. Среди окислов распространен герцинит. Спеченные силикатные шлаки часто обогащены пироксеном, ксеногенными включениями флюса или футеровки. Для всех силикатных шлаков характерны флюидальные текстуры, средний удельный вес (3.5—4 г/см³), зеленый или светло-зеленый цвет. Исследователи считают, что силикатные шлаки, образованные из расплавов, являются самыми низкотемпературными шлаками системы $FeO-Al_2O_3-SiO_2$, для которых характерна кристаллизация в сильно восстановительной среде в равновесии с насыщенным углеродом железом [7].

Измененные футеровки горнов характеризуются низким удельным весом (2.5—3 г/см³), имеют серый или черный цвет, содержат большое количество ксеногенных включений кварца и полевого шпата. По составу выделяются алюмосиликатные и известково-алюмосиликатные футеровки. Для алюмосиликатного типа характерно низкое содержание фаз, представленных стеклом, ксеногенными — кварцем и полевыми шпатами, редкими выделениями герцинита и магнетита. Алюмосиликатные футеровки имеют флюидальную и мелкопузырчатую текстуры. Последняя подобна текстуре вулканических пемз. Известково-алюмосиликатные оплавленные футеровки отличаются от алюмосиликатных повышенным содержанием кристаллических фаз, пониженным содержанием кварца. В числе ксеногенных включений присутствуют полурасплавленная руда.

На диаграмме $S(SiO_2)-A(Al_2O_3)-f(FeO+MgO+MnO)-C(CaO+Na_2O+K_2O)$ (см. рисунок) по средним химическим составам четко обособляются поля выделенных продуктов железоделательного произ-



Средний химический состав на диаграмме S(SiO₂)—A(Al₂O₃)—f(FeO+MgO+MnO)—C(CaO+Na₂O+K₂O) продуктов железнорудного производства Прибайкалья.

I — поле окисных шлаков, II — поле окисно-силикатных шлаков, III — поле силикатных шлаков, IV — поле измененных футеровок. 1 — расплавленный окисный шлак, 2 — спеченный окисный шлак. 3 — расплавленный окисно-силикатный шлак, 4 — спеченный окисно-силикатный шлак, 5 — расплавленный кальциевый окисно-силикатный шлак, 6 — спеченный кальциевый окисно-силикатный шлак, 7 — расплавленный силикатный шлак, 8 — спеченный силикатный шлак, 9 — футеровка оплавленная известково-алюмосиликатная, 10 — футеровка оплавленная алюмосиликатная, 11 — футеровка пемзовидная алюмосиликатная. Содержание Fe₂O₃ пересчитано на FeO

водства всех известных центров Прибайкалья — окисные шлаки, окисно-силикатные шлаки, силикатные шлаки, измененные футеровки.

Полученные первые данные по вещественному составу шлаков из Прибайкальских центров железнорудного производства свидетельствуют о том, что по фазовому составу, содержанию главных элементов (SiO₂, FeO, Al₂O₃, CaO) они совершенно идентичны шлакам [6, 8, 5] известных в мире центров получения железа (Великобритания, Швейцария, Германия и др.). Планируемые работы по изучению руд, шлаков и футеровок железнорудного производства позволят получить принципиально новую информацию о используемых древних технологиях, их различиях в исторические периоды, продвижении технологий народами, населявшими Восточную Сибирь. В конечном счете, предполагается создать научную основу для проведения вещественных и возрастных корреляций с известными железнорудными центрами соседствующих народов и цивилизаций Центральной Азии и Европы.

Литература

1. Иванова Г. Н., Левицкий В. И., Павлова Е. А. Вещественный состав материала железнорудного производства на острове Ольхон // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и

разведка месторождений рудных месторождений. 2007. В. 4(30). С. 100—111

2. Кожевников Н. О., Кожевников О. К., Харинский А. В. Вещественный состав и магнетизм древних металлургических шлаков окрестностей пос. Черноруд // Геофизика на пороге третьего тысячелетия. Труды второй Байкальской молодежной школы-семинара. 2001. С. 51—74.

3. Кустов М. С. Отчет о проведении археологических спасательных работ на территории стоянки Харанса VI на о. Ольхон Ольхонского района Иркутской области летом 2007 года: Неопубликованный отчет. Иркутск, 2008. 58 с.

4. Харинский А. В., Снопков С. В. Производство железа населением Приольхонья в Елгинское время // Известия Лаборатории древних технологий. 2004. В. 2. С. 167—187.

5. Kronz A. Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen — Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken. Friedland: Klaus Bielefeld Verlag. 1998. 275 p.

6. McDonnell J. G. The classification of early ironworking slags, Unpublished Ph.D. thesis, University of Aston in Birmingham, 1986. 277 p.

7. Rehren Th., Charlton M., Chrikure Sh., Hamphris J., Ige A. and Veldhuijzen A. H. Decisions set in slag—the human factor in African iron smelting. In: S. LaNiece, D. Hook and P. Craddock (eds), *Metals and Mines — Studies in Archaeometallurgy*. London: Archetype, 2007. 211—218 p.

8. Serneels V. Archéométrie des scories de fer, recherches sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale. Cahiers d'Archéologie Romande № 61, Lausanne, 1993. 240 p.

Химический синтез нанопористых кристаллов TiO_2 (рутил)

И. Б. Троицкая, Т. А. Гаврилова, В. В. Атучин

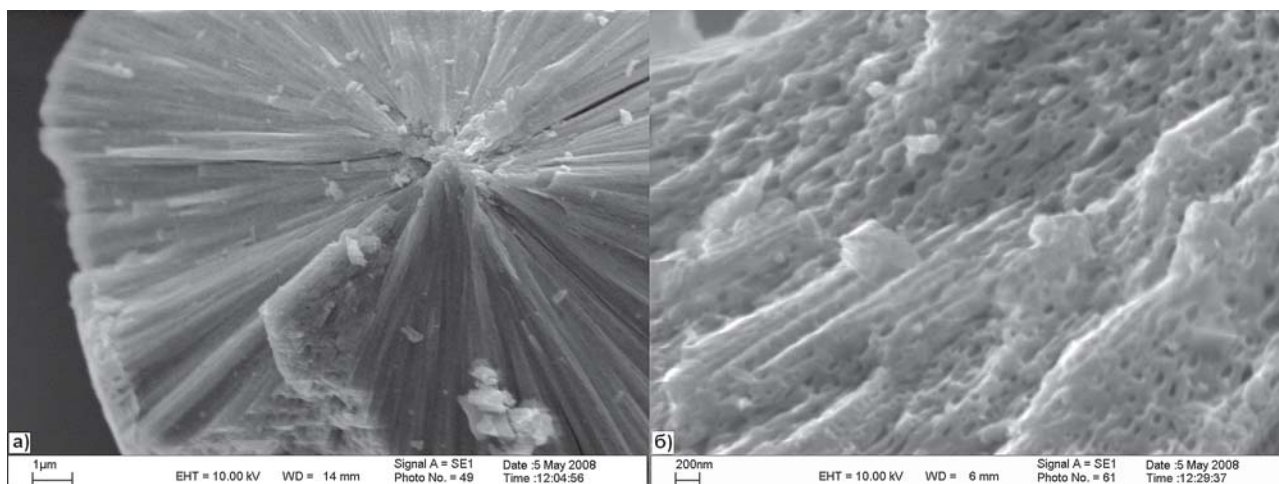
Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск;
atuchin@isp.nsc.ru

Поиск новых методов синтеза искусственных наноструктурированных минералов весьма актуален в связи с необычными физико-химическими характеристиками, вызванными размерным и структурным эффектами. Особый интерес вызывают нанопористые материалы, обладающие развитой удельной поверхностью, образованной тонкими порами и туннелями. Поры и туннели доступны для взаимодействия с газами и жидкостями, и создают благоприятные условия для проведения гетерофазных химических и биохимических реакций, селективной адсорбции. Кроме того, такие материалы обладают большим количеством поверхностных атомов, способных существенно менять характеристики объемных материалов. Тугоплавкий, химически инертный оксид титана (IV), способный образовывать ряд полиморфных модификаций — широко используемый, функциональный материал. Хорошо изучены структуры орторомбического брукита, тетрагональных анатаза и рутила. Жидкостные методы получения обычно приводят к образованию кристаллов TiO_2 со структурой анатаза [1, 2]. В некоторых работах сообщается о получении TiO_2 со структурой брукита в крепких кислых растворах [3, 4]. В настоящем исследовании показаны возможности метода химического осаждения из водного раствора для получения высокотемпературной модификации TiO_2 со структурой рутила. Синтез проводили в две стадии. Сначала готовили раствор предшественника растворением TiO_2 (99.9 %) в концентрированном растворе NH_4OH , при непрерывном нагревании и перемешивании на магнитной мешалке. Полученный раствор титаната аммония с $\text{pH} = 14$ отфильтровывали фильтром «синяя

лента», затем проводили стадию осаждения добавлением концентрированной HNO_3 до $\text{pH} = 1$. Осажденные кристаллы отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Исследование морфологии осадка методом РЭМ на установке LEO 1430 (СКР «Nanostructures») показало, что осадок представляют собой моноразмерные сферы диаметром ~ 20 мкм, показанные на рисунке а.

Детальное исследование микроморфологии показало, что микросферы обладают развитой нанопористой структурой, образованной радиально сходящимися туннелями размером $20 \div 30$ нм (рис., б). Фазовый состав установлен методом РФА с использованием диффрактометра «Bruker X8APEX» (МоК α излучение, графитовый монохроматор). Набор межплоскостных расстояний, установленный на основании положений пиков на рентгенограмме, представлен в таблице, где для сравнения приведены данные для других известных структур TiO_2 . Данные таблицы показывают, что все пики индексируются в рамках структуры рутила ($P4_2/mnm$, PDF 21—1276, $a = 4.593$ Å, $c = 2.959$ Å).

Таким образом, метод химического осаждения эффективен для получения нанопористых микросфер TiO_2 высокотемпературной фазы рутила, отличается высокой воспроизводимостью структурных характеристик продукта, не требует применения дополнительных высокотемпературных обработок и повышенных давлений. Преимуществом полученных кристаллов является их химическая стойкость по отношению к ряду растворителей и фазовая стабильность при возможных высокотемпературных условиях потенциального применения.



РЭМ изображение кристаллов TiO_2 .

а) шкала 1 мкм; б) шкала 200 нм

Межплоскостные расстояния известных минералов оксида титана

Безымянный минерал <i>C2/m</i>	Структурный аналог					Осажденные кристаллы
	Хонгквитт <i>Fm3m</i>	Шриланкит <i>Pbcn</i>	Брукит <i>Pcab</i>	Анатаз <i>I4₁/amd</i>	Рутил <i>P4₂/mnm</i>	
	PDF	PDF	PDF	PDF	PDF	
35-0088	29-1361	23-1446	29-1360	21-1272	21-1276	
6.21 ₆₀ 3.56 ₁₀₀		3.50 ₈₀	3.51 ₁₀₀ 3.46 ₈₀	3.51 ₁₀₀	3.24 ₁₀₀	3.24 ₁₀₀
3.11 ₉₀ 2.90 ₆₀		2.85 ₁₀₀ 2.75 ₄₀	2.9 ₉₀ 2.7 ₂₄			
2.45 ₂₀ 2.37 ₄₀ 2.24 ₁₈	2.47 ₅₀	2.47 ₄₀	2.47 ₂₅ 2.37 ₆ 2.29 ₅	2.43 ₁₀ 2.37 ₂₀	2.48 ₅₀ 2.29 ₈ 2.18 ₂₅	2.48 ₄₈ 2.29 ₅ 2.18 ₂₈
	2.14 ₁₀₀	2.28 ₁₀ 2.17 ₄₀ 2.12 ₆₀	2.13 ₁₆		2.05 ₁₀	2.05 ₅
2.07 ₃₀ 2.02 ₇₀ 1.87 ₆₀		2.01 ₃₀				
		1.69 ₆₀ 1.66 ₈₀ 1.64 ₈₀	1.89 ₃₀ 1.69 ₂₀ 1.66 ₁₇ 1.64 ₅ 1.60 ₁₃ 1.54 ₇	1.89 ₃₅ 1.69 ₂₀ 1.66 ₂₀	1.68 ₆₀ 1.62 ₂₀	1.68 ₆₆ 1.62 ₂₆
1.60 ₄₀	1.53 ₇₀	1.49 ₂₀	1.49 ₁₀ 1.45 ₁₂ 1.43 ₁₀ 1.36 ₅ 1.33 ₈	1.49 ₄	1.47 ₁₀ 1.45 ₁₂ 1.42 ₂ 1.35 ₂₀ 1.34 ₁₂ 1.30 ₂	1.47 ₁₈ 1.45 ₁₈ 1.35 ₃₄ 1.30 ₁
	1.29 ₅₀	1.27 ₅	1.28 ₂ 1.23 ₁₀ 1.21 ₂ 1.15 ₄ 1.14 ₂ 1.12 ₄ 1.03 ₃ 1.02 ₄	1.27 ₂ 1.26 ₁₀ 1.25 ₄ 1.18 ₁ 1.17 ₂ 1.16 ₆ 1.06 ₂ 1.05 ₄	1.27 ₅ 1.24 ₄ 1.20 ₂ 1.17 ₆ 1.14 ₄ 1.11 ₂ 1.09 ₈ 1.08 ₄	1.24 ₂ 1.20 ₁ 1.17 ₇ 1.14 ₄ 1.11 ₁ 1.09 ₁₆ 1.08 ₁₇
	1.08 ₈₀	1.08 ₁₀				

Литература

1. Oskam G, Nellore A, Penn RL, Searson PC. The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio // J. Phys. Chem. B. 2003. T. 107. C. 1734—1738.
2. Gao Y., Luo H., Mizusugi S., Nagai M. Surfactant-free synthesis of anatase TiO₂ nanorods in an aqueous peroxotitanate solution // Crys. Growth and Design. 2008. T. 8, № 6. C. 1804—1807.

3. Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S. et al. Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide // Chem. Mater. 2002. T. 14. C. 1974—1980.
4. Nagase T., Ebina T., Iwasaki T., Hayashi H., Onodera Y., Chatterjee M. Hydrothermal synthesis of brookite // Chem. Lett. 1999. T. 9. C. 911—912.

Особенности редкометалльной акцессорной минерализация жильной серии карбонатитов (рудное поле Косью, Средний Тиман)

О. В. Удоратина, И. В. Козырева, И. В. Швецова, В. А. Капитанова, В. Н. Филиппов
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; udoratina@geo.komisc.ru

Редкоземельно-торий-редкометалльная минерализация кроме карбонатитов известна и в фениитах, а также породах жильной серии связанных с карбонатитами четласского комплекса развитыми в пределах Среднего Тимана [1, 6—8, 10].

Гидротермально-метасоматические породы приурочены, как и магматиты к разломам северо-восточного заложения. Участки их локализации представляют собой метасоматически преобразованные зоны вмещающих пород — фенииты. Зоны имеют сложную конфигурацию из-за неоднородности строения и преобразования осадочно-метаморфических толщ, относимых к четласской серии.

На Косьюском участке преимущественно развиты меланократовые фенииты. Фенииты слагают зоны, имеющие симметрично-зональное строение, где осевая (тыловая) часть сложена карбонатитами, а внешние фениитами переходящими в эгиринизированные и амфиболизированные разности осадочно-метаморфических пород [1, 2, 9]. При отсутствии в тыловых зонах карбонатитов, фенииты имеют вид жилоподобных тел в осадочно-метаморфических породах, с которыми они связаны постепенными переходами. Развитие образований жильной серии гетит-полевошпатовые и кварц-гетит-гематитовые жилы наблюдается в поле фениитов Косьюского участка. Редкоземельно-редкометалльные минералы сконцентрированы в этих породах и образуют достаточно крупные выделения.

Коллекция монофракций минералов из пород жильной серии (протоочки В. И. Степаненко, И. В. Швецовой) изучена на сканирующем электронном микроскопе (JSM-6400) с энергодисперсионным спектрометром (ISIS Link) и волновым спектрометром (Microspex) в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Получены новые данные по морфологии кристаллов и особенностям их химического состава.

Косьюское поле (участок Косью, карбонатитовые жилки 2545 (доломит-флогопит-халькопиритовая), 2556 (кварц-кальцит-хлорит-пиритовая)). Известны минералы в породах жильной серии, описанные ранее: [1] циркон, монацит, кодацит, ильменорутит, колумбит, пироксид.

В изученных нами протоочках кроме порообразующих минералов группы плагиоклаза (альбит) и калиевого полевого шпата (ортоклаз и микроклин), кварца, слюды, карбонатов, наблюдаются редкоземельно-торий-редкометалльные минералы представлены монацитом, ксенотимом, колумбитом, ильменорутилом и необычными выделениями ториевых фаз в редкоземельных карбонатах вплоть до обособления в них чистого силиката тория. От-

мечается присутствие стронциевого апатита (SrO до 8 мас. %).

Редкие минералы Nb, Ta, V в породах жильной серии представлены минералами: колумбитом, ильменорутилом. Ванадий не образует собственных минералов и входит в состав ильменорутила (до 6 мас. %). Сопутствующие акцессорные минералы монацит, торит, ксенотим, апатит, циркон, титанит, рутит, пирит, халькопирит, магнетит.

Колумбит представлен кристаллами плоско-призматического облика, вытянутыми по оси «с». На них иногда наблюдается развитие грани ромбических дипирамид. Встречаются шестоватопластинчатые зерна. Спайность ясная по (100). Размер кристаллов от 0.05 до 2 мм. Окраска черная с коричневым оттенком. Блеск полуметаллический, смолистый. Кристаллическая структура колумбита слоистая. Химический состав непостоянен. Колумбит является конечным членом изоморфного ряда колумбит-танталита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ – $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$, в изученных нами пробах танталит не обнаружен.

Колумбит из жил содержит (мас. %) Nb_2O_5 76, MnO до 14, FeO 7, а также небольшое количество V_2O_5 (0.1), TiO_2 (1) и относится к манганколумбитам [4]. По материалам Ухтинской экспедиции колумбит из карбонатитов относится к колумбитам ($\text{Mn} \geq \text{Fe}$) Nb_2O_5 72.08, MnO 10.74, FeO 7.4, TiO_2 (7.07).

По полученным нами данным колумбит из прожилок содержит (мас. %) Nb_2O_5 72—79, MnO не выше 2, FeO на уровне 20 и относится к ферроколумбитам (таблица). Количество TiO_2 не выше 1.5 мас. % а максимальное содержание Ta составляет 2 мас. %. На рисунке приведены примеры распределения включений ильменорутила в колумбите и общий вид исследованных зерен.

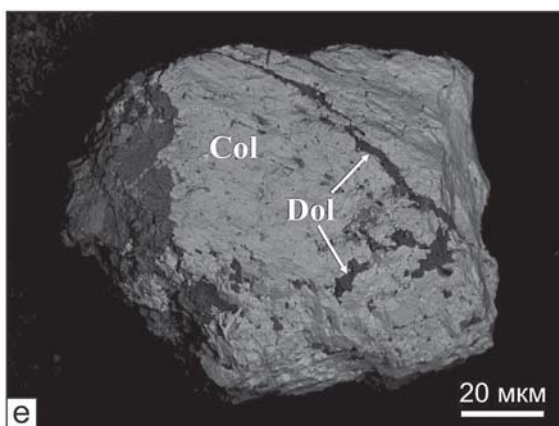
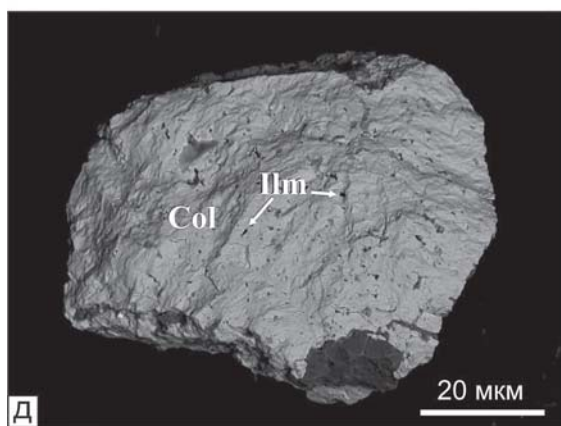
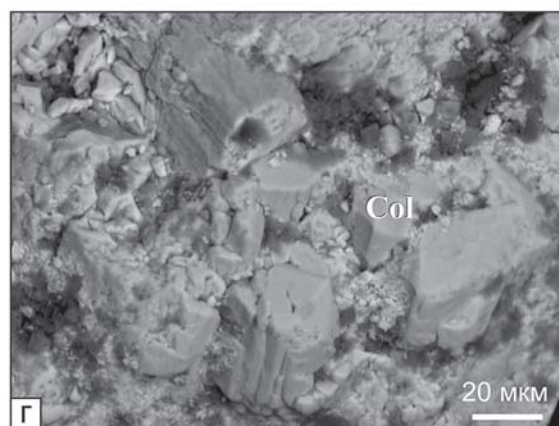
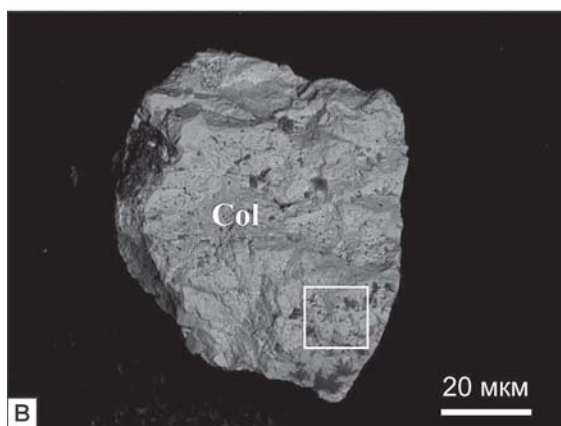
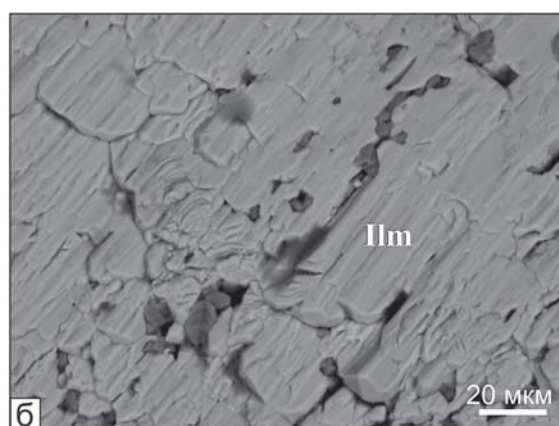
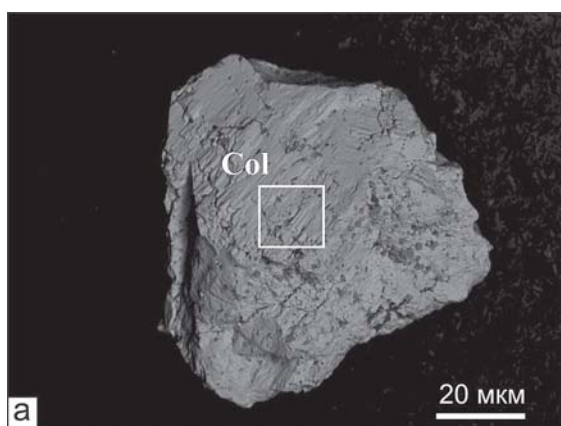
Таким образом, направленность процесса: карбонатиты (Col) → полиминеральные прожилки (Fe-Col) → кварц-гетитовые жилы (Mn-Col) маркируется волнообразным накоплением Mn и Fe и сменой колумбита карбонатитов на ферроколумбит прожилок и вновь на манганколумбит кварц-гетитовых жил. Полученные составы могут способствовать разбраковке источников сноса для золотоносных и алмазоносных россыпей известных на Среднем Тимане.

Ранее изучался на Среднем Тимане колумбит из полевошпатовых метасоматитов (и из кор выветривания развитых по ним), бокситов и россыпей [4, 11]. По данным микрозондового анализа колумбит в указанных породах отличается от колумбита гетит-полевошпатовых жил высоким содержанием железа (до 20 мас. %, %) и соответственно низким содержанием марганца (1 мас. %). Таким образом, колумбит

Химический состав колумбитов и ильменорутитов (мас. %, %)

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Вычисленные формулы
Колумбит								
2556 1-1	1.24	20.45	0.52	0.6	72.0	—	—	(Nb _{0.66} Fe _{0.31} Ti _{0.02} Mn _{0.01}) _{0.99} O ₂
2556 1-2	1.00	18.52	1.65	—	75.28	—	—	(Nb _{0.67} Fe _{0.28} Mn _{0.03} Ti _{0.01}) _{0.99} O ₂
2556 2-1	1.85	21.84	1.11	—	72.82	0.99	—	(Nb _{0.63} Fe _{0.32} Ti _{0.03} Mn _{0.02} Ta _{0.01}) _{1.01} O ₂
2556 3-4	1.55	20.71	—	0.5	72.23	—	—	(Nb _{0.66} Fe _{0.32} Ti _{0.02}) _{1.00} O ₂
2556 4-1	1.67	19.69	2.44	—	77.43	—	—	(Nb _{0.66} Fe _{0.28} Mn _{0.04} Ti _{0.02}) _{1.00} O ₂
2556 4-2	0.96	19.37	0.51	0.41	75.74	—	—	(Nb _{0.68} Fe _{0.29} Ti _{0.01} Mn _{0.01}) _{0.99} O ₂
2556 5-2	1.23	20.22	0.89	—	72.36	1.73	—	(Nb _{0.65} Fe _{0.30} Ti _{0.02} Mn _{0.01} Ta _{0.01}) _{0.99} O ₂
2556 5-3	0.88	20.06	2.05	—	78.49	—	—	(Nb _{0.67} Fe _{0.28} Mn _{0.03} Ti _{0.01}) _{0.99} O ₂
2556 5-4	1.2	21.37	0.78	—	78.83	—	—	(Nb _{0.67} Fe _{0.30} Ti _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.00} O ₂
Ильменорутил								
2556 1-3 (вкл. в Col)	65.73	3.91	—	—	22.40	—	6.36	(Ti _{0.74} Nb _{0.15} V _{0.06} Fe _{0.04}) _{0.99} O ₂
2556 5-5 (вкл. в Col)	69.54	4.48	—	—	20.56	—	4.92	(Ti _{0.77} Nb _{0.14} Fe _{0.05} V _{0.06}) _{1.01} O ₂

Примечания. — ниже 2s. Col — колумбит.



Общий вид исследованных зерен колумбита (а, в, д—е) и детали строения (б, г).

Б — увеличенный фрагмент «а» — включения ильменита в колумбите. Г — увеличенный фрагмент «в» — индивиды колумбита. Col — колумбит, Ilm — ильменорутил, Dol — доломит

прожилков аналогичен колумбиту из щелочных метасоматитов.

Колумбит россыпи Ичетью представлен почти полным Fe-Mn изоморфным рядом от колумбита ($\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Nb}_2\text{O}_6$) до манганколумбита ($\text{Mn}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}\text{Nb}_2\text{O}_6$). Типоморфной особенностью колумбита является наличие в объеме и на поверхности кристаллов обильных включений ильменорутила. По данным А. Б. и Б. А. Макеевых типоморфные особенности колумбита из россыпи Ичетью (химический состав, включения минералов и др.) во многом совпадают с таковыми признаками колумбита Бобровского REE-Nb проявления, находящегося от месторождения Ичетью на расстоянии примерно 60 км [5]. В наших образцах также наблюдается выделение фаз ильменорутила в колумбите (таблица, рисунок).

Ильменорутил ($\text{Ti, Nb, Fe}\text{O}_2$) представлен кристаллами дипирамидального габитуса без развития граней призм, таблитчатыми, ромбоэдрическими, призматическими с ромбоэдрическими головками. Размер кристаллов от 0.01 до 2–3 мм. Структура ильменорутила аналогична структуре рутила, в котором часть атомов Ti замещена атомами Nb, Fe, V. Химический состав непостоянен. Содержание (мас. %) Nb_2O_5 составляет 10, а V_2O_5 1. В ильменорутилах из фенитов, наблюдающихся в виде включений в колумбитах, повышается содержание Nb_2O_5 до 20 и выше, а содержание V_2O_5 увеличивается до 6. Что соответствует более ранним данным по составам ильменорутитов из полевошпатовых метасоматитов. В них содержание (мас. %) Nb_2O_5 варьирует от 10 до 23, а V_2O_5 от 1 до 10 [3, 4, 11].

Ильменорутилы из россыпи Ичетью имеют переменный состав (мас. %) FeO от 0.71 до 14.50, Nb_2O_5 от 3.90 до 24.26, V_2O_5 — 0.58–9.59, WO_3 от 0.0 до 3.94, Cr_2O_3 от 0.0 до 2.58, TiO_2 — 61.56–93.88 [5].

Таким образом, минералы редких металлов (Nb, Ta, V) встречаются в породах жильной серии карбонатитов развитых в пределах участка Косью на Среднем Тимане. Формирование минерализации связано с воздействием эволюционирующего мантийного флюида на осадочно-метаморфические породы. Образование колумбита и ильменорутила обусловлено постмагматическими процессами. По химическому составу колумбита можно сделать вывод, что щелочные метасоматиты, по которым развивалась бокситоносная кора выветривания, в свою очередь развивались за счет карбонатитового субстрата.

Коренные и измененные породы, содержащие исследованные колумбит и ильменорутил являются поставщиками материала россыпи Ичетью.

Исследования проводятся в рамках программы президиума РАН 12-П-5-1015 (Блок. 4).

Литература

1. Ивенсен Ю. П. Магматизм Тимана и полуострова Канин. М.-Л.: Наука, 1964, 126 с.
2. Костюхин М. Н., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона Л.: Наука, 1987. 232 с.
3. Лихачев В. В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Коми научный центр УрО РАН Сыктывкар, 1993. 232 с.
4. Лихачев В. В., Швецова И. В., Янулова Л. А. Проявления колумбита на Среднем Тимане // Минералы и минеральные ассоциации. 1993. С. 86–98. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 81).
5. Макеев Б. А., Макеев А. Б. Колумбит проявления Ичетью и Ново-Бобровского месторождения (Средний Тиман) // Материалы III Всерос. молод. научной конференции: Минералы, строение, свойства, методы исследования. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2011. С. 216–217.
6. Степаненко В. И. Дайковая серия щелочно-ультраосновной формации Среднего Тимана // Геология и полезные ископаемые северо-востока европейской части СССР. Ежегодник-1974. Ин-т геологии Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, 1975. С. 99–105.
7. Степаненко В. И. Особенности геологического строения и состава карбонатитового комплекса Среднего Тимана // Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 29. Магматические формации северо-востока Европейской части СССР. Сыктывкар, 1979. С. 52–61.
8. Степаненко В. И. Щелочные пикриты Среднего Тимана // Геология магматических образований севера Урала и Тимана. Сыктывкар: 1984. С. 3–15. (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 48).
9. Степаненко В. И., Лихачев В. В., Швецова И. В. Щелочной метасоматоз и ниобиевая минерализация в рифейских терригенно-карбонатных образованиях Тимана // Эндогенные комплексы Европейского северо-востока СССР. Сыктывкар, 1988. С. 33–46. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 65).
10. Черный В. Г. Генетические типы редкометалльных руд, связанных с ультраосновной-щелочной магматической формацией на Тимане // Метасоматизм и рудообразование. Л., 1972. С. 205–206.
11. Швецова И. В., Лихачев В. В. Ниобиевая минерализация в бокситах и корах выветривания Среднего Тимана // Топоминералогия и минералы рудоносных регионов. Сыктывкар. 1984, С. 48–54. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 45).

Редкоземельно-уран-торий-редкометалльная минерализация экзоконтакта массива Мань-Хамбо, Северный Урал

О. В. Удоратина¹, А. А. Павлова², Д. А. Варламов³

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoraina@geo.komisc.ru*

²ФГУП ВИМС, Москва; *anyta_prok@pochta.ru*

³ИЭМ РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Изучение известной с конца 60-х г. XX века комплексной редкоземельно-уран-торий-редкометалльной минерализации, развитой в осадочных породах, перекрывающих гранитоидный массив Мань-Хамбо на Северном Урале, получило продолжение вследствие поступления дополнительного каменного материала для исследований. Новый керновый материал получен при разбуривании восточного экзоконтакта гранитоидного массива.

Для решения спорного вопроса о возрасте перекрывающих массив толщ были отобраны пробы из осадочных отложений, непосредственно контактирующих с гранитоидами — конгломератов, гравелитов и песчаников. Характер контакта неясен, т. к. на одних участках он позволяет говорить о трансгрессивном залегании перекрывающих отложений [2], на других же является тектоническим и можно говорить о надвинутости толщ на массив [1].

Весь восточный контакт массива, перекрытый чехлом осадочных пород, на различных глубинах насыщен редкоземельно-уран-торий-редкометалльными минералами и выделен в ранге рудного комплекса «метаморфогенный тольинский комплекс преобразованных конгломерат-кварцитовых пород байкальского складчатого основания и гранитоидов с оригинальным типом редкометалльно-уран-ториевого оруденения, сформированного в результате совокупно проявленных динамометаморфических и гидротермально-метасоматических процессов» [2—4]. Минерализация приурочена к интенсивно катаклазированной и милонитизированной части разреза грубообломочной терригенной толщи.

Для последующего датирования немой осадочной толщи из пробы гравелитов (С-02-36) была из-

влечена монофракция цирконов. Для контроля распределения минеральных ассоциаций в породе были изучены аншлифы гравелитов. Исследования, включающие получение изображения исследуемого объекта в отраженных электронах с вещественным контрастом (BSE — backscattered electrons), а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялись в ИЭМ РАН на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450.

Поскольку во фракцию попадают цирконы из обломков пород, слагающих гравелит и имеющие неокатанный облик, особое внимание было уделено минералам, концентрирующимся в цементе гравелитов. Таким образом, были получены данные о составе комплексной наложенной минерализации.

Отмеченное ранее [2—4] многообразие акцессориев представлено, помимо циркона нескольких генераций, ильменита, магнетита, Sr-содержащего фторapatита, сульфидов меди, серебра и молибдена, Zn-хромшпинелидов и др., более чем 25 минералами редких земель, урана, тория, редких металлов (см. ниже), а также рядом минералов, пока не диагностированных окончательно. Диагностика во многом затруднена из-за метамиктизации радиоактивных минералов, а также явных наложенных изменений.

Хотя часть акцессорных минералов, несомненно, привнесена при процессах разрушения коренных пород, т.е. при накоплении самой гравелитовой толщи, все же большая часть рудных минералов имеет наложенный характер и гидротермальную природу [1, 2].

В цементе гравелитов обнаружены:

Минералы редких земель и Y (также могут содержать Th, U, Nb, Zr и т. п.)

ксенотим (в сростках с апатитом);
идиоморфный торийсодержащий монацит;
различные алланиты, часто специфичные по одному из REE (La, Ce, Nd);
рабдофаноподобные фазы (редкоземельные фосфаты с водой);
алюмофосфаты REE;
эвксенит $Y(Ca,Ce)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$;
идиоморфные и округлые слабозональные Y-Ti-Nb-Th, Y-Ti-Nb-Th-Nd и Y-Ti-Nb-Th-Ce-Nd фазы (Nd >> Ce) также в сростках с апатитом;
фазы лапчатой формы — «селективный» арсеносиликат Ce (при почти полном отсутствии прочих REE);
La-фторкарбонат в сростках с монацитом, Y-Nb-Ti-Th фазой, торитом и Th-REE-фторкарбонатом;
Ce-(+Th,Ca)-фторкарбонат;
перистый фторкарбонат LREE (La+Ce+Nd);
ксеноморфные арсенаты и арсеносиликаты Y-Ce(+Th);

Минералы тория	крупные ториты; торианит в торите; Y-Ce-торит в прорастании с Y-Ce-фосфатосиликатом; Броккит (?) $(\text{Ca,Th})\text{PO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ и «мохнатый» фосфоторит с P_2O_5 до 8—9 %; сложные высокоториевые фазы Y-Nb-Ti-Th состава;
Редкометалльные минералы	цирконы нескольких генераций (кластогенные, аутигенные, гидротермальные): беспримесные, часто идиоморфные, реже зональные, с торием в матрице и обильными включениями торита (редко уранинита); высоко Nb-рутил (до 6% Nb_2O_5);
Минералы урана	уранинит в цирконе; браннерит UTi_2O_6 ; коффинит (?) USiO_4 ; салеит (?) $\text{Mg}[\text{UO}_2\text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Примеры минеральных ассоциаций приведены на рис. 1 и рис. 2.

Таким образом, полученный материал дополняет данные по составу минералов слагающих комплек-

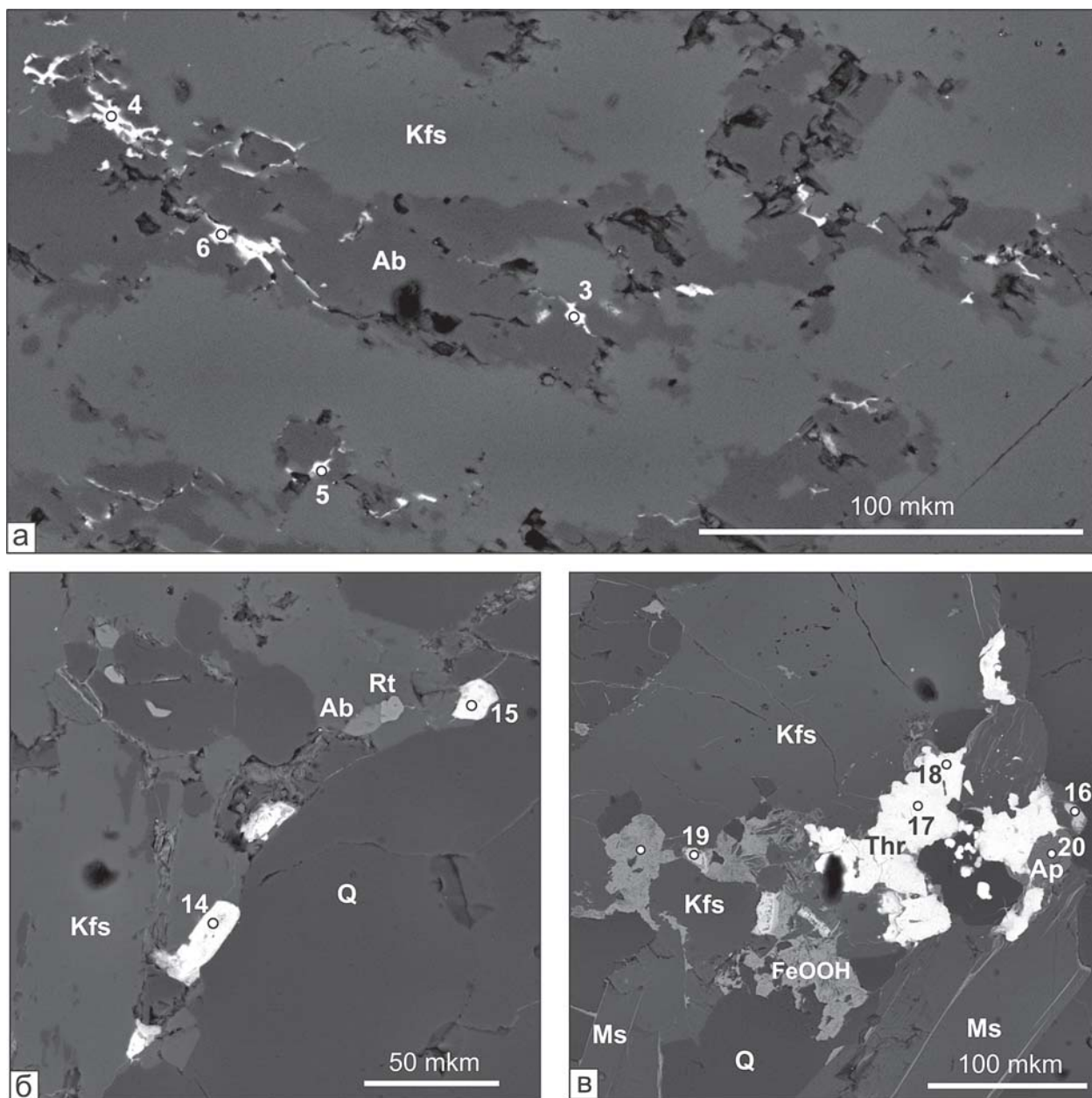


Рис. 1. Примеры распределения рудных минеральных ассоциаций в гравелитах. В цементе участков сложных кварцев, альбитом и калиевым полевым шпатом и существенно полевошпат-слюдистых: а — ксеноморфные выделения арсенатов и арсеносиликатов Y-Ce(+Th) (т. 3—6); б — Y-Nb-Ti-Th фазы (т. 14, 15), существенно Nd > Ce; в — Y-Nb-Ti-Th фазы (т. 16, 19), крупные ториты (т. 17, 18) с включениями (торианита), апатит (т. 20)

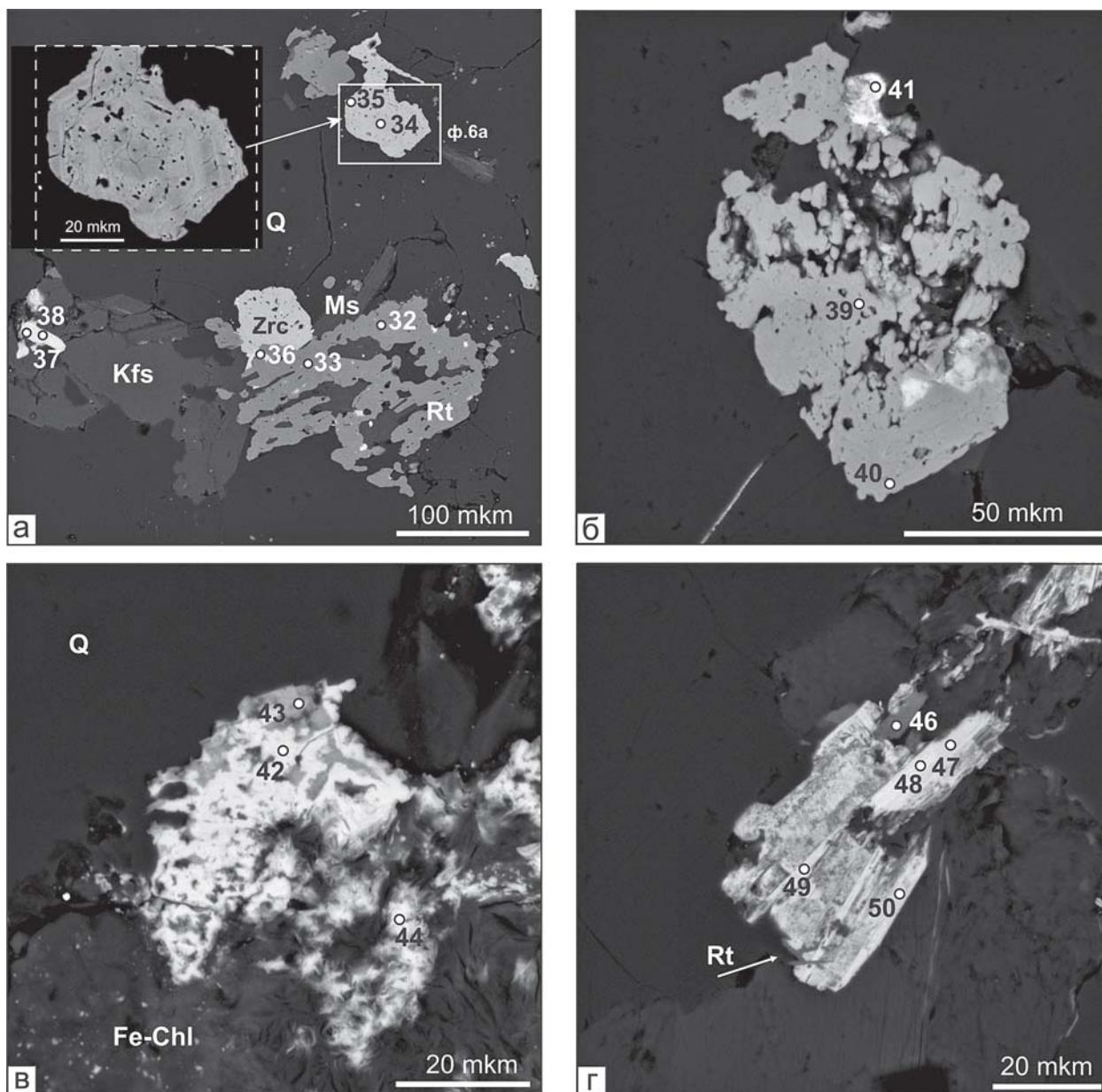


Рис. 2. Детали строения минерализованных участков. А — в кварцевом матриксе, калиевый полевой шпат и Nb-рутил с локальной зоной обогащения Nb, Ta, Sn (т. 32, 33), циркон зональный (т. 34, 35 крупно — ф. 6а), включения торита с каемкой ксенотима (т. 36), Y-Ti-Nb-Th-Ce-Nd фаза (т. 37, 38); б — циркон губчатый (т. 39, 40) с включениями торита (41); в — на контакте кварца и Fe-хлорита взаимопрорастание монацита (т. 43) и торита (42, рядом «мохнатый» фосфоторит (т. 44); г — REE алюмофосфат (т. 46), фторкарбонат LREE в сростке с разрушенной REE фазой и Nb-рутилом (т. 47 и 49 и т. 48 и 50 с торием)

сное оруденение, локализованное в осадочных породах, но не решает вопросы, стоящие перед авторами. Задачей исследования остается установление возраста формирования немой осадочной толщи, возраста оруденения наложенного на уже сформированные осадочные породы, а также оценка влияния метаморфогенного фактора при формировании оруденения.

Исследования проводятся в рамках Программы президиума РАН 12-П-5-1027.

Литература

1. Бороздина Г. М. О корреляции стратотипа хобейинской свиты и отложений в восточном контакте гранитного массива Мань-Хамбо / ЕЖЕГОДНИК-2008, Тр. ИГГ УрО РАН, Вып. 156, 2009, С. 57—59.
2. Павлова А. А. Закономерности размещения и условия формирования редкометалльно-уран-ториевого оруденения массива Мань-Хамбо (Приполярный Урал). Автореферат дисс. М., 2011. 23 с.
3. Павлова А. А., Нечелютов Г. Н., Рябцев В. В. Ториевая и урановая минерализация в породах восточного контакта гранитного массива Мань-Хамбо и условия ее формирования // Разведка и Охрана Недр. № 4, 2011 г. С. 57—63.
4. Павлова А. А. Характеристика рудно-формационного типа редкоземельно-уран-ториевого оруденения восточной части массива Мань-Хамбо [Электронный ресурс] / А. А. Павлова // Сборник тезисов V Сибирской конференции молодых учёных по наукам о Земле. Металлогения, минерогения и рудогенез. Новосибирск, 2010. Режим доступа: http://sibconf.igm.nsc.ru/sbornik_2010/04_metallogeny/688.pdf.

Морфология кристаллов апатита как критерий оценки качества переработки Р-Тi-руд коренных месторождений Украины

В. Н. Харитонов

Криворожский национальный университет, Украина

Среди коренных месторождений фосфор-титановых руд Украины наиболее перспективными являются Стремигородское, Федоровское, Кропивенское и Носачевское. Пространственно и генетически они приурочены к массивам базитов и гипербазитов — составных частей сложных расслоенных магматических сооружений — Коростенского и Корсунь-Новомиргородского плутонов Украинского щита [1, 2].

Стремигородское месторождение представлено минеральными ассоциациями плагиоклаз + оливин, плагиоклаз + оливин + пироксен, пироксен + плагиоклаз, в которых сосредоточено апатит-ильменитовое оруденение средне-вкрапленного характера.

Федоровское месторождение сложено ассоциацией силикатов оливин + пироксен + плагиоклаз. Бедное и средне-вкрапленное апатит-титаномагнетит-ильменитовое оруденение приурочено к зонам с повышенным содержанием оливина и пироксена.

Кропивенское месторождение имеет форму овальной линзы. В направлении периферия — цент-

ральная часть ассоциация пироксен + плагиоклаз вначале сменяется оливин + пироксен + плагиоклазовым парагенезисом, а далее оливин + плагиоклаз + пироксеновым. Вкрапленное апатит-ильменит-титаномагнетитовое оруденение сосредоточено в преимущественно пироксеновой ассоциации.

Носачевское месторождение представлено, в основном, ассоциацией пироксен + плагиоклаз, реже встречается оливин + пироксен + плагиоклаз. Характерной особенностью месторождения является наличие среди силикатов орто- и клинопироксена. Руды — вкрапленные и имеют состав апатит + ильменит.

Для руд упомянутых месторождений проводится доводка разработанных ранее методик по извлечению апатитового, ильменитового и титаномагнетитового концентратов. Переработка фосфор-титановых руд будет сопровождаться получением оливин-пироксенового и плагиоклазового продуктов. Основными стадиями технологической цепочки

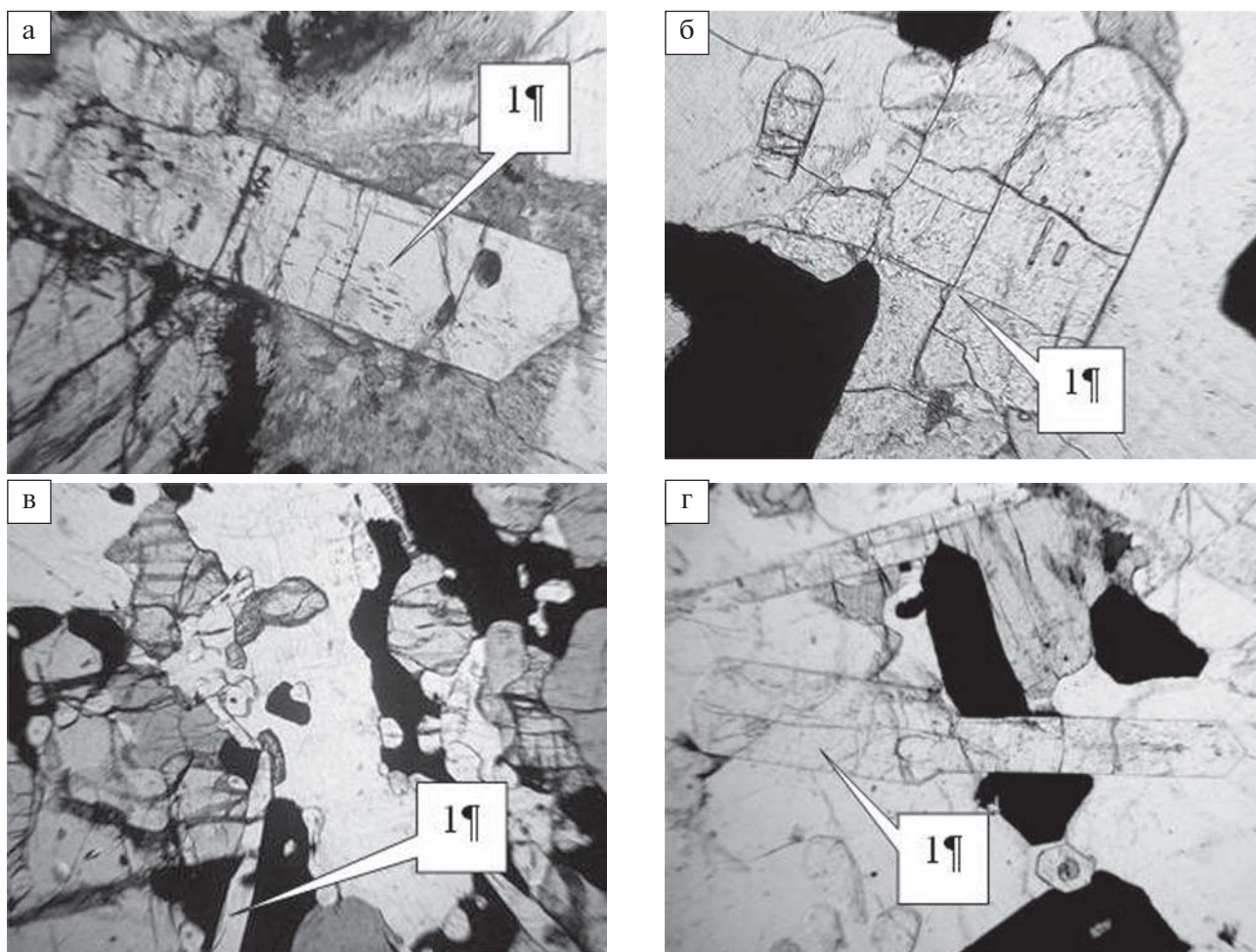


Рис. 1. Морфология кристаллов апатита (1) фосфор-титановых руд Стремигородского (а), Федоровского (б), Кропивенского (в) и Носачевского (г) месторождений Украины. Проходящий свет; а, б — увеличение $60\times$; в, г — увеличение $45\times$

приняты магнитная, электромагнитная, гравитационная и флотационная сепарации. Технологические изыскания, а также последующая эксплуатация месторождений в обязательном порядке будут сопровождаться минералогическим контролем. Главной задачей, которую выдвигают технологи перед минералогами, является экспрессность при удовлетворительной точности минералогического анализа. Диагностика большинства минералов фосфор-титановых руд не вызывает большой трудности. Наиболее сложным является обособление апатитовых и плагиоклазовых частиц. В дробленном и измельченном материале крупностью доли миллиметров обломки полупрозрачных светлоокрашенных минералов практически неразличимы по оптическим свойствам. Поэтому ключевым критерием для диагностики частичек апатита служит форма кристаллов этого минерала, частично сохраняющаяся в обломках.

Индивиды апатита в коренных фосфор-титановых рудах месторождений Украины характеризуются высокой степенью идиоморфизма [2–4]. Все предыдущие исследователи указывают на преимущественно удлиненно-призматический облик кристаллов апатита. Преобладающей их габитусной формой является гексагональная призма. Отмечены, также, грани гексагональной дипирамиды, реже пинакоида (рис. 1). Значение размера изометрических срезов апатитовых кристаллов колеблется в диапазоне 0.016–0.477, в среднем 0.173 мм. Удлиненные срезы имеют значение ширины 0.08–0.311, в среднем 0.110 мм, длины — 0.065–2.131 мм, в среднем 0.672 мм.

Минералогический анализ, выполненный автором, значительного количества продуктов рудоподготовки (дробление, измельчение) и различных сепараций, показал, что для большинства апатитовых частичек сохраняется главная габитусная форма (рис. 2). Это позволяет отличить минерал от похо-



Рис. 2. Обломки кристаллов апатита с фрагментами характерных простых форм. Увеличение: а — $20^{\times}$

жего на него светло-окрашенного плагиоклаза, частички которого имеют пластинчатую форму, что обусловлено спайностью минерала.

Сравнительный анализ минералогических данных и результатов определения химического состава различных продуктов переработки фосфор-титановых руд (рис. 3), подтверждает правильность выбора в качестве определяющего критерия морфологию кристаллов апатита.

Литература

1. Галецкий Л. С., Бочай Л. В. Минералогия и прогнозная оценка территории Украины // Минеральные ресурсы Украины, 1995. № 2. С. 4–7.
2. Кудинова Л. А., Металиди С. В. Титаносные массивы габбро-анортозитов // Москва: Недра, 1987. 136 с.
3. Тарасенко В. С., Коломеец Г. Д., Бойко Д. Д. Петрология и рудоносность анортозитов Корсунь-Новомиргородского плутона // Геолог. журнал, 1986. Т. 46, № 3. С. 62–68.
4. Тарасенко В. С., Металиди С. В. Условия образования титановых руд в габброидах Чеповицкого габбро-анортозитового массива (Коростенский плутон) // Геолог. журнал, 1983. № 3. С. 16–26.

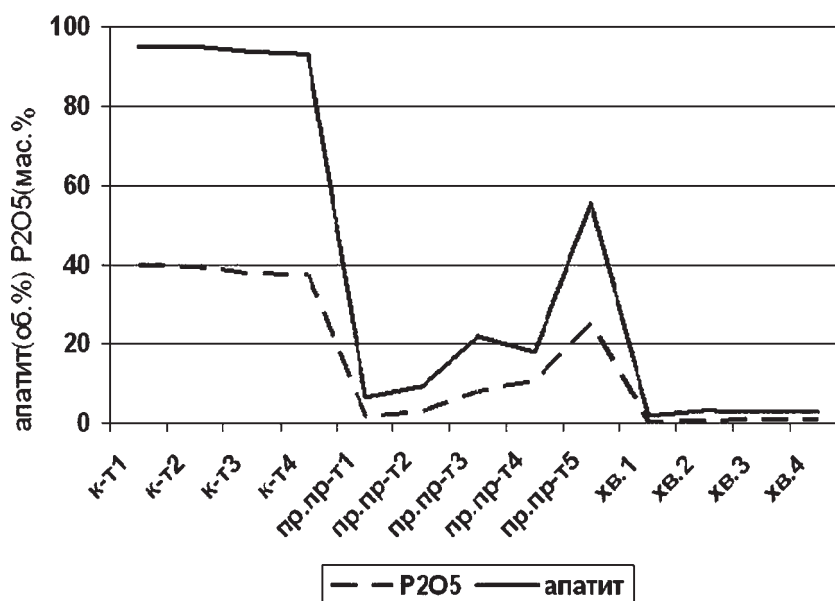


Рис. 3. Содержание апатита и пентоксида фосфора в продуктах переработки фосфор-титановых руд Носачевского месторождения. к-т1–к-т4 — концентраты; пр.пр-т1–пр.пр-т5 — промежуточные продукты; хв. 1–хв. 4 — отходы переработки («хвосты»)

Природные и искусственные кристаллы

Т. Хасанов

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия; hasanov@isp.nsc.ru

Давно доказано о наличие существенных отличий физико-химических свойств природных и искусственных кристаллов. Например, кристаллический кварц широко используется в различных областях науки и техники. Плавный кварц (аморфный SiO_2) также в течение многих десятилетий находят разное применение в микроэлектронике, в оптической промышленности и научно исследовательских лабораториях, что обусловлено его уникальными физическими и химическими свойствами. Плавный и кристаллический кварц состоят из одной и той же молекулы SiO_2 , но их физические и химические свойства существенно отличаются, так как имеют различную структуру: аморфную и кристаллическую. Не случайно чаще используют искусственный кварц, так как очевидно, что имеется ряд преимуществ у искусственного кварца. Однако и искусственные кристаллы в зависимости от технологии изготовления или других ноу-хау технологии выращивания могут иметь различные физико-химические свойства и отличаться друг от друга, например, как было ранее показано для ряда оптически одноосных кристаллов [1, 2]. В настоящей работе не вдаваясь в детали, рассматриваются некоторые проявления отличия природного и искусственного кварца в их оптических свойствах. Для ясности еще раз отметим, что аморфный и кристаллический кварц это две формы вещества, т. е., некристаллический и кристаллический физико-химический материал. Аморфный кварц (аморфный SiO_2) нанесенный на поверхность кремния толщиной, например, 100 нм в течение десятки лет сохраняет свою аморфную структуру. Однако, аморфная пленка SiO_2 , нанесенная на поверхность кристаллического кварца кристаллизуется. В докладе этот факт подробно доказывается. Основным методом исследования в данном сообщении является эллипсометрия. Суть эллипсометрического метода заключается в следующем.

При взаимодействии света с объектом исследования происходит зеркальное отражение, преломление, рассеяние и изменение состояния эллипса поляризации (СЭП). Последнее весьма чувствительно к изменениям оптических параметров исследуемого объекта, что и является основой эллипсометрии. В эллипсометрии сравниваются СЭП до и после взаимодействия света с исследуемой системой. Закон взаимодействия падающей волны с оптической системой можно представить в виде простого линейного преобразования вектора Джонса этой волны [3]:

$$E_{\text{вых}} = TE_{\text{п}},$$

где $E_{\text{вых}}$, $E_{\text{п}}$ — комплексные амплитуды до и после взаимодействия световой волны с оптической системой, T — матрица Джонса для оптической системы:

$$T = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Элементы T_{ij} матрицы Джонса являются в общем случае комплексными числами и выражение (1) характеризует изменение состояния поляризации при взаимодействии света с любыми многослойными анизотропными или изотропными оптическими системами. Для отражающей системы матрицу Джонса T можно поменять на матрицу отражения R [3]

$$R = \begin{bmatrix} R_{pp} & R_{ps} \\ R_{sp} & R_{ss} \end{bmatrix}.$$

Здесь R_{pp} , R_{ss} — комплексные коэффициенты отражения для света, поляризованного в плоскости падения (p — направление) и перпендикулярно ей (s — направление), R_{ps} , R_{sp} — недиагональные элементы матрицы Джонса, обусловленные анизотропией отражающей системы. При отражении от любой многослойной изотропной отражающей системы недиагональные элементы матрицы Джонса отражения R_{ps} , R_{sp} равняются нулю. Заметим, что параметр

$$\rho = \frac{R_{pp}}{R_{ss}} = tg\Psi e^{i\Delta}. \quad (2)$$

представляет собой ту величину, которая описывает поляризацию света после отражения от изотропной, в общем случае многослойной системы. Углы Ψ и Δ , характеризующие относительный коэффициент отражения, обычно называют поляризационными углами отражающей системы или эллипсометрическими параметрами, а уравнение (2) — основным уравнением эллипсометрии [3, 4]. При одном угле падения света на образец, измеряя углы Ψ , Δ и решая уравнение (2), можно определить два любых неизвестных параметра отражающей системы. А, для кристаллических структур (например, для оптически одноосных кристаллов типа кристаллического кварца) возможно, таких два уравнения. Более подробно смотри ниже.

Пленки SiO_2 толщиной около 100 нм были нанесены в одной камере на поверхности несколько подложек из кристаллического кварца, вырезанных параллельно оптической оси, и на пластину кремния. Подложки из кристаллического кварца предварительно были полированы и по-разному химически обработаны. Один из образцов кристаллического кварца (образец № 1) был изготовлен тщательным образом. Пластина была строго плоскопараллельной. Результаты измерения показали, что клиновидность для этого образца не превышает 10". Проверка ориентации оси Z (ориентация оптической оси относительно поверхности) была осуществлена на дифракционной рентгенографической установке

«Дрон», угол наклона составил менее 3'. До нанесения пленки поверхность была очищена от абразивного материала в специальном растворе. Другие два образца (№ 2, № 3) имели клиновидность порядка 1°, а наклон оптической оси относительно поверхности составил несколько градусов. Для этих образцов после полировки была проведена химическая обработка, однако в отличие от образца (№ 1) до нанесения пленки поверхность не была очищена от абразивного материала в специальном растворе. Для всех образцов на ребре пластинки отмечалось направление оптической оси кристалла. Эллипсометрические эксперименты проводились на эллипсометрах ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3М на длинах волн 632.8 нм и 488.0 нм.

Углы падения выбирались в окрестности углов Брюстера, где достигается максимальная чувствительность к параметрам пленки [4]. Так, для системы Si—SiO₂ четырехзонные измерения проводились при угле падения света, равном 70°. Для системы кристаллический кварц — SiO₂ измерения проводились при угле падения света, равном 57°. Этот угол близок углу Брюстера (57.083°) для случая, когда оптическая ось перпендикулярна плоскости падения. Выбор этой ориентации продиктован тем, что незначительные изменения ориентации оптической оси относительно поверхности практически не влияют на значение угла Брюстера.

На подложках из кристаллического кварца проводились четырехзонные измерения эллипсометрических углов Ψ и Δ для двух главных ориентаций. Для получения зависимостей эллипсометрических углов от толщины пленки SiO₂ эллипсометрические измерения проводились после каждого послойного снятия пленок на всех образцах. Толщина пленки изменялась (снималась) путем травления в растворе Плискина со скоростью травления 14—20 Å/с, что позволило получить серию экспериментальных точек по всей глубине пленки. Перед процессом травления образцы обезжиривались в кипящем ацетоне. После каждого травления образцы моментально промывались под холодной проточной водой, а затем кипятились в ацетоне (сушились). Время травления каждый раз фиксировалось, что является еще одним косвенным способом правильности вычисления, которое осуществлялось для проверки толщины пленки. (Раствор Плискина это селективный травитель состоящий из 15-ти частей плавиковой кисло-

ты, 10-ти частей азотной кислоты и 300 частей чистой воды).

Для кристаллов, вырезанных параллельно оптической оси, недиагональные элементы матрицы преобразования р- и s-компонент коэффициентов отражения световой волны равняются нулю, если оптическая ось кристалла лежит в плоскости падения света или перпендикулярна ей. В данном случае мы получаем четыре независимых уравнения для вычисления оптических параметров отражающей системы.

Вычисления были проведены с фиксированными значениями оптических констант подложки (более подробно см. [1]). При этом предполагалось, что в процессе нанесения и травления пленки оптические константы подложки не меняются. В результате имеем два независимых параметра подложки. Заметим, что поверхность подложки после удаления пленки сгладилась. Это было видно из моделирования поверхности, до повторного нанесения пленки и после удаления уже новой, однослойной моделью.

Результаты определения показателя преломления и толщины пленки на всех образцах показали следующие. При повторных измерениях и определения толщины пленок после определенного промежутка времени всегда наблюдалось уменьшение толщины аморфной пленки на подложках из кристаллического кварца, в отличие от пленок на поверхности кремния. Многократное повторение этих фактов указывают на кристаллизацию части вещества пленок на границе с подложкой кристаллического кварца. В пользу такого предположения говорит также наблюдаемое сглаживание поверхности кристалла у всех трех образцов из кристаллического кварца.

Литература

1. Любинская Р. И., Мардезов А. С., Свитащев К. К., Хасанов Т. «Определение оптических постоянных кристаллов с учетом поверхностной изотропной пленки из эллипсометрических измерений» *Опт. и спектр.* 1985. Т. 59, В. 2. С. 353—356.
2. Хасанов Т. «Измерение оптических постоянных подложек на основе отражения» *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2011. Т. 8, № 3.
3. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир. 1981. 584 с. (Пер. с англ. яз. Azzam R. M. A. and Bashara N. M. *Ellipsometry and polarized light* (Noth-Holland, Amsterdam 1977).
4. Ржанов А. В., Свитащев К. К., Семенов Л. В., Семенов А. И., Соколов В. К. *Основы эллипсометрии*. Новосибирск: Наука, 1979. 422 с.

Математические начала минералогической эйдологии

В. Р. Хачатуров¹, Е. В. Колониченко²

¹ВЦ РАН, Москва, vladimir.khachaturov@rambler.ru

²ГГМ РАН, Москва, evkolonggm@gmail.com

Светлой памяти Р. В. Галиулина

В ранней диссертации 1856 года [1] Д. И. Менделеевым были сформулированы две фундаментальные проблемы, которые актуальны и в наше время. Пользуясь путеводной нитью в лабиринте минералогической эйдологии (науки о минеральном виде, по сути, еще не проявленной в полной мере, но очень желаемой)[2–4], представляем два варианта решения этих проблем:

1. Связность кристаллического строения и химического состава (§ 1. стр. 1) [1].

2. «Для примера посмотрите на ту отчетливость, с какой могли бы решить с помощью изоморфных смесей вопрос о минеральном виде (species), вопрос для минералогии существенный и основной» (§ 21. стр. 38–39) [1].

Для решения первой проблемы использованы труды Е. С. Федорова [5, 6], А. В. Шубникова [7]. В алгоритме [8] методом последовательного преобразования (формализации) химических и кристаллографических факторов была разработана эффективная схема расчета кристаллических структур по данной химической формуле, включающая:

1. Химические составы. Химические формулы.
2. Применение луч-метода для представления и изучения химических формул.
3. Структурные химические составы и структурные химические формулы.
4. Кристаллические структуры и их геометрические свойства
 - 4.1. Кристаллические структуры.
 - 4.2. Федоровская группа.
 - 4.3. Параллелепипед Браве.
 - 4.4. Позиция Уайкова.
 - 4.5. Кристаллографические формулы Федоровских групп.
5. Кристаллохимические и кристаллографические формулы веществ с кристаллической структурой.
6. Топологические типы кристаллических структур и алгоритм их определения.
7. Применение метода оптимизации для определения метрических параметров кристаллических структур.
8. Определение метрических параметров элементарной ячейки при заданных позициях Уайкова [9].

«КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ЗАКОН ШУБНИКОВА» — Отношение коэффициентов в кристаллохимической формуле равно отношению кратностей позиций Уайкова федоровской группы данной кристаллической структуры. Например, при соотношении коэффициентов кристаллохимической фор-

мулы 1:1:3 (что имеет место в кристаллической структуре перовскита CaTiO_3) в случае федоровской группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ атомы могут занимать только 5 различных наборов позиций Уайкова: a,b,c; a,b,d; g,g,k; g,g,l; g,g,m. Этим случаям соответствуют 3 топологически

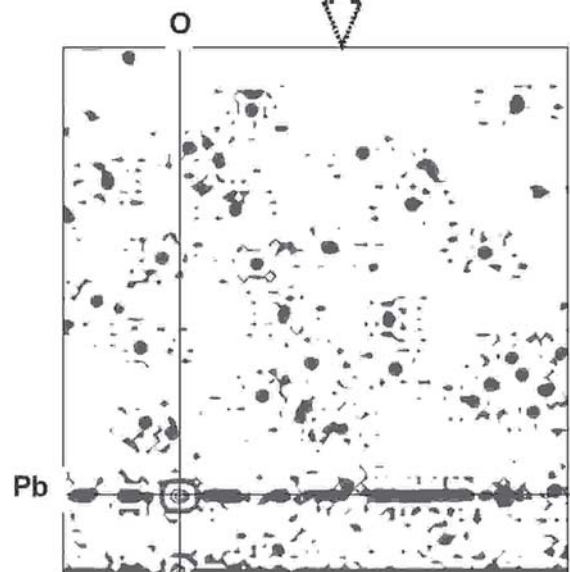
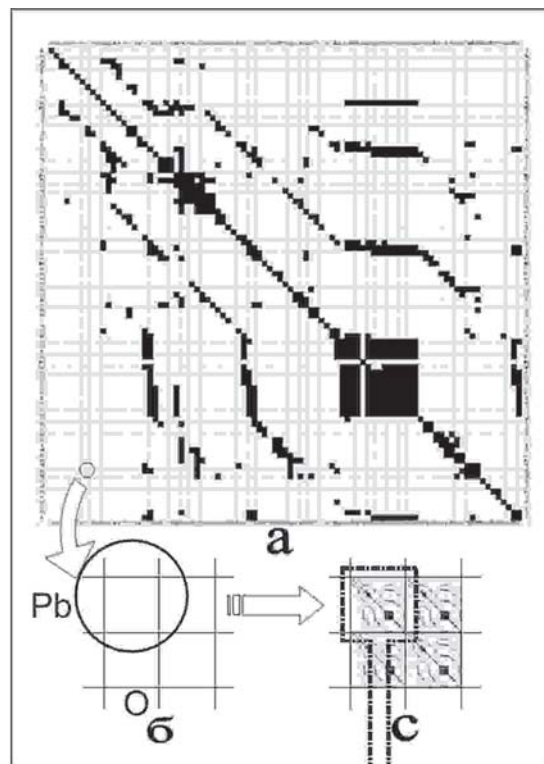


Схема расчета: а — фазовое пространство (факты изоморфных замещений); б — элемент фазового пространства; с — «развертка» числа в фазовое пространство. Внизу матрица 92×92 , распределение плотностей вероятности, отвечающие исходному числу

различных структуры (два первых и два последних набора геометрически неразличимы). Набору (a,b,d) соответствуют классическая структура перовскита, (a,b,c) — антиперовскита. Правильные системы последних двух наборов (кратные перовскиты) имеют свободные параметры. Поэтому они более приемлемы для структур с нестехиометрическими составами, чем структура перовскита. Закон Шубникова — фундамент для вычислительной кристаллографии», цит., по [10].

Для решения второй проблемы была использована теория меры Колмогорова. С ее помощью была решена задача, сформулированная А. В. Шубниковым в 1940 году (о расчете вероятностей в твердом растворе, стр. 222) [11,12].

На рис. 1 представлена «развертка» числа в вероятностное пространство с сохранением (=неделимость), в нашем примере главного элемента Pb, т. е. его части в фазовом пространстве. Исходное число отвечает вероятности замещения кислородом свинца 0.00002398. Сначала это число умножается на все (92) вероятности строки (Pb). Учитывая, что строки матрицы отвечают полным вероятностям, исходное число сохраняется. Затем полученная строка (92 элемента) транспонируется и умножается на всю расчетную матрицу. Наше исходное число снова сохраняется, т. е. 0.00002398.

Естественно, что при конструировании состава вероятность замещения кислородом свинца сначала уменьшится до $5.75 \cdot 10^{-9}$, а затем до $3.30671 \cdot 10^{-18}$ (см. рисунок). Руководствуясь строгими математическими приемами можно показать как предлагаемый расчет может быть использован в различных областях минералогических, кристаллографических и геологических проблемах.

Авторы с благодарностью вспоминают теплоту общения с Равилем Вагизовичем Галиулиным, который предлагал объединить эти две проблемы в одну. Исходя из общей задачи минеральный вид может быть определен:

1) вероятностным химическим составом (Колониченко, 2010)

2) расчетом группы кристаллических структур по алгоритму Галиулина-Хачатурова (Галиулин, Хачатуров, 1994).

Литература

1. Менделеев Д. И. Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу. Дисс., предст. при окончании курса в глав. пед. ин — те студентом Д. Менделеевым. СПб., 1856. 234 с. // URL <http://nn.mi.ras.ru/Showbook.aspx?bi=446>.
2. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии (избранные проблемы). Л.: Наука, 1977. 291 с.
3. Юшкин Н. П. История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей // Серия препринтов «Научные доклады». Коми филиал АН СССР. 1984. Вып. 102. 52 с.
4. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка. 1966. С. 30—103.
5. Федоров Е. С. Кристаллохимический анализ / Под ред. проф. Л.А. Чугаева. СПб., 1914. 190 с. (Новые идеи в химии. Сб. № 5). URL <http://e-heritage.ru/ras/view/publication/general.html?id=42051526>
6. Федоров Е. С. Основной закон кристаллохимии // Изв. Акад. наук. Сер. 6. 1916. Т. 10. Ч. 1. № 6. С. 435—454. URL <http://mi.mathnet.ru/rus/izv/v10/i6/p435>.
7. Шубников А. В. Основной закон кристаллохимии // Известия Российской Академии Наук. 6 серия, 16 (1922), 515—524 URL <http://mi.mathnet.ru/rus/izv/v16/p515>.
8. Галиулин Р. В., Хачатуров В. Р. Алгоритм определения кристаллических структур с данной химической формулой // Сб. ВЦ РАН. Математическое моделирование композиционных объектов. М. 1994. С. 32—89.
9. Абгарян К. К., Бакаев А. Б., Зданьски А. К. Определение метрических параметров элементарной ячейки при заданных позициях Уайкова // Там же. С. 90—93.
10. Галиулин Р. В. Кристаллография — наука всех наук. 10 лекций. Новогодний подарок школьникам. М., 2008. 59 с.
11. Шубников А. В., Флинт Г. Е., Бокий Г. Б. Основы кристаллографии. М.—Л.: Изд-во АН СССР. 1940. 487 с.
12. Колониченко Е. В. Разбиение вероятностного пространства, формально связанного с изоморфизмом минералов // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 3—6.
13. Геохимическая таблица / Ред. В. В. Щербина. М.: Недра, 1973.

Особенности магнитных минералов Карской астроблемы

В. А. Цельмович

Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, пос. Борок; *tselm@mail.ru*

Карская астроблема находится в пределах Ямало-Ненецкого округа, в бассейнах рек Кара, Сибирчата-Яга и др. Это одна из наиболее крупных астроблем, известных на суше. Импактокластические горизонты астроблем маркируют всю земную стратиферу. Карская астроблема диаметром 65 км имеет возраст 55.6 ± 3 млн лет [1]. Породы цокольного комплекса раздроблены и пластически деформированы. В северной и северо-восточной частях на деформированных породах цоколя на бортах кратера залегают зювиты (обломочные импактиты) и тагамиты (массивные импактиты). Изучение магнитных свойств и магнитоминералогического состава глыбово-агломератовых зювитов Карской астроблемы представляет интерес для палеомагнитологов [2]. Импактные породы не часто попадают в их поле зрения. Именно такими породами являются зювиты и тагамиты. Установить генезис брекчированных пород позволяет прежде всего тот факт, что импактные образования от земных пород отличаются наличием признаков шок-метаморфизма, который может возникать только при мгновенном и резком изменении температуры и давления, обусловленных взрывом. Резкая смена условий приводит к новообразованиям среди горных пород. Воздействие шок-метаморфизма, что важно с палеомагнитной точки зрения, должно обеспечивать приобретение породами естественной остаточной намагниченности совозрастной импактному событию, но приводит к глубинным изменениям минерального состава пород, что вызывает необходимость тщательнейшего исследования химического и фазового состава магнитной фракции исследуемых образцов.

Экспедицией СПбГУ в 2011 г. проведено изучение разрезов коптогенного комплекса и пород «мишени» на р. Кара и ее притоках. Магнитная фракция была выделена из этих образцов по оригинальной методике изучена автором при помощи микро-

зонда «Tescan Vega II» с энергодисперсионным спектрометром в геофизической обсерватории «Борок» ИФЗ РАН. Были найдены различные формы нахождения самородных металлов (Fe, Ni, W, Al, Ag, Cu, Sn), сложных и разнообразных по составу интерметаллидов (FeCr, FeNiCr, FeNiCo, FeSn, FeCuNiSn, FeNd, LaCeNiFe, NiAl и др.), сульфидов Fe, магнетитов обломочных, магнетитовых космических шариков, титаномагнетитов. Сульфиды Fe были найдены в виде частиц изометрической формы, сфероидов (рис. 1а), агломератов наноразмерных сульфидов (рис. 1б), фрамбоидов (рис. 1в). Самородное Fe обнаружено в виде пластинок, чешуек, наноразмерных частиц (рис. 2а, 2б, 2д), чешуйчатого Fe (рис. 2в), Fe с признаками плавления в виде сферул (рис. 2г), в виде наплавленного на кварц слоя Fe (рис. 2е). Самородный Ni найден в виде пластинок, чешуек, волосковой форме (рис. 3а, 3б, 3в). В виде микро- и наночастиц найдено большое количество зерен самородного W как в виде отдельных зерен, так и в виде зерен на сплаве FeCr (рис. 4а). Частицы найденного самородного Al имеют различный состав включений (рис. 4а — включения Fe, Cu).

Особый интерес представляют впервые обнаруженные композиции ударник-мишень, в которых в качестве мишени служит минерал земного происхождения, а в качестве ударника видны частицы самородных металлов. Такие композиции снимают вопрос о земном происхождении частиц металлов, так как для внедрения в минерал мишени они должны были иметь космические скорости. На рис. 5а видно, как самородное Fe внедрилось в кварц, на рис. 5б — в титаномагнетит. На рис. 5в видны пластинки тэнита, внедренного в кальцит. Это является свидетельством того, что частицы самородных металлов имели космические скорости, позволившие им внедриться в минералы-мишени. Имеются и другие признаки космического вещества (наличие Ni,

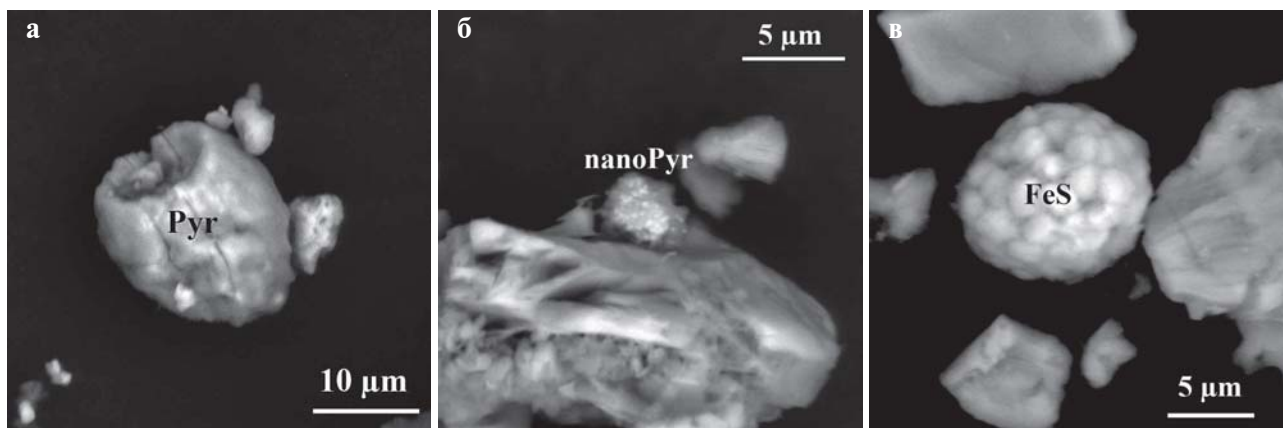


Рис. 1. Формы нахождения сульфидов Fe:
а — сферула, б — нанопирротин, в — фрамбоид

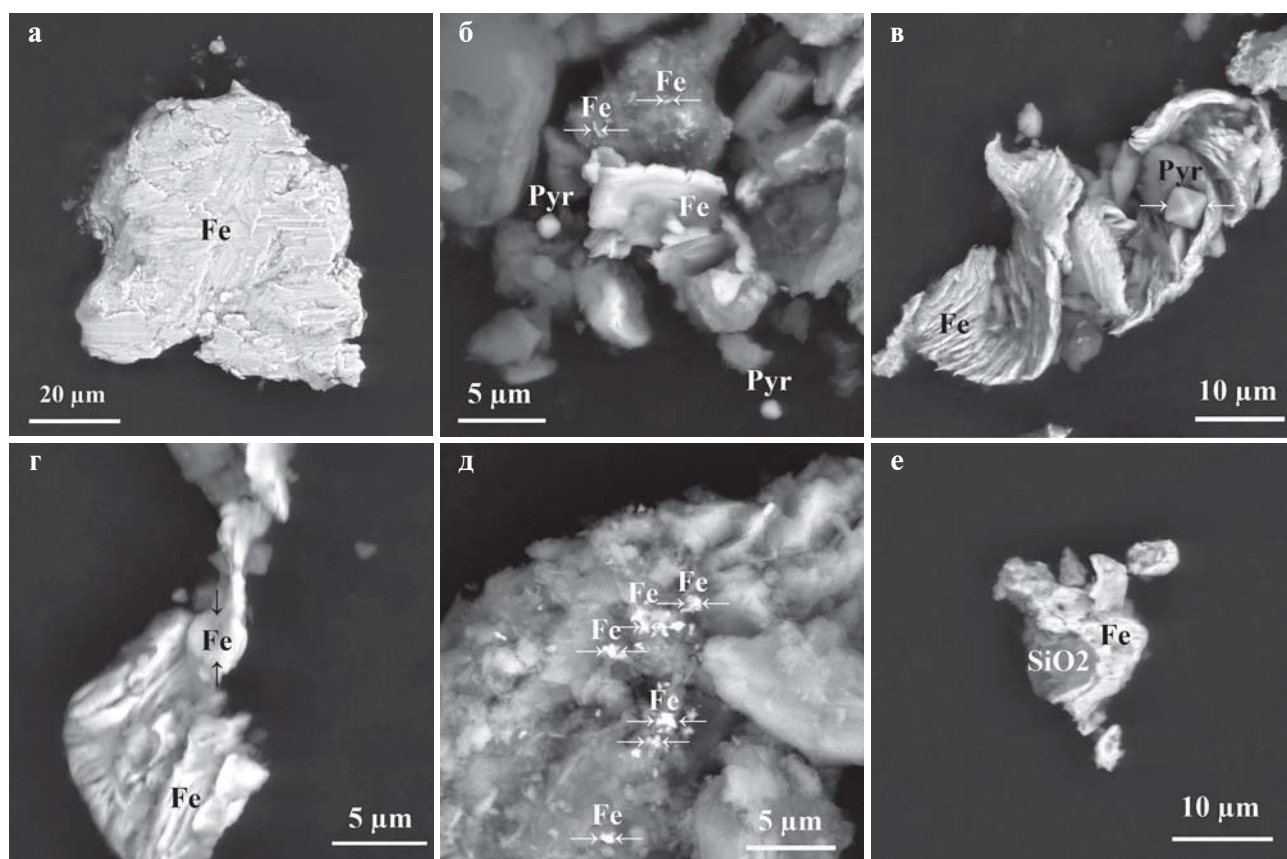


Рис. 2. Формы самородного Fe:

а — пластинка, б — чешуйка и наночастицы, пирротин, в — чешуйчатое железо и сульфид железа, г — чешуйчатое железо и Fe —сферула из зоны плавления, д — наночастицы Fe, е — Fe, наплавленное на SiO₂

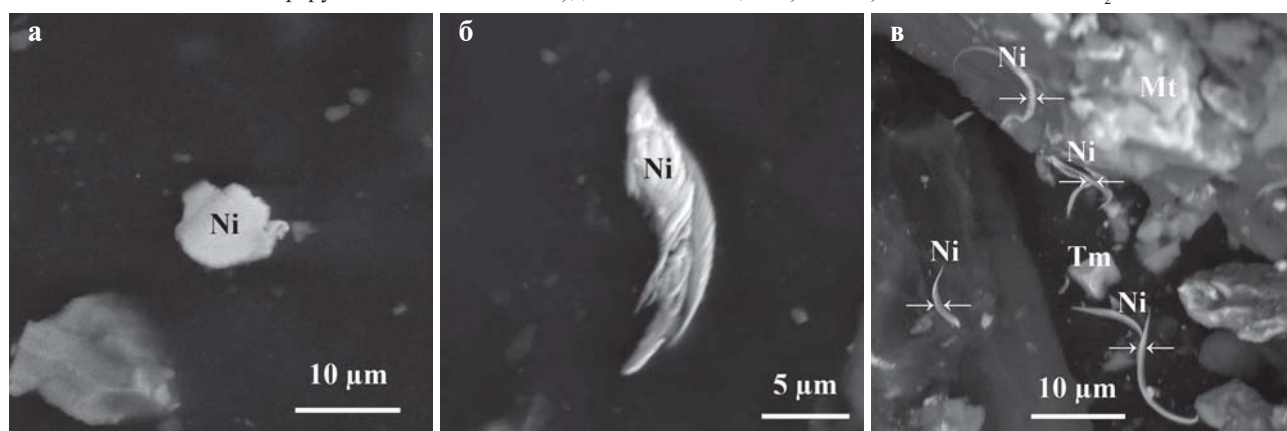


Рис. 3. Формы самородного Ni.

а — пластинка, б — чешуйчатый Ni, в — волосковый Ni

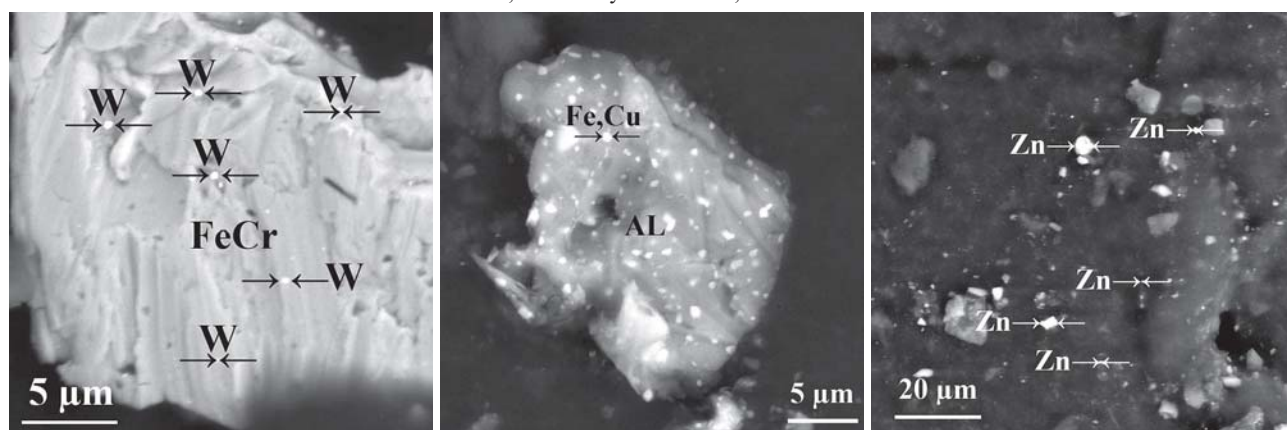


Рис. 4. Наночастицы металлов:

а — W на FeCr, б — Fe, Cu на самородном Al, в — микро- и наночастицы самородного Zn

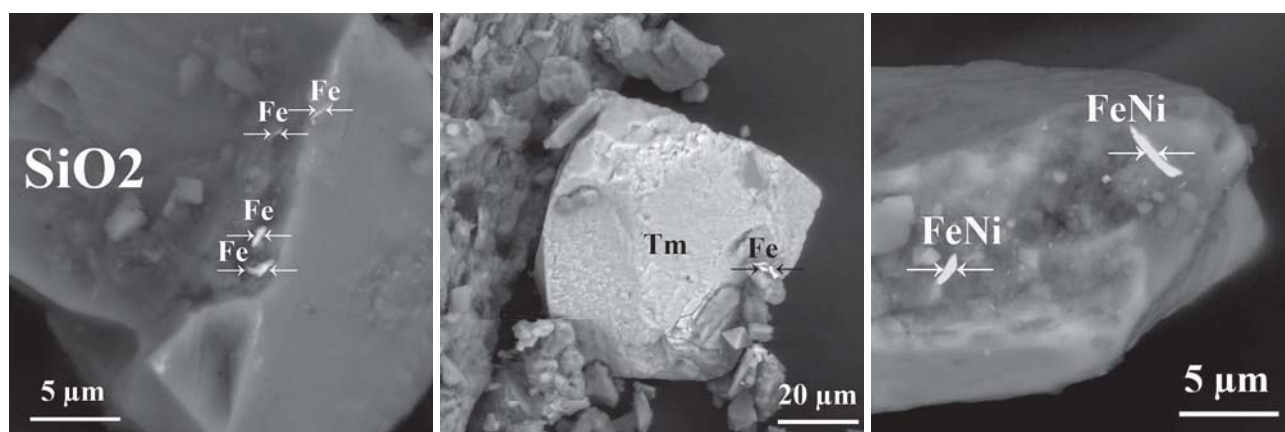


Рис. 5. Самородное Fe и тэнит FeNi как ударник в мишенях в:
а — кварце, б — титаномagnetите, в — кальците (пластинки тэнита FeNi)

камасита, тэнита, чешуйчатых структур [4]). Частицы металлов были раздроблены до наноразмерного состояния при импакте. Поэтому можно отнести обнаруженные самородные металлы к космическим, а характерные микроструктуры и составы считать индикаторами импакта.

Выявление других погребенных импактных краев представляет интерес прежде всего в связи с возможностью обнаружения залежей углеводородов в литологических ловушках, связанных с этими структурами, а предложенные при изучении Карской астроблемы диагностические признаки могут быть использованы в практической работе при геологоразведке.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-05-00117а.

Литература

1. Мальков Б. А., Андреичев В. Л. Алмазоносные импактиты Карской астроблемы // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 3. С. 5—11.
2. Сергиенко Е. С., Цельмович В. А., Попов В. В., Дабкина Е. А., Цибульская А. Е., Петров И. Н. Микроструктура, состав и магнитные свойства зювитов Карской астроблемы // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород. Материалы международного семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. 20—24 сентября 2010 г. СПб., Петродворец. С. 227—233.
3. Цельмович В. А. О метеоритном происхождении самородных металлов в осадочных породах // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 190—193.

Минералогия пленок на поверхности водоемов Кунгурской Ледяной пещеры

И. И. Чайковский, О. И. Кадебская, Т. А. Калинина

Горный институт УрО РАН, Пермь; ilya@mi-perm.ru

Изучение минеральных пленок, сформировавшихся на поверхности водоемов в Кунгурской Ледяной пещере, показало, что их состав и механизм образования рознится в зависимости от нахождения в холодной или теплой микроклиматической зоне.

Минеральные пленки холодной зоны

Весной 2010 г. во время снеготаяния в холодной зоне Кунгурской Ледяной пещеры на слое воды глубиной около 1 см, перекрывающей многолетнюю наледь, были зафиксированы плавающие микрокристаллы, которые удерживались на поверхности за счет поверхностного натяжения. Летом вода полностью замерзла и минеральные образования оказались внутри наледи. Зимой 2011 г. эти пленки освободились из ледяной массы за счет испарения льда и свободно лежали на поверхности (рис. 1).

Изучение морфологии и состава отобранных пленок показало, что они представляют собой друзовидный агрегат хорошо образованных кристаллов гипса и кальцита (рис. 1), которые росли вниз от водной поверхности. На верхней поверхности нередко

отмечаются отпечатки воздушных пузырьков, а также включения сферул аллофана и обломочных зерен кальцита.

Гипс представлен пластинчатыми кристаллами (до 100 мкм), сложенными как плоскогранными индивидами, так и осложненными ростовыми элементами: футляровидные и реберные кристаллы.

Кальцит заполняет просветы между скоплениями кристаллов гипса, а также нарастает на их поверхность. Он отмечен как в виде отдельных кристаллов, так и в виде расходящихся сростков. Его состав характеризуется присутствием магния (до 3.65 ат. %), стронция (до 0.21 ат. %) и натрия (до 1.5 ат. %). Отмечен также единичный кристалл гейлюссита, химический состав которого отвечает расчетной формуле $\text{Na}_{1.98}\text{Ca}_{1.02}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Наличие на минеральных пленках отпечатков воздушных пузырьков и включений (аллофан, кальцит) пылеватой (3–60 мкм) размерности дает основание предполагать, что они выступали в качестве затравки, на которой происходила кристаллизация новообразованных фаз. Выполнение интерстиций

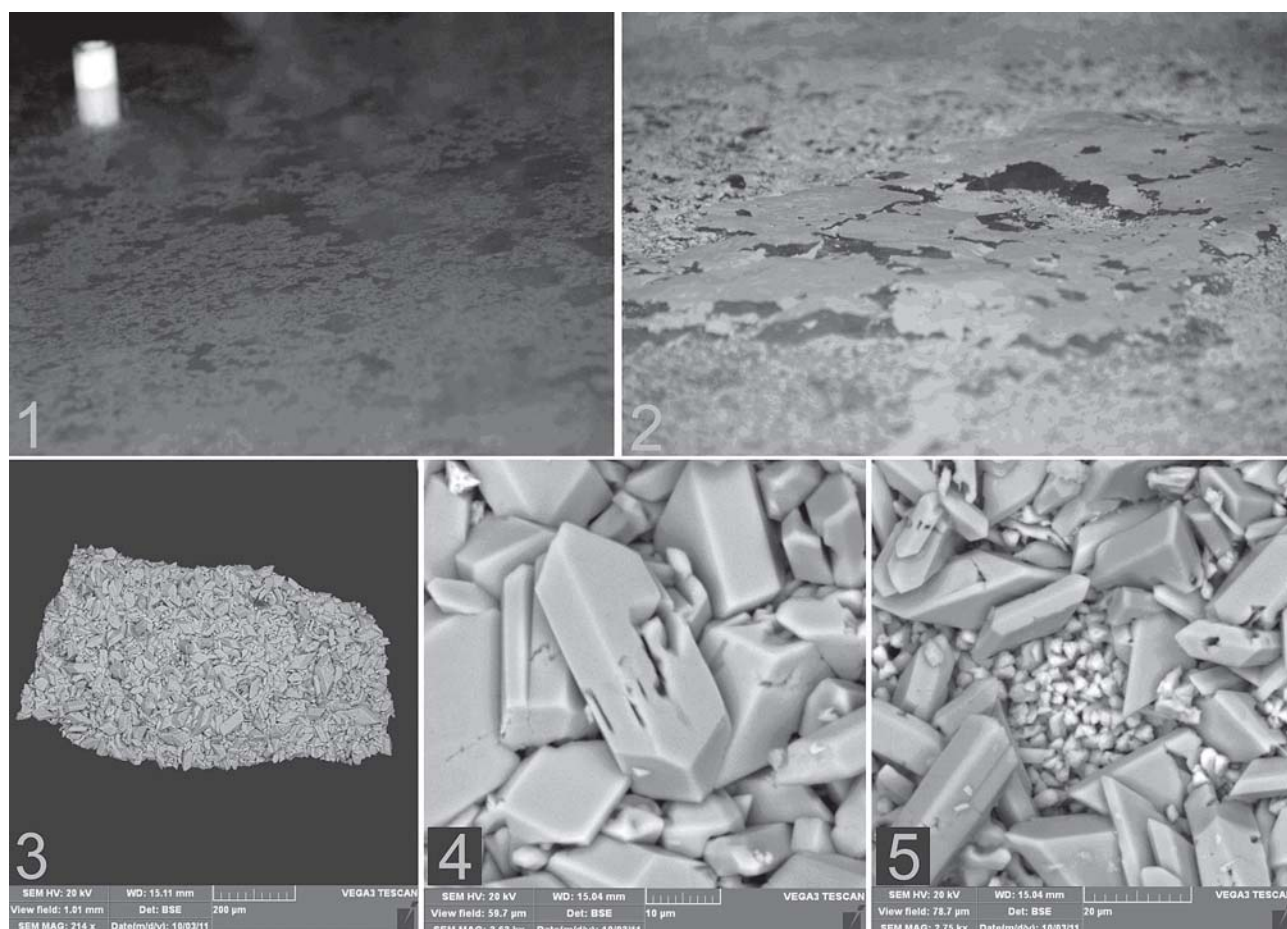


Рис. 1. Минеральные пленки на водоеме из холодной зоны:

1, 2 — общий вид в летний и зимний период; 3–5 — общий вид и детали корочек сложенных гипсом и интерстициальным кальцитом

кальцитом и его нарастание на индивиды гипса отражает кристаллизацию после сульфата кальция. Частая встречаемость кристаллов гипса в виде футляровидных, реже реберных форм, а также наличие в кальците изоморфных примесей магния, стронция и натрия отражают быструю неупорядоченную кристаллизацию этих минералов, связанную, вероятно, с сильным пересыщением, обусловленным подмораживанием водного слоя на поверхности наледи и накоплением солей в жидкой фазе. Об условиях близких к криогенным может свидетельствовать и образование водного карбоната — гейлюссита.

Минеральные пленки теплой зоны

Изучение минеральных пленок с поверхности озера в гроте Близнецы из теплой части пещеры показало, что они представляют собой друзовидный агрегат острых ромбоэдрических кристаллов кальцита (рис. 2).

Отмечено, что более крупные кристаллы слагают как отдельные сростки на поверхности друзы, так и краевые части минеральных корок. Как мелкие, так и крупные индивиды осложнены за счет расщепленности. Изредка отмечаются и другие минералы (целестин, доломит, гипс, галит), которые зафиксированы с наружной стороны минеральных пленок в гнездах между кристаллами кальцита. Исследование химического состава карбонатов и сульфатов

показало отсутствие в них изоморфных примесей.

Формирование кальцитовых агрегатов только на поверхности водоемов теплой зоны свидетельствует о том, что насыщение растворов и минералообразование происходит только в поверхностном слое воды. Отложение кальцита могло происходить за счет разложения растворимого гидрокарбоната при испарении углекислого газа с поверхности озера. Расщепленность кристаллов, а также приуроченность крупных индивидов к краевым частям минеральных корочек свидетельствуют о существенном влиянии фракционирования диоксида углерода на пересыщение раствора. Подобный механизм формирования плавающих минеральных пленок (raft) в пещерах описан Хиллом и Форти [1]. Образование прочих минералов может быть связано с тем, что на поверхности карбонатных пленок в интерстициях между кристаллами кальцита формируются не связанные с озером микроводоемы. Их испарение и приводит к формированию весьма минерализованных рассолов, из которых кристаллизуется эвапоритовый комплекс минералов (доломит, гипс, галит).

Таким образом, в Кунгурской Ледяной пещере формируются два различных типа плавающих на поверхности водоемов минеральных пленок. В холодной зоне при подмерзании воды снизу образуются существенно гипсовые пленки, залеченные более

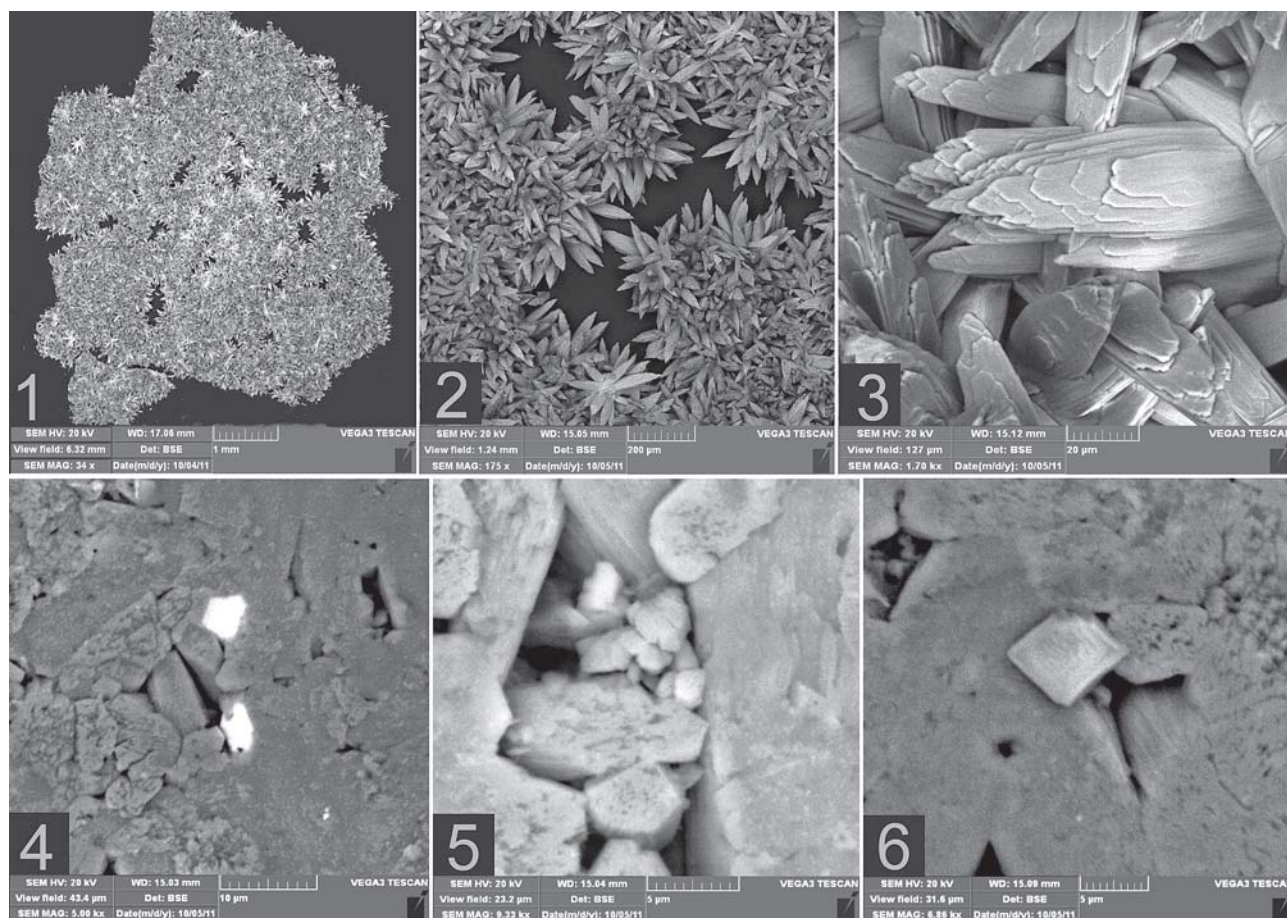


Рис. 2. Минеральные пленки на водоеме из теплой зоны:

1—3 — общий вид и детали строения кальцитовой пленки; 4—6 — обособления целестина, гипса, доломита и галита

поздним кальцитом. Наличие на кристаллах гипса футляровидных форм, а также присутствие в кальците различных изоморфных примесей (Mg, Sr, Na) отражают быструю неупорядоченную кристаллизацию, связанную с сильным пересыщением, обусловленным подмораживанием водного слоя и накоплением солей в жидкой фазе. Появление гейлюсита отражает условия минерализации близкие к криогенным.

На озерах теплой зоны кристаллизуются кальцитовые пленки, формирование которых связано с испарением углекислого газа и образованием зоны пересыщения карбонатом кальция в приповерхностном слое воды. Образование плотной кальцитовой корочки способствует возникновению на ее неровной поверхности микроводоемов, из которых происходит испарение воды и отложение минералов подобно тому, как происходит осаждение солей в условиях аридного климата.

Не смотря на одинаковый исходный химический состав растворов, формирующихся при инфильтрации через карбонатно-сульфатный массив, для различных климатических зон характерна своя последовательность кристаллизации минералов на поверхности воды. Выявленное отличие связывается с

различными фациально-климатическими обстановками и механизмами пересыщения растворов. В отличие от известных типично криогенных минералов [2, 3], связанных с шоковой кристаллизацией в тонкой пленке воды на поверхности льда, описанные гипсовые корочки из холодной части пещеры формируются в более спокойных условиях на глади водоемов, состав которых обогащен солями за счет частичного вымораживания. Выявлены минеральные индикаторы климата: термофильные доломит, гипс и галит, а также криофильный гейлюссит.

Исследование проведено при поддержке гранта РФФИ № 11-05-96014-р_урал_а.

Литература

1. Hill C., Forti P. Cave minerals of the World. Huntswille, 1997. 480 p.
2. Андрейчук В., Галускин Е. Криогенные минеральные образования Кунгурской ледяной пещеры // Пещеры. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2001. С. 118—115.
3. Чайковский И. И., Кадебская О. И. Криогенный гипс Кунгурской ледяной пещеры // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. Пермь, 2009. Вып. 12. С. 85—90.

Условия формирования сульфидной платинометалльной минерализации в габбро-долеритах Пай-Хоя

Р. И. Шайбеков

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

Закономерности распределения сульфидного и платинометалльного оруденения в габбро-долеритах Пайхойского антиклинория обусловлены эволюцией расплава. Детально весь этот процесс, вплоть до кристаллизации сульфидов из магмы, был рассмотрен в работах Б. А. Осташенко [3, 4]. Согласно его выводам, кристаллизация породообразующих минералов в долеритах происходила в диапазоне 1200—900 °С, а сульфидов — при 500—400 °С. Эти выводы основывались на составе, структурных взаимоотношениях сульфидов и породообразующих минералов, отсутствии реликтов титаномагнетита, признаках перекристаллизации ильменита, а также на факте отсутствия структур распада пентландит-халькопиритовых твердых растворов. В результате этого в истории эволюции расплава были выделены три стадии: 1) ранняя, «силикатно-никелевая» стадия, 2) стадия кристаллизации из расплавов сульфидов, 3) гидротермальная.

Поскольку платинометалльное оруденение в долеритах Пайхойского антиклинория наложено на магматическую сульфидную минерализацию, то история формирования ЭПГ-минерализации рассматривается нами в рамках модели генезиса сульфидного оруденения на позднемагматической и гидротермальной стадиях [5—8]. Реконструирование последовательности кристаллизации минералов системы Fe-Ni-Cu-S (преимущественно моноклинный пирротин, халькопирит, пентландит) доказывает, что эволюция сульфидного расплава во всех типах оруденения комплекса проходила в условиях снижения температуры и высокой фугитивности серы.

Исходя из литературных данных, избирательное обогащение расплавов Pt и Pd объясняется с помощью коэффициентов их разделения: $D_{Pd} = 8.78—70.5 \times 10^4$; $D_{Pt} = 8.59—9.3 \times 10^3$ [2]. Из приведенных экспериментальных данных следует, что способность Pd к фракционированию существенно выше, чем Pt, а значит, поведение двух металлов в расплаве будет различным. Важное значение в разделении Pt и Pd играл фактор времени. Расплавы, отделившиеся от источника позже, имели больше времени для взаимодействия силикатной и сульфидной жидкостей, в результате чего поздние фракции расплава должны быть существенно обогащены палладием. Увеличение со временем содержания в минерализации халькопирита объясняется величиной коэффициента разделения $D_{Cu} = 913—1383$ и фактором времени. Относительное накопление меди в сульфидном расплаве происходит за счет постепенного ухода из него железа [1]. Важным условием такого накопления является инъекционно-капельный харак-

тер сульфидной жидкости, взаимодействующей с близкой к исходному составу силикатной магмой [2].

Исходя из условий образования, формами нахождения ЭПГ являются: 1) тонорассеянное вещество в магматогенных сульфидах; 2) собственные минералы, выделившиеся из остаточного флюидного раствора-расплава после кристаллизации главных сульфидных минералов; 3) поздние халькогениды, переотложенные в ходе постмагматических преобразований.

Первая форма нахождения (магматическая стадия) обусловлена вхождением платины в тонкорассеянном виде в сульфидные минералы. По экспериментальным данным при высокой температуре растворимость Pt и Pd как в пирротине, так и пентландите достаточно велика и перераспределение ЭПГ между этими минералами при быстром остывании не происходит [1]. Присутствие тонкорассеяной формы элементов платиновой группы в ранних сульфидах пайхойских рудопроявлений свидетельствует об их кристаллизации в пределах 400—550 °С.

Вторая форма нахождения (позднемагматическая стадия) ЭПГ связана с многочисленными сульфидами, теллуридами, сульфоарсенидами, селенидами, кристаллизовавшимися позже главных магматогенных сульфидных минералов. История их формирования может быть реконструирована следующим образом. После кристаллизации твердого раствора на основе пирротина остаточная сульфидная жидкость была обогащена медью, ЭПГ, Au, Ag, Te, Bi, As, Sb, Pb. Так как платиновые металлы не способны растворяться в халькопирите, то в ходе кристаллизации халькопирита (400—450 °С) происходило обособление на краях его выделений жидкости, богатой ЭПГ, As, Te, Bi, Sb. Это хорошо объясняет характерные для благородных металлов каплевидные выделения по краям сульфидных зерен. Неоднородность состава остаточного флюида объясняет и вариации состава соответствующих минеральных фаз, находящихся даже на очень небольшом расстоянии. Точную температуру их образования довольно сложно определить. Единственным критерием может служить их парагенезис с другими минералами. На основании этого критерия можно предположить, что кристаллизация остаточной обогащенной ЭПГ жидкости происходила при 400—375 °С. Кристаллизующиеся в этих условиях минеральные фазы образуют единую сульфидно-теллуридно-сульфоарсенидную ассоциацию. Для более ранних висмута-теллуридов (котульскит, платино-палладиевый теллурид) характерны идиоморфные, каплевидные и ксеноморфные зерна.

Для позднемагматической арсенидно-теллуридной формы благородных металлов характерными являются сперрит, самородное золото и серебро, теллуриды — алтаит, клаустолит, мелонит, гессит, для которых свойственен парагенезис с низкотемпературным сфалеритом.

Позднемагматический этап платинометаллогенного минералообразования нельзя ограничить четкими пределами. Однако можно предположить, что это имело место после застывания основной массы габбро-долеритовой магмы. Анализ взаимоотношений благородной минерализации, образовавшейся на этом этапе с магмотогенными сульфидами Fe, Cu, Ni и Co, позволяет отнести ее к ранней ассоциации платиноидов.

Заключительный этап формирования благороднометаллового оруденения связан с ремобилизацией ЭПГ в пределах уже сформированных рудных тел, а также изменением ранее кристаллизовавшихся сульфидов под влиянием гидротермальных растворов. К этому этапу следует отнести и образование самородных фаз кобальта, свинца, золота по трещинкам в халькопирите, кобальтине, пирротине, перераспределение элементов в теллуридах, золотосодержащих и платино-палладиевых минералах, образование пирита и халькопирита второй генерации, бравоита, ковеллина и брагита.

Таким образом, из наблюдений следует, что наиболее высокотемпературной формой ЭПГ в пайхойских габбро-долеритах является тонкорассеянная форма платины в сульфидах. При снижении температуры формируются собственные минералы ЭПГ, преимущественно палладиевые, и постепенно увеличивается число соответствующих минеральных фаз.

Исходя из полученных данных, платиноиды в пайхойских габбро-долеритах распределяются неравномерно между тремя минеральными ассоциациями: 1) ранней (магматической) халькопирит-пентландит-пирротиновой; 2) промежуточной (магматической) сульфидно-теллуридно-сульфоарсенидной; 3) поздней (гидротермальной) арсенидно-теллуридной.

Неравномерное распределение элементов платиновых металлов по различным минеральным типам сульфидных медно-никелевых руд обусловлено тем, что на более ранних этапах рудообразования кристаллизуются богатые никелем пирротиновые руды, в которых ЭПГ концентрируются главным образом в тонкорассеянном виде. На более поздних этапах происходят процессы остаточной кристаллизации и формирование богатых медью руд, в которых накапливается основная масса платины и палладия в форме соб-

ственных минералов. Процесс постмагматического гидротермального метаморфизма завершает образование благороднометалловой минерализации перегруппировкой и ЭПГ, и халькогенидов.

Установлено, что минерализация ЭПГ пространственно и генетически связана исключительно с сульфидной Cu-Ni минерализацией, обнаруживая корреляцию между отношениями Pd/Pt и Cu/Ni. Роль Pt заметно возрастает в рудах, богатых пирротинном, а роль Pd — в рудах, богатых халькопиритом.

Сравнительно небольшое количество сульфидной жидкости в базальтоидном расплаве и относительно узкий температурный интервал кристаллизации не позволил сульфидам в пайхойских габбро-долеритах собираться в большие скопления и сформировать богатые залежи сульфидных руд. Поэтому магматические тела маломagneзиальной формации Пай-Хоя перспективны только на бедные вкрапленные руды.

Работа выполнена при поддержке НШ-1310.2012.5, проекта УрО и ДВО РАН №12-С-5-1006.

Литература

1. Дистлер В. В., Дюжиков О. А. Формации сульфидных медно-никелевых месторождений // Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск: Наука, 1988. С. 166—172.
2. Налдретт А. Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. СПб.: СПбГУ, 2003. 487 с.
3. Осташенко Б. А. Медно-никелевое оруденение базальтоидных интрузий Центрального Пай-Хоя и условия его формирования. Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н. Сыктывкар, 1975. 219 с.
4. Осташенко Б. А. Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л.: Наука, 1979. 113 с.
5. Шайбеков Р. И. Генезис благороднометалловой минерализации в габбро-долеритах Пайхойского антиклинария // Вестник Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. 2010. № 9 (189), Вып. 2. С. 28—29
6. Шайбеков Р. И. Минеральные ассоциации и генезис сульфидного платинометаллового оруденения в габбро-долеритах Пай-Хоя (Россия, Ненецкий автономный округ) // Записки Российского минералогического общества. 2011. № 6. С. 70—86.
7. Shaybekov R. I. Associations and Genesis of Pd, Pt, Au, Ag, Co, Cu, Ni, Fe in Magmatic Sulphide Ores in Pay-Khoy (Russia, Nenets Autonomous District) // Abstracts book 20th General Meeting of IMA 2010 (IMA 2010). Budapest, Hungary, 2010. P. 273.
8. Shaybekov R. I. Genesis of platinum mineralization in gabbro-dolerites of Pay-Khoy (Russia, Nenets autonomous district) // Abstracts book Goldschmidt—2011. Prague, Czech Republic, 2011. P. 80.

Тонкодисперсные выделения золота в сульфидных рудах Манитанырдского района и особенности их локализации

С. С. Шевчук

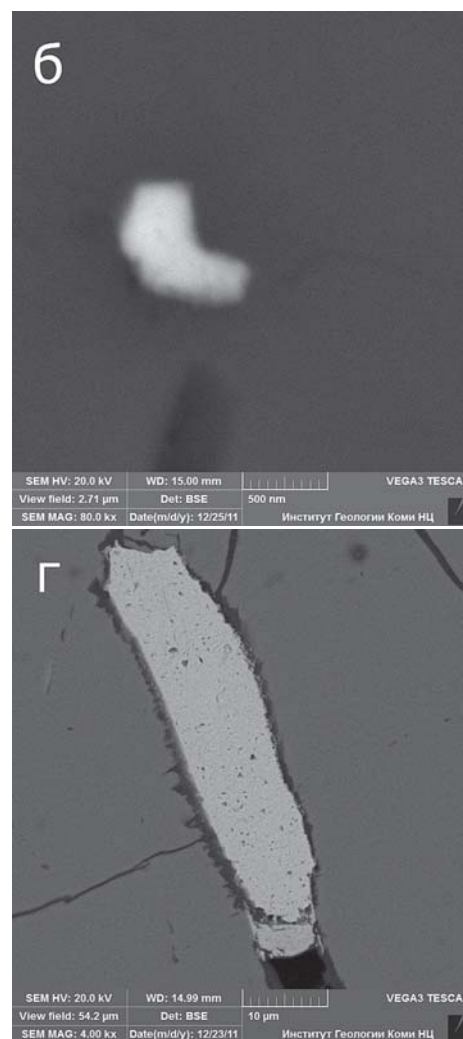
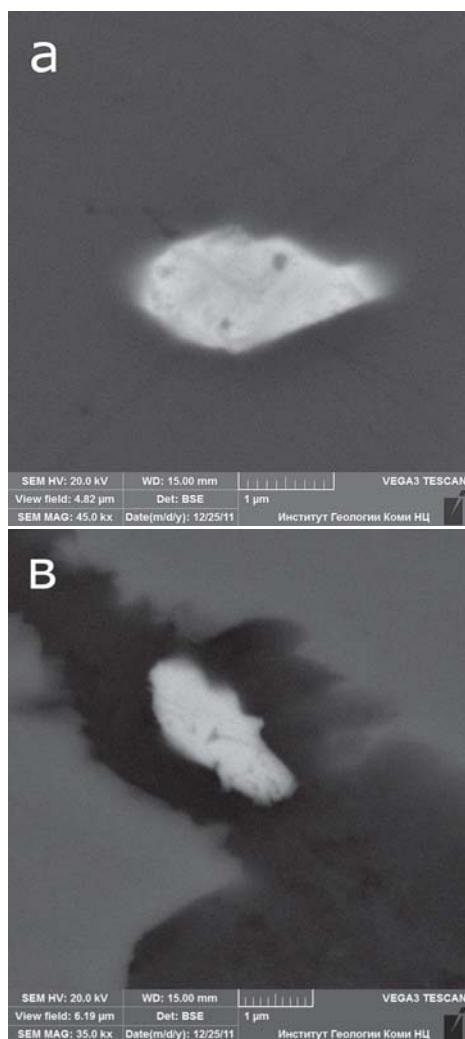
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ssshevchuk@geo.komisc.ru

Тонкодисперсное золото распространено очень широко, а в некоторых золоторудных месторождениях составляет значительную долю в общих запасах (Блява, Гай на Урале, Мурунтау в Узбекистане, Карлин в Неваде (США) и др.). Несмотря на то, что такое золото давно привлекает внимание исследователей, до сих пор остаются дискуссионными представления об условиях и механизмах его формирования. Важной проблемой является его извлечение из руд [1, 2, 4–9].

Объект исследований золото-сульфидные руды Нияюского месторождения, расположенного в Манитанырдском районе на Полярном Урале. Площадь месторождения сложена породами бедамельской свиты позднего рифея — венда, преимущественно эффузивами основного, среднего, реже кислого составов, туфами, ортосланцами. В этих породах отмечаются линзы известняков, песчаников, кремнистых сланцев. В пределах месторождения выделяются три рудные зоны: северная, промежуточная и

южная, вытянутые в северо-восточном направлении на расстояние до 600 м при ширине до 3–5 м. Эти зоны состоят из рудных жил и прожилков сульфидно-кварцевого, кварцевого и кварц-хлоритового составов. Мощность рудных жил, прожилков, а также зон брекчирования весьма изменчива и колеблется от нескольких до первых десятков сантиметров.

По минеральному составу руды Верхняяюского месторождения являются преимущественно арсенопирит-пиритовыми, по текстуре — массивными, полосчатыми, плейчатными, вкрапленными, прожилково-вкрапленными, пятнистыми. Распределение рудных минералов весьма неравномерное. Содержание золота и серебра в рудах достигает нескольких десятков граммов на тонну и прямо связано с содержанием арсенопирита и пирита. Основными рудными минералами являются пирит, арсенопирит; второстепенными — халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин, борнит, халькозин. Нерудные минералы представлены кварцем, кальцитом, хлоритом, сери-



Включения золота I генерации (а, б) и относительно большое и микронное золото II генерации (в, г)

цитом, альбитом, биотитом, эпидотом. Золото представлено двумя генерациями [3]: золото I (микровключения в арсенопирите и пирите) и золото II (микронные зерна и относительно более крупное золото в ассоциации с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, наложенные по трещинам и зонам дробления на пирит-арсенопиритовые агрегаты) (см. рисунок).

В золоте, наложенном по микротрещинам на зерна арсенопирита и пирита и часто находящемся в ассоциации с галенитом, халькопиритом, сфалеритом, содержание Ag, как правило, значительно выше. Нередко встречаются зерна, в составе которых содержание Ag выше, чем содержание Au, и достигает 61 мас. %. В таком золоте почти всегда в небольшом количестве (до 3.6 мас. %) присутствует ртуть. По компонентному составу можно выделить серебристое, серебристо-ртутистое золото, золото-серебряные сплавы, электрум, кюстелит.

Тонкодисперсное золото относится в основном к золоту первой генерации. Под электронным микроскопом оно наблюдается в арсенопирите, реже пирите в виде многочисленных выделений, имеющих чаще всего овальную, а иногда вытянутую, неправильную формы (см. рисунок, а, б). Величина этих выделений колеблется от долей мкм до 5 мкм в поперечнике. Признаки гранных поверхностей на частицах тонкодисперсного золота нами в ходе проведенных исследований не установлены. Интересно, что микрочастицы золота локализованы в зернах сульфидов без явной связи с микротрещинами. Тонкодисперсное золото преимущественно является высокопробным.

Из элементов-примесей устанавливается лишь Ag (до 18.8 мас. %). В одном из образцов в золоте кроме Ag обнаружена медь (5.01—10.26 мас. %), однако ее присутствие в качестве примеси непосредственно в золоте вызывает сомнение. Иногда в тонком золоте, находящемся в пирите и арсенопирите обнаруживаются примеси Fe и As при отсутствии серы. Или отмечается избыточная по отношению к содержаниям Fe и As концентрация S, что позволяет предполагать наличие в этом золоте минеральных фаз, подобных петровскиту, или соединений золота с серой.

Точечная локализация тонкодисперсного золота в сульфидах позволяет предполагать, что его кристаллизация происходила совместно с пиритом и арсенопиритом на ранних стадиях рудообразования. Возможность наложения тонкодисперсного золота на зерна арсенопирита и пирита по трещинам и порам маловероятна, поскольку в этом случае оно наблюдалось бы не только внутри зерен арсенопирита и пирита, но и на их границах. Нельзя исключить того, что под действием каких-то вторичных факторов (возрастания давления и температуры при метаморфизме руд, повышения температуры при возоб-

новлении гидротермальных процессов) могло происходить перераспределение рассеянного химически связанного золота в сульфидах с обособлением субмикронных выделений.

Таким образом, тонкодисперсное золото, широко распространенное в сульфидных рудах Нияуского месторождения, представляет собой включения овальной или слабовытянутой формы в арсенопирите и пирите. По составу оно сильно отличается от более позднего крупного золота, наложенного по трещинам на арсенопирит-пиритовые агрегаты. Тонкодисперсное золото характеризуется низким содержанием элементов-примесей и соответственно высокой пробностью. Его формирование происходило скорее всего одновременно с арсенопиритом и пиритом.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ 1310.2012.5, Программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, ОНЗ РАН № 12-Т-5-1022, Президиума РАН № 12-П-5-1027 и № 12-П-5-1011, ОФИ УрО РАН № 12-У-5-1026 и № 11-5-20-НДР, РФФИ № 11-05-00432а.

Литература

1. Волков А. В., Генкин А. Д., Гончаров В. И. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология, 2007. Т. 25. № 6. С. 18—29.
2. Конеев Р. И. Наноминералогия золота эпитеpmальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). СПб.: Делта, 2006. 218 с.
3. Майорова Т. П., Кузнецов С. К., Филиппов В. Н. Золото кварц-сульфидных руд Полярного Урала — от наночастиц до макроиндивидов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 163—165.
4. Нарсеев В. А. Очерк современной геохимии золота. М., 2000. 32 с.
5. Ожогин Д. О., Дубинчук В. Т., Орлова Н. И. и др. Тонкодисперсное золото в рудах месторождения Маломыр и возможность его извлечения // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. С. 70—78.
6. Петровская Н. В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
7. Сазонов А. М., Звягина Е. А., Леонтьев С. И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии, 2008. Т. 1. № 1. С. 17—32.
8. Чантурия Е. Л., Вишкова А. А., Лапшина Г. А., Амплиева Е. Е. К вопросу о взаимосвязи электрохимических и флотационных свойств пирита золотосодержащих колчеданных руд с его составом и внутренней структурой // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2009. Т. 14. № 12. С. 215—228.
9. Cook N., Chrysosoulis S. Concentration of «invisible» gold in the common sulfides // Canad Mineralogist, 1990. V. 28. P. 1—16.

Структурно-химические особенности железо-марганцевых образований озера Большое Миассово (Южный Урал)

Е. П. Щербакова¹, Т. Н. Мороз², Н. А. Пальчик², Т. Н. Григорьева², Ю. Б. Корнилов³,
А. С. Никандров³, С. Н. Никандров³

¹ИМин УрО РАН, Миасс, *sherbakova@mineralogy.ru*

²ИГМ СО РАН, Новосибирск; *tatyana.n.moroz@gmail.com*

³ИГЗ УрО РАН, Миасс; *nik@ilmeny.ac.ru*

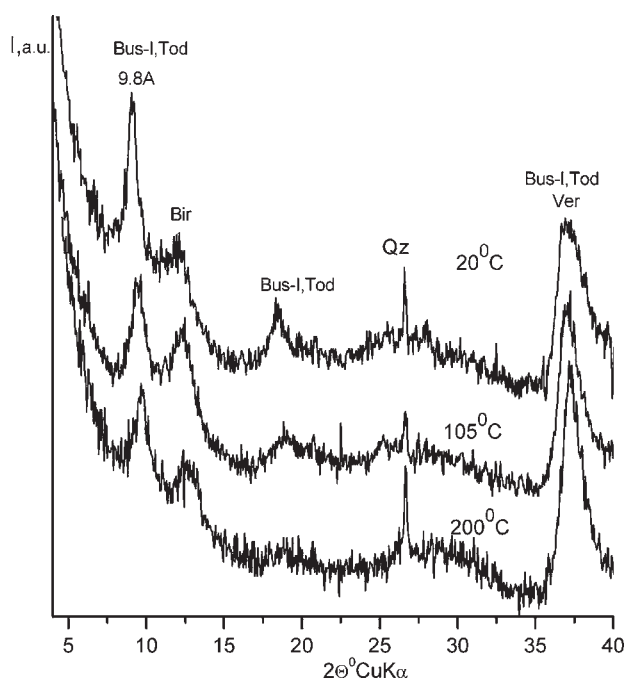
Железо-марганцевые корки и конкреции (ЖМК) широко распространены в пресноводных озерах Северной Европы, США, Канады; известны в аналогичных российских водоемах, среди которых — озера Сибири, Карелии, Кольского п-ова, Урала [1,3,7—10]. В 1996 году ЖМК были обнаружены в донных отложениях оз. Большое Миассово [4].

Озеро Большое Миассово расположено в центральной части Ильменского заповедника (Южный Урал), имеет сложную удлинненно-овальную форму: вытянуто в меридиональном направлении на 8 км при средней ширине 1.5 км. Максимальная глубина ~25 м, средняя 11.2 м. Площадь водного зеркала — 11.4 км², площадь водосбора достигает 311 км². Общая минерализация — 183—240 мг/л; воды относятся к гидрокарбонатному классу смешанного катионного состава при незначительном преобладании кальция [6].

Железо-марганцевые обособления весьма разнообразны морфологически и представлены не только классическими конкрециями, но и зональными корками различных форм и размеров. Округлые преимущественно марганцевые конкреции, имеющие слабо выраженное концентрически-зональное строение и диаметр 3—5 см, преобладают в зоне мощных стонно-нагонных течений южной части озера. Железо-марганцевые корки лепешковидной и фестончатой формы, длиной до 20—30 см и толщиной до 5 см, формируются в зонах более слабых течений близ западного и восточного берегов, нарастая на обломки кварц-содержащих пород. В поперечных разрезах корки имеют слоистое строматолитоподобное строение. Нижняя и центральная их части сложены сажистыми гидроксидами марганца, внешняя — охристыми гидроксидами железа. Поверхность корок обрастает зелеными нитчатыми водорослями [5].

Изучение вещественного состава железо-марганцевых образований представляет определенную трудность вследствие особенностей их химизма и строения (полиминеральность, высокая дисперсность, низкая структурная упорядоченность) и требует рационального сочетания различных физико-химических методов. К исследованию корок и конкреций из оз. Большое Миассово был применен комплекс методов (рентгеновская дифрактометрия + ИК-спектроскопия + рентгенофлюоресцентный анализ), успешно использованный для изучения ЖМК из северо-восточных мо-

рей России и детально описанный ранее [2]. С его помощью были выявлены особенности химического и минерального состава наиболее характерных морфологических типов железо-марганцевых образований из оз. Большое Миассово. В частности, было установлено, что марганцевые минералы в них представлены родохрозитом, а также различными гидроксидами, среди которых, в дополнение к ранее известному вернадиту [4, 5], впервые были диагностированы бёрнессит, бузерит, тодорокит (см. рисунок).



Дифрактограммы черного сажистого материала из внутренних зон строматолитоподобной корки, снятые в различных температурных режимах. Основные отражения:

Bir — бёрнессит, Bus I — бузерит I, Tod — тодорокит, Ver — вернадит, Qz — кварц

Более существенные различия фиксируются в химическом составе железо-марганцевых образований. Содержания макро- и микроэлементов варьируют в широких пределах не только в разных образцах, но и в различных частях одного и того же образца (см. таблицу). Однако в целом геохимическая специализация ЖМК отражает естественный геохимический фон, создаваемый на площади водосбора природными средами и объектами.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-45-2051.

Химический состав железо-марганцевых образований из пресноводных озер

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Макроэлементы, %										
Fe	5.17	2.10	2.35	8.90	8.86	6.28	9.89	2.53	18.10	8.49
Mn	12.67	19.14	25.00	17.27	10.82	9.07	11.18	1.00	15.70	7.66
Ti	2.51	4.67	3.47	1.08	1.02	1.38	0.55	—	—	—
Ca	1.20	0.05	1.10	2.25	1.80	2.01	0.26	—	—	—
Sr	112.4	133.7	350	420	280	380	570	<100	<100	<100
Ba	0.92	2.00	1.36	0.11	0.10	0.19	0.82	0.31	2.22	0.70
Микроэлементы, ppm										
Cu	31	26	36	18	24	—	497	1.21	14.7	8.20
Ni	<10	<10	<10	75	97	120	1680	—	—	—
Co	—	—	—	35	37	40	277	11.5	86.4	52.3
V	4478	10563	7789	39	39	120	420	—	—	—
Pb	—	—	—	65	76	39	47	—	—	—
Zn	41	30	61	495	49	120	342	30	284	140.3
Cr	<70	<70	<70	24	18	95	—	—	—	—
Mo	11	61	60	74	57	130	—	—	—	—
Cd	<1	<1	<1	1.9	2.5	2.9	—	0.62	10.50	3.03
Ga	<3	<3	4.2	—	—	—	—	0.11	2.00	0.66
As	<2	5.8	41	—	—	—	—	26	345	143.5
Sb	4.2	<1	9.2	—	—	—	—	0.46	6.65	1.84
Sn	314	636	402	—	—	—	—	—	—	—
La	<3	<3	<3	—	—	—	—	5.85	71.6	34.9
Ce	<3	<3	<3	—	—	—	—	24	271	144.1
Zr	<1	7.7	5.6	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. 1—3 Большое Миассово: 1—2 — внутренняя (1) и внешняя (2) части строматолитоподобной корки, нарастающей на обломок гранито-гнейса, 3 — лепешковидная конкреция; 4—7 Байкал: 4—6 — мелководные ЖМК (три образца), 7 — глубоководные (среднее) [1]; 8—10 Мичиган, интервалы содержаний по 11 образцам: 8 — минимальное, 9 — максимальное, 10 — среднее [9]. Прочерк — нет данных.

Литература

1. Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т., Авилова Е. В. О минеральном составе железо-марганцевых конкреций озера Байкал // Докл. АН, 2009. Т. 426. № 2 С. 207—211.
2. Григорьева Т. Н., Дубинина Г. А., Мороз Т. Н., Пальчик Н. А. Минеральный состав оксидов Mn, синтезированных при участии микроорганизмов // Тихоокеанская геология. 1998. Т. 17. № 4 С. 59—64.
3. Даувальтер В. А., Ильяшук Б. П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. № 6. С. 680—684.
4. Корнилов Ю. Б., Веретенникова Т. Ю. Марганцевые конкреции оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Минералогия Урала. Материалы III регионального совещания. Т. I. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 150—152.
5. Корнилов Ю. Б., Вализер П. М., Веретенникова Т. Ю. Генезис железо-марганцевых конкреций и железо-

марганцевых корок в пресноводном оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Материалы V Всерос. литологич. совещ. Т. I. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 344—347.

6. Экология озера Большое Миассово. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2000. 318 с.

7. Яковлева Л. В., Сергеева Л. В. Химический состав озерных отложений // Ландшафтный фактор в формировании гидрологии озер Южного Урала. Л.: Наука, 1978. С. 186—189.

8. Asikainen C. A., Werle S. F. Accretion of ferromanganese nodules that form pavement in Second Connecticut Lake, New Hampshire // PNAS. 2007. V. 104. № 45. P. 17579—17581.

9. Edgington D.N., Callender E. Minor element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodule // Earth and Planetary Science Letter. 1970. V. 8. P. 97—100.

10. Harris R., Troup A. Chemistry and origin of freshwater ferromanganese concretions // Limnology & Oceanography. 1970. V. 15. № 5. P. 702—712.

Специфика выделений самородных металлов в взрывных образованиях мантийного типа. Самородный вольфрам.

И. Г. Яценко¹, С. Н. Бекеша¹, Н. Т. Билык¹, Л. П. Дручок², А. В. Шваевский¹

¹Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина; Yatsenko1941@list.ru

²ИГГГИ НАН Украины, Львов, Украина; igggk@ah.ipm.ua

Находки самородных металлов в природе традиционно считались исключительно редкими. В последнее время ситуация изменилась в связи с многочисленными находками самородных металлов их сплавов (интерметаллических соединений), а так же других бескислородных соединений в различных типах образований флюидизатно-взрывного типа [2—6]. Наиболее изученными образованиями подобного рода являются кимберлит-лампроитовые взрывные структуры.

Нами были отмечены многочисленные находки самородных металлов при изучении отложений и пород алмазоносных и потенциально алмазоносных структур и площадей — восточный борт Белокоровичской структуры, Шепетовский участок (с. Путринцы), Кировоградско-Смелянское поле (Кировоградский блок Украинского щита), отложения нижней юры р-на р. Н. Куанак (Якутия) и др. Самородные металлы были выявлены в кимберлитах трубки «Карпинская-1» (Архангельская алмазоносная провинция), в породах взрывно-осадочных фаций трубки «Мрия» (Приазовский блок Украинского щита).

Самородные металлы в большинстве случаев встречаются в ассоциации с группой высоко-параметрических минералов мантийного происхождения: высоко-барические минералы — алмаз, коэсит, дисстен (*UHP minerals*); бескислородные соединения — силициды (ферросилиций, цангбеит (TiFeSi_2)), карбиды (муассанит, когенит); сферулы и шлакоподобные частицы, состоящие из стекла с высоким содер-

жанием титана, марганца, железа либо кальция. Следует отметить, что в отличие от основной массы минералов диагностика самородных металлов в пробах сопряжена с определенными трудностями. Как правило, они образуют невыраженные агрегаты с землистой текстурой и имеют неопределенную окраску серых оттенков. Иногда форма минеральных выделений близка к форме металлической стружки либо проволоки, что делает их схожими с частицами техногенного происхождения.

Авторами было проведено предварительное изучение частиц самородных металлов из осадочно-взрывных отложений верхних частей трубки «Мрия», вскрытых шурфом (гл. до 20 м, пр. 189 А-1, пр. 189 А-2); отложений взрывных структур Кировоградско-Смелянского поля (скв. 4056/83). Полуколичественный анализ состава металлов определялся при помощи лазерного микроспектрального анализа на приборе LMA-10. Инструментальное исследование было проведено в ИГМР им. Семененко НАН Украины на растровом электронном микроскопе JSM-6700F, оснащенный энергодисперсионной системой для микроанализа JED-2300 («JEOL», Япония). Сферулы содержащие хондрулы самородного железа были изучены на микроанализаторе геологического факультета Гейдельбергского университета (ФРГ).

Самородное железо. Является наиболее распространенным самородным металлом, встречается непосредственно в породах взрывных структур, в осадочных отложениях в качестве пирогенной при-

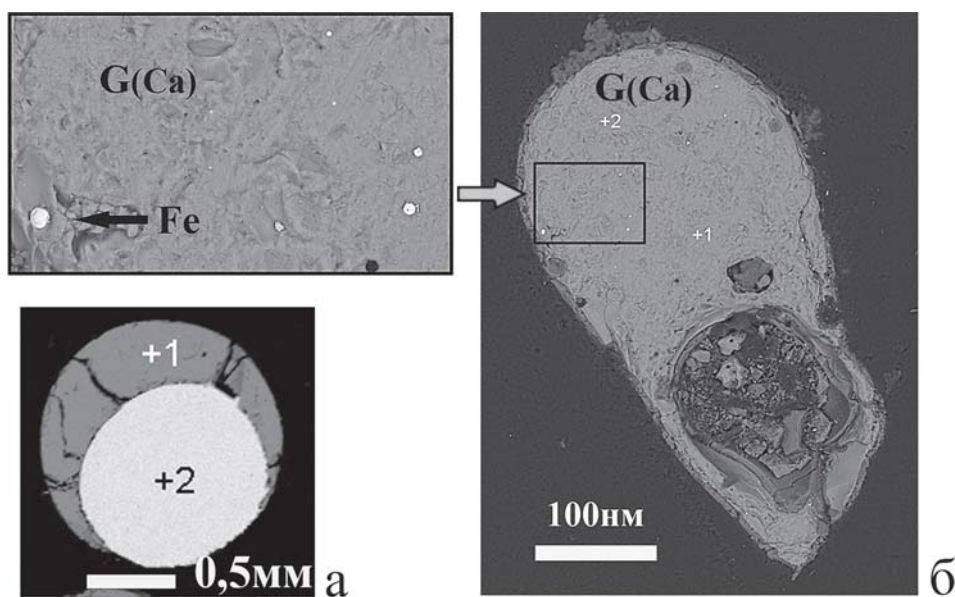


Рис. 1. Самородное железо: а) ядро из самородного железа в оболочке из титан-марганец-силикатного стекла (нижняя юра, р-н р. Н. Куанак, Якутия); б) эмульсионная вкрапленность железа в сферулах из высоко-кальциевого стекла (неоген-четвертичные отложения, Гайворонский р-н, Кировоградский блок Украинского щита)

меси. Образует самостоятельные сферические агрегаты (сферулы), либо встречается в виде сферических включений в метало-силикатных сферулах (рис. 1). В составе железа содержатся примеси титана и марганца (до 1 %), никеля (до 3 %), меди (до 2 %). Распространенность железных сферул по отношению к другим самородным металлам вероятнее всего сильно завышена, по причине простоты выделения магнитной фракции, и простоты визуальной диагностики.

Самородная медь. Зерна металла, отвечающие по составу сплаву **Cu-Zn** (самородная латунь) встречены в виде зерен специфической формы в эксплозивных отложениях Кировоградско-Смелянского поля. Здесь зерна металла представлены пластинками изогнутой формы с пилообразными краями, напоминающие стружку. С поверхности часто покрыты налетом светлого вещества, возможно карбонатом (рис. 2, а). Совершенно иную морфологию имеют частицы самородной меди с примесью цинка (трубка «Мрия»), которые образуют необычные столбчатые, прутовидные агрегаты, иногда в форме изогнутых проволочек.

Самородный свинец. Свинец в чистом виде и в различных по составу сплавах с другими металлами (Cu, Cu-Sn, Sn-Zn) выявлен в эксплозивно-осадочных отложениях трубки «Мрия». Характерно, что в чистом виде свинец имеет тенденцию образовывать сферические агрегаты (сферулы), либо близкие к сферическим оплавленные неправильные формы (рис. 2, в, г, д). При наличии в составе других металлов образует смятые неправильные частицы (рис. 2, е). Микронзондовый анализ двух образцов показал следующие результаты (в вес. %): Pb — 74.865; Sn — 0.165; Ag — 0.812; As — 24.321 и Pb — 9.458; Sn — 72.452; Ag — 0.03; As — 4.017.

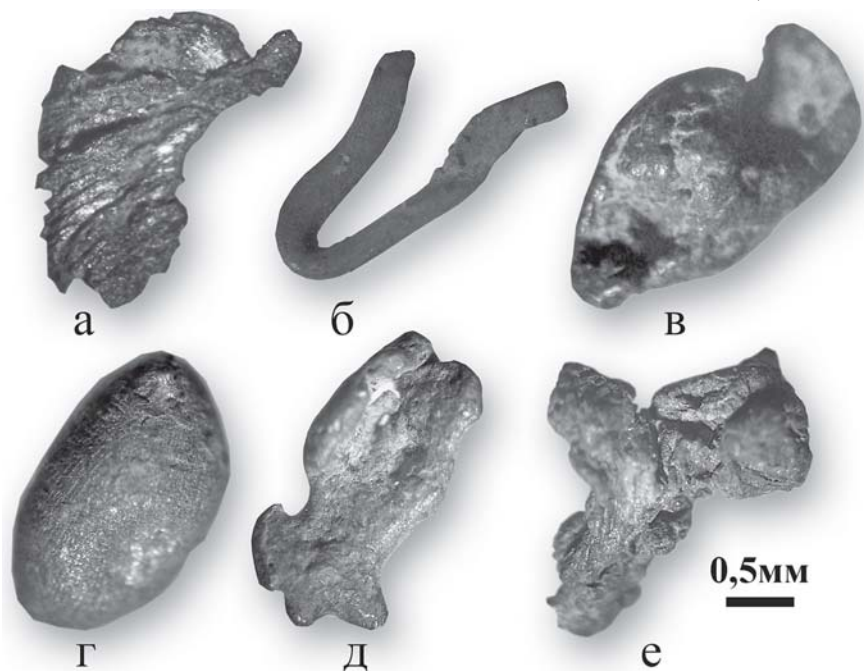


Рис. 2. Зерна самородных металлов (а — Кировоградско-Смелянское поле, Кировоградский блок Украинского щита; б—е — лампроитовая трубка «Мрия», Приазовский блок Украинского щита): а) чешуйчатый агрегат системы Cu-Zn; б) медь с примесью цинка, образования проволочного типа; в—д) оплавленные зерна преимущественно свинцового состава; е) смятые частицы состава Pb-St-Zn

Весьма любопытные результаты были получены при исследовании свинцовых частиц на микроанализаторе. Выявилось, что эти образования представляют гетерофазное вещество, представленное угловатыми частицами металла, погруженными в матрикс из кремниевого стекла (рис. 3). В двух из трех проанализированных образцов содержится чистый свинец (в пределах чувствительности прибора),

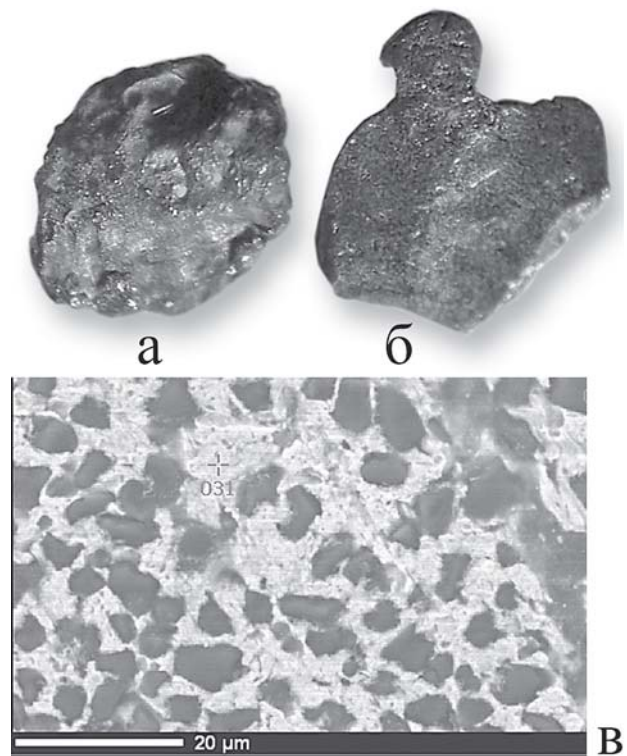


Рис. 3. Свинцово-силикатный симплектит (трубка «Мрия»): а) агрегат сферической формы ; б) пластинчатая частица; в) BSE изображение

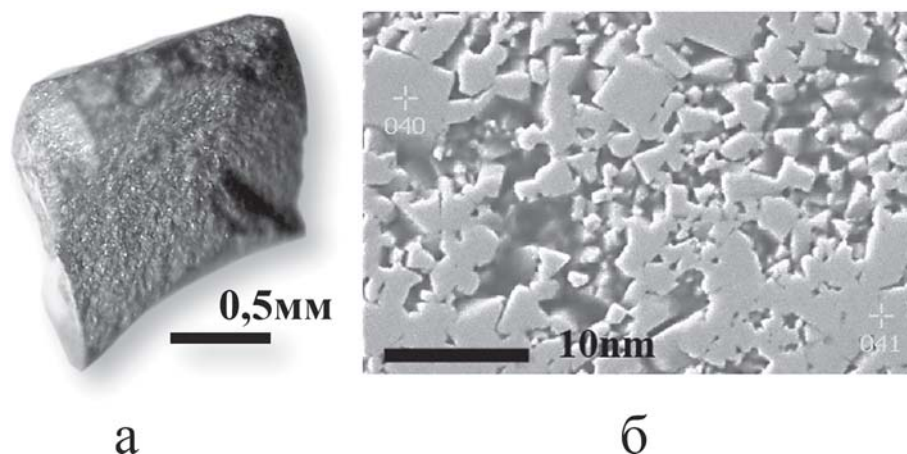


Рис. 4. Самородный вольфрам (трубка «Мрия»): а) зерно угловатой формы; б) BSE изображение

в одном отмечена примесь сурьмы в пределах 4—12 %. Вызывает интерес угловатая форма частиц, как правило, в explosивных стекловатых частицах, образованных в результате быстрого застывания расплава металлические и сульфидные включения имеют сферическую либо эллипсоидную форму.

Самородный цинк. Зерна цинка столбчатой формы были установлены во флюидизатно-эксплозивных отложениях в р-не с. Путринцы в ассоциации с группой глубинных минералов: муассанитом, корундом, перовскитом, дистеном, хромистой шпинелью, обломками ультраосновных пород гранат-флогопитового состава, сферулами из высоко-кальциевого стекла.

Самородный вольфрам. Угловатые зерна вольфрамового состава были установлены в породах лампроитовой трубки «Мрия» (рис. 4). На BSE-изображении видно, что вещество имеет пористую микрокристаллическую структуру, сложенную кубическими кристаллами размером 1—7 нм (рис. 4, б). Из известных литературных источников описан один случай обнаружения карбида вольфрама (кусонгит) в породах офиолитовой ассоциации (*Luobusha*) на Тибетском плато [6]. В нашем случае анализ показал 100 % вольфрама и возможно мы имеем дело именно с этим минералом, необходимы дополнительные исследования. Совместно с кусонгитом исследователи установили: алмаз, коэсит, серию самородных металлов (Si, Fe, Zn, Pb, Al, Cr, Ni, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, W, Cu Ti), самородных сплавов (Fe-Si, Fe-Ti-Si, Ni-Fe-Cr, Ni-C, Fe-C, Cr-C, Ti-C, W-C, SiC, Fe-Co, Al-Fe-La, W-C, Fe-Mn, Au-Ag, Ag-Sn Ti-W, Cu-Zn, Si-Ca, Ti-N, Fe-Si Si-Ca-Cu, Ni-Fe-Ir, Rt-Fe, Pt-Fe-Pd, Fe-Ru).

Формирование металлических частиц в условиях флюидизатно-эксплозивного процесса проходит в флюидно-газовой среде с высокими градиентами падения температуры в результате резкого адиабатического расширения.

Силикатный расплав в таких условиях застывает как аморфное вещество, образуя сферулы. Подобная ситуация наблюдается и с металлическими частицами — они имеют тенденцию образовывать сферические агрегаты, а также специфические экзотические формы провололочные, зазубренные пластинки (явнокристаллических агрегатов не встречено за исключением вольфрама). Последние могут быть образованы не только медными сплавами, но и самородным железом [6], электронно-микроскопические исследования подобных частиц выявили тонкочешуйчатое строение. Специфические формы могут быть связаны с экстремальными параметрами процесса транспорта вещества из мантии.

Литература

1. Грачев А. Ф., Корчагин В. А., Цельмович В. А., Космическое вещество на границе мела и палеогена (Гамс, Восточные Альпы) // *Физика Земли*. 2008. № 7. С. 42—57.
2. Маршинцев В. К. Природа сфероидных образований в кимберлитах. Следы космических воздействий на Землю. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1990. С. 45—57.
3. Панова Е. Г., Казак А. П., Енгальчев С. Ю., Сапега В. Ф. Минеральные индикаторы эндогенной активности в осадочном чехле северо-запада Русской платформы. Материалы Российского совещания с международным участием. (Сыктывкар 14—17 марта, 2011). Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 242—244.
4. Сандимирова Е. И., Главатских С. Ф., Рычагов С. Н. Магнитные сферулы из вулканогенных пород Курильских островов и южной Камчатки // *Вестник КРАУНЦ наук о Земле*. 2003. № 1. С. 135—139.
5. Шафрановский Г. И., Зинченко В. Н. Сфероиды из пород кимберлитовой трубки Катока (СВ Ангола) // *Международная научная конференция, Федоровская сессия 2010*. СПб., 2010. С. 63—66.
6. Qingsong Fang,*, Wenji Bai, Jingsui Yang, Xiangzhen Xu, Guowu Li, Nicheng Shi, Ming Xiong and He Rong, Qusongite (WC): A new mineral // *American Mineralogist* February-March. V. 94. № 2—3. P. 387—390.

Авторский указатель

Азнаурова Г. Я.	12	Дудкин Б. Н.	113, 267
Азовскова О. Б.	216	Дудченко Н. А.	23
Аксенов С. М.	74	Евченко В. С.	240
Ананьев С. А.	76	Жданова Л. Р.	243
Антонова Т. А.	84	Жданова О. Б.	290
Антошкина А. И.	78	Зинчук Н. Н.	116, 245
Анфимов А. Л.	191	Зозуля Д. Р.	278
Астахова И. С.	219	Зубавичус Я. В.	309
Асхабов А. М.	6	Иваницкий В. П.	23
Атучин В. В.	80, 81, 198, 329	Иванов О. К.	28
Бабаев А. Б.	10, 12	Иванов П. В.	151
Бакакин В. В.	82, 180, 221	Иванова Л. А.	41
Бардухинов Л. Д.	84, 138	Игнатьев В. Д.	31
Баянова Т. Б.	278	Иевлев А. А.	248
Бейсеев А. О.	14, 224	Илясов В. С.	233
Бейсеев О. Б.	14, 224	Иоспа А. В.	240
Бекеша С. Н.	212, 355	Исаенко С. И.	72, 292, 324
Белова О. С.	297	Исаков С. И.	159
Белозёрова О. Ю.	284	Кадебская О. И.	346
Бельский В. М.	98	Калинина Т. А.	250, 346
Билык Н. Т.	212, 355	Камашев Д. В.	252
Богданова Л. А.	111, 284	Каменева М. Ю.	172
Богдасаров А. А.	87, 89	Капитанова В. А.	331
Богуш И. А.	94	Кафтанатий А. Б.	94
Богуш И. Н.	91	Квасница В. Н.	254
Борисов С. В.	19, 21	Кидяров Б. И.	119
Брик А. Б.	23	Клюкин Ю. И.	121
Брянчанинова Н. И.	281	Ковальчук М. С.	123, 257
Букина Т. Ф.	233, 235	Ковальчук Н. С.	127
Бурдельная Н. С.	96	Ковальчук О. Е.	91
Бурцев А. А.	94	Козеева Л. П.	172
Бушнев Д. А.	96	Козлов А. В.	167, 274
Варичев А. С.	212	Козырева И. В.	209, 331
Варламов Д. А.	334	Колониченко Е. В.	341
Васильев Е. А.	167, 274	Коноваленко С. И.	76
Владыкин Н. В.	97	Корнилов Ю. Б.	353
Возняк Д. К.	98	Коробов А. Д.	235
Войтеховский Ю. Л.	25	Королёв Э. А.	134, 260
Гаврилова Т. А.	198, 329	Костов Р. И.	262
Галеев А. А.	134, 260	Котов А. А.	264
Гараев Д. Г.	272	Котова О. Б.	129
Герасимов Н. Н.	101	Краснов А. Г.	113
Герк С. А.	103	Кривовичев С. В.	33, 205
Главатских С. П.	134, 191, 216	Кривоногова П. Л.	290
Глухов Ю. В.	237	Кривошапкин П. В.	267
Голованова О. А.	103, 106	Кривошапкина Е. Ф.	267, 309
Головатая О. С.	148	Кривошеин А. А.	101
Голубев Е. А.	26, 182	Кряжев А. А.	268
Горбунов М. В.	108	Кузнецов С. К.	131, 237
Григорьева Т. Н.	164, 353	Курылева К. С.	270
Губин С. А.	151	Кусаинов С. А.	14
Данилова Ю. В.	109	Лавров А. Н.	172
Деменев А. Д.	151	Леонова Л. В.	134, 260
Демина О. И.	111	Липко С. В.	67
Демина Т. В.	111	Лисковая Л. В.	138
Дёмина Т. В.	284	Лихачева А. Ю.	180
Деревская Е. И.	123	Лопатин О. Н.	272
Деркачев А. Н.	164	Лоухина И. В.	113
Диваев Ф. К.	72	Лыкова И. С.	140
Дорохова Г. И.	240	Лысюк А. Ю.	142
Дручок Л. П.	355	Лысюк Г. Н.	36

Лютоев В. П.	131, 145, 148, 274	Середа Е. В.	53, 56, 59
Лялина Л. М.	278	Середа Е. Е.	53, 56, 59
Магарилл С. А.	19, 21	Серёткин Ю. В.	82, 180
Магидов С. Х.	39	Силаев В. И.	182, 254
Майдль Т. А.	161	Симакова Ю. С.	161, 182, 316
Майорова Т. П.	50, 270	Симонова Ж. Г.	290
Макеев А. Б.	281	Скворцова В. Л.	167
Максимович Н. Г.	151	Сметанников А. Ф.	319
Мальков Б. А.	153	Смирнова Н. Л.	62
Мамонтова С. Г.	111, 284	Смолева И. В.	96, 254
Мартиросян О. В.	287	Смоленцев А. И.	172
Мартусевич А. К.	157, 290	Сокерина Н. В.	131, 188, 324
Марчук М. В.	41	Солодянкина А. А.	106
Мацапулин В. У.	159	Сорока Е. И.	191
Медведев В. Я.	41	Специус З. В.	91
Мингалева А. Н.	72, 292	Спиридонова Д. В.	205
Митюшева Т. П.	161, 316	Степанов И. С.	327
Михайлов М. А.	111, 284	Степенщиков Д. Г.	64
Мороз Т. Н.	164, 353	Сухарев А. Е.	264, 274
Муртазаев А. К.	12	Тазиев Р. М.	193, 196
Назарова Л. Ю.	294	Таусон В. Л.	67
Некрасова А. А.	216	Тиньков В. А.	123
Никандров А. С.	353	Ткачев Ю. А.	69
Никандров С. Н.	353	Троицкая И. Б.	198, 329
Никандрова Н. К.	164	Тулышева Е. В.	159
Николаев А. Г.	272	Удортатина О. В.	331, 334
Никулова Н. Ю.	209	Уляшев В. В.	309
Нюсупова Г. Н.	14	Устюгова К. С.	50
Ожогин Д. О.	43	Файзиев А. Р.	200
Ожогина Е. Г.	43	Филиппов В. Н.	219, 331
Оймахмадов И. С.	200	Фозилов М. М.	200
Онищенко С. А.	297, 302	Хазов А. Ф.	182
Орлова Н. И.	43	Хайбуллин Р. И.	272
Остапенко С. С.	98	Харитонов В. Н.	337
Павлишин В. И.	305	Хасанов Т.	203, 339
Павлова А. А.	334	Хачатуров В. Р.	341
Павлюк А. В.	307	Хмурчик В. Т.	151
Пальчик Н. А.	164, 353	Цельмович В. А.	343
Пахинов В. С.	267	Чайковский И. И.	346
Пеков И. В.	140	Червонная Н. А.	140
Первухина Н. В.	19, 21	Чернятьева А. П.	205
Петелько М. Н.	240	Чиканова Е. С.	106
Петраков А. П.	309	Чуканов Н. В.	74, 140
Петровский В. А.	167, 182, 264, 274	Шабловский Я. О.	207
Пискунова Н. Н.	170, 188	Шагинян В. Р.	175
Подберезская Н. В.	172	Шайбеков Р. И.	349
Польшин Э. В.	23	Шалкина М. В.	91
Попов К. Г.	175	Шанина С. Н.	72, 131, 319, 324
Пунегов В. И.	45, 310	Шваевский А. В.	355
Ракин В. И.	47	Швецова И. В.	209, 331
Расцветаева Р. К.	74	Шевчук С. С.	219, 351
Ращенко С. В.	180	Шинкарева С. Н.	67
Редько Я. В.	23	Шумилова Т. Г.	109
Рождествина В. И.	312	Шумилова Т. Г.	72, 127, 292
Руденко К. В.	123	Щегольков Ю. В.	216
Рябинкина Н. Н.	78, 316	Щербакоева Е. П.	353
Рябков Ю. И.	294	Юсупов А. Р.	159
Рязанов М. А.	178	Юшкин Н. П.	8
Сапожников А. Н.	67	Яночкина З. А.	233, 235
Светов С. А.	50	Япаскурт В. О.	140
Светова Е. Н.	131	Яценко Г. М.	212
Седаева К. М.	50	Яценко И. Г.	212, 355
Секушин Н. А.	294		

Содержание

Кристаллическое и твердое некристаллическое состояния минерального вещества. Современное состояние и актуальные проблемы минералогической кристаллографии

Эволюция и конкуренция идей в теории роста кристаллов в XX веке. <i>А. М. Асхабов</i>	6
Минералогическая кристаллография: современный облик, новые тенденции и перспективы. <i>Н. П. Юшкин</i>	8
Компьютерное моделирование фазовых переходов в трехвершинной двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке. <i>А. Б. Бабаев</i>	10
Гистограммный анализ данных для трехмерной разбавленной ферромагнитной модели Поттса. <i>А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев, Г. Я. Азнаурова</i>	12
Развитие минералогической кристаллографии, кристаллотехнологии, геммологии, усиление интеграции и академической мобильности образовательных процессов преподавания естественных наук и повышение качества подготовки инженерных кадров для отраслей минерально-сырьевого комплекса путем открытия новой специальности «геология и геммология» в ведущем многопрофильном университете Казахстана — КазНУ имени Аль-Фараби. <i>А. О. Бейсеев, О. Б. Бейсеев, Г. Н. Нюсупова, С. А. Кусаинов</i>	14
Кристаллографический анализ атомных структур и механизм кристаллизации. <i>С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина</i>	19
О совпадении атомных подъячеек в кубических и ромбоэдрических структурах. <i>С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина</i>	21
Об устойчивости во времени состояния железа в биоадаптированных магнитоупорядоченных наночастицах оксидов железа. <i>А. Б. Брик, В. П. Иваницкий, Н. А. Дудченко, Э. В. Польшин, Я. В. Редько</i>	23
Комбинаторная кристалломорфология — раздел математической кристаллографии. <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	25
Надструктурная упорядоченность твердого некристаллического минерального вещества. <i>Е. А. Голубев</i>	26
Влияние кристаллической структуры на облик и габитус кристаллов. <i>О. К. Иванов</i>	28
Новая система атомных и ионных радиусов. <i>В. Д. Игнатьев</i>	31
Количественная оценка сложности кристаллических структур: общие принципы и применение. <i>С. В. Кривовичев</i>	33
Кристаллические и рентгеноаморфные фазы океанических железомарганцевых конкреций. <i>Г. Н. Лысюк</i>	36
Природные кремнийсодержащие наноструктуры в геологии. <i>С. Х. Магидов</i>	39
Углеродистое вещество в системе С-О-Н. <i>М. В. Марчук, Л. А. Иванова, В. Я. Медведев</i>	41
Самородное золото в рудах Приамурья. <i>Д. О. Ожогин, Е. Г. Ожогина, Н. И. Орлова</i>	43
Пористые кристаллы: технология, структура, диагностика. <i>В. И. Пунегов</i>	45
Форма кристалла. Кристаллофизика криволинейных неравновесных поверхностей. <i>В. И. Ракин</i>	47
Типоморфизм пирита и марказита и его значение в решении вопросов истории геологического развития горного Крыма. <i>К. М. Седаева, С. А. Светов, Т. П. Майорова, К. С. Устюгова</i>	50
Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 1). <i>Е. В. Середа, Е. Е. Середа</i>	53
Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 2). <i>Е. В. Середа, Е. Е. Середа</i>	56
Онтогенез форм геологических тел в ряду зерно > кристалл (часть 3). <i>Е. В. Середа, Е. Е. Середа</i>	59
О законе упорядоченного изоморфизма. <i>Н. Л. Смирнова</i>	62
Различные представления реальных форм кристаллов. <i>Д. Г. Степенищikov</i>	64
Минеральные квазикристаллы: почему они существуют и могут ли они быть геохимическими индикаторами. <i>В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, С. Н. Шинкарева, С. В. Липко</i>	67
Статистика право- и левовращающего кварца. <i>Ю. А. Ткачев</i>	69
Углеродные фазы в алмазонасных карбонатитах Чагатайского комплекса (Узбекистан). <i>Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко, А. Н. Мингалев, Ф. К. Диваев, С. Н. Шанина</i>	72

Кристалломорфология, кристаллогенезис, взаимосвязь конституции и свойств кристаллов, кристаллография органических минералов и биоминераллоиды, кристаллы и медицина

Особенности кристаллической структуры христофешферита-(Се) — нового минерала из группы чевкинита. <i>С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов</i>	74
Кристалломорфологические и анатомические особенности ювелирной шпинели месторождения Горон (Юго-Западный Памир, Таджикистан). <i>С. А. Ананьев, С. И. Коноваленко</i>	76
Сидеритовые бактериолиты в нижнекаменноугольных отложениях на Приполярном Урале. <i>А. И. Антошкина, Н. Н. Рябинкина</i>	78
Ионность связей W-O в кристаллах семейства вольфрамитов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. <i>В. В. Атучин</i>	80
Взаимосвязь структурных и электронных параметров безводных кристаллов боратов. <i>В. В. Атучин</i>	81
Особенности строения халькогенидов золота(I), меди(I) и серебра(I) с линейными группами X—(Au, Cu, Ag)—X. Аспекты изоструктурности и морфотропии. <i>В. В. Бакакин, Ю. В. Серёткин</i>	82
Оптико-спектроскопические характеристики алмазов II и IV разновидности. <i>Л. Д. Бардухинов, Т. А. Антонова</i>	84
Растворимость минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами. <i>А. А. Богдасаров</i>	87

Определение растворимости минералов методом электролиза. <i>А. А. Богдасаров</i>	89
Особенности алмазов экологического генезиса Сибирской платформы и температурно-временные условия их образования. <i>И. Н. Богуш, З. В. Спецус, О. Е. Ковальчук, М. В. Шалкина</i>	91
Морфологическая эволюция кристаллов пирита в ходе колчеданного рудогенеза. <i>А. А. Бурцев, И. А. Богуш, А. Б. Кафтанатий</i>	94
Изотопный состав органического вещества горючих сланцев до и после гидротермального эксперимента. <i>Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, И. В. Смолева</i>	96
Новый тип структурного распада кристаллической решетки минералов (аморфизация) агапитовых щелочных гранитов и пегматитов Хан Богдо. <i>Н. В. Владыкин</i>	97
Условия формирования включений расплава с промежуточной фазой в кварце некоторых месторождений на территории Украинского щита. <i>Д. К. Возняк, В. М. Бельский, С. С. Остапенко</i>	98
Перспективы развития кварцевой промышленности в Коми Республике (Приполярный Урал) на примере центральной части месторождения «Желанное». <i>Н. Н. Герасимов, А. А. Кривошеин</i>	101
Механизм развития коксартроза на макро-, микро- и молекулярных уровнях костных тканей человека. <i>С. А. Герк, О. А. Голованова</i>	103
Процессы кристаллизации в модельных растворах биологических жидкостях человека. <i>О. А. Голованова, Е. С. Чиканова, А. А. Солодянкина</i>	106
Условия образования глинистых пород месторождения Ичетью по результатам химического исследования. <i>М. В. Горбунов</i>	108
Нанокристаллический графит в метасоматитах Тункинского разлома. <i>Ю. В. Данилова, Т. Г. Шумилова</i>	109
Структурные преобразования при твердофазном получении нестехиометричного бериллиевого индиалита из смеси MgO , BeO , Al_2O_3 и природного кварца. <i>О. И. Демина, М. А. Михайлов, С. Г. Мамонтова, Т. В. Демина, Л. А. Богданова</i>	111
Синтез и свойства слоистого метасиликата магния. <i>Б. Н. Дудкин, И. В. Лоухина, А. Г. Краснов</i>	113
Кристалломорфология кальцита в кимберлитовых породах. <i>Н. Н. Зинчук</i>	116
Закономерности кристаллогенезиса и роста кристаллов из растворов электролитов. <i>Б. И. Кидяров</i>	119
Состав и свойства минералообразующей среды минералов гидротермальных систем. <i>Ю. И. Клюкин</i>	121
Морфология, анатомия и химический состав самородка меди из вендских вулканитов Волюно-Подольской минералогической провинции. <i>М. С. Ковальчук, Е. И. Деревская, В. А. Тиньков, К. В. Руденко</i>	123
Геохимические особенности карбонатитов Косьюского массива (Средний Тиман). <i>Н. С. Ковальчук, Т. Г. Шумилова</i>	127
Поверхностные кристаллохимические и кристаллофизические процессы в тонкодисперсных минеральных системах. <i>О. Б. Котова</i>	129
Поведение элементов-примесей и газовой-жидких включений в процессах кристаллизации, перекристаллизации и при развитии хрупких и пластических деформаций. <i>С. К. Кузнецов, В. П. Лютое, С. Н. Шанина, Н. В. Сокина, Е. Н. Светова</i>	131
Кристалломорфологические особенности некоторых биоминералов. <i>Л. В. Леонова, С. П. Главатских, Э. А. Королёв, А. А. Галеев</i>	134
Изучение рентгеноаморфного серпентина основной массы кимберлитов Якутии. <i>Л. В. Лисковая, Л. Д. Бардухинов</i>	138
Гидратация фосфатосиликатов семейства ломоносовита: кинетика и механизм. <i>И. С. Лыкова, Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Н. А. Червонная, В. О. Янакурт</i>	140
Некристаллические и кристаллические вещества электроатмогенных образований. <i>А. Ю. Лысюк</i>	142
Спектроскопия примесных ионов железа в решетке пренита. <i>В. П. Лютое</i>	145
Фотогенерация парамагнитных центров в ультрадисперсном оксиде магния. <i>В. П. Лютое, О. С. Головатая</i>	148
Техногенное минералообразование в теле плотины под влиянием микробиологических процессов. <i>Н. Г. Максимович, С. А. Губин, В. Т. Хмурчик, А. Д. Деменев, П. В. Иванов</i>	151
Этапы и пути мантийного алмазообразования в истории земли. <i>Б. А. Мальков</i>	153
Некоторые закономерности гомеостазирования процессов кристаллизации и структуризации в биологических системах. <i>А. К. Мартусевич</i>	157
Кристалломорфология кальцита в геологических процессах Восточного Кавказа. <i>В. У. Мацапулин, Е. В. Тулышева, С. И. Исаков, А. Р. Юсупов</i>	159
Биоминералообразование на источниках подземных вод (на примере источников в районе Няйтшорского месторождения горючих сланцев, с. Иб). <i>Т. П. Митюшева, Ю. С. Симакова, Т. А. Майдль</i>	161
Взаимосвязь конституции и свойств минералов группы смектита. <i>Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, Т. Н. Григорьева, Н. К. Никандрова, А. Н. Деркачев</i>	164
Внутреннее строение природных поликристаллов алмаза. <i>В. А. Петровский, Е. А. Васильев, В. Л. Скворцова, А. В. Козлов</i>	167
Изучение морфологических особенностей избирательного растворения алмаза с помощью атомно-силовой микроскопии. <i>Н. Н. Пискунова</i>	170
Структурное упорядочение в насыщенных кислородом кристаллах $YBaCo_4O_{7+\delta}$ ($\delta = 1.4$) структурного типа сведенборгита. <i>Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров</i>	172
Гербертсмитит и сильно коррелированная спиновая Ферми жидкость. <i>К. Г. Попов, В. Р. Шагинян</i>	175
Состояние адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля. <i>М. А. Рязанов</i>	178

Структурная эволюция цеолитов стильбита и стеллерита при высоком давлении. <i>Ю. В. Сереткин, В. В. Бакакин, А. Ю. Лихачева, С. В. Ращенко</i>	180
Сравнительное исследование графита, антраколита и шунгита в связи с оценкой характера и пределов трансформации конденсированных углеродистых веществ в геологических условиях. <i>В. И. Силаев, Е. А. Голубев, Ю. С. Симак, В. А. Петровский, А. Ф. Хазов</i>	182
Условия роста кристаллов горного хрусталя на золоторудном проявлении Синильга. <i>Н. В. Сокерина, Н. Н. Пискунова</i>	188
Апатит в раковинах девонских фораминифер из рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал). <i>Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов, С. П. Главатских</i>	191
Поверхностные акустические волны в кристаллах альфа-кварца и ниобата лития для биосенсорных приложений в медицине. <i>Р. М. Тазиев</i>	193
Квазипродольные акустические волны в ниобате лития для сенсорных приложений. <i>Р. М. Тазиев</i>	196
Спектральные характеристики кристаллов $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{La, Pr, Nd}$). <i>И. Б. Троицкая, Т. А. Гаврилова, В. В. Атучин</i>	198
Морфология кристаллов аметиста месторождений Таджикистана. <i>А. Р. Файзиев, И. С. Оймахмадов, М. М. Фозилов</i> ..	200
Кристаллизация окисной пленки никеля. <i>Т. Хасанов</i>	203
Кристаллохимия нового медного диортофосфата рубидия $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. <i>А. П. Чернятьева, Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев</i>	205
Особенности проявления гексагональной симметрии в пространственных структурах минералов. <i>Я. О. Шабловский</i> ...	207
Особенности фракционирования лантаноидов в монацитах как индикатор процессов минералообразования. <i>И. В. Швецова, И. В. Козырева, Н. Ю. Никулова</i>	209
Формы быстрого роста кристаллов окислов титана, марганца и железа в стеклянных сферах из взрывчатых образований мантийного типа. <i>И. Г. Яценко, С. Н. Бекеша, Н. Т. Билык, А. С. Варичев, Г. М. Яценко</i>	212

Кристаллы и некристаллические вещества в экономике и материальной культуре, кристаллографическое материаловедение, месторождение кристаллосырья, их изучение и освоение, кристаллотехнология, кристаллосинтез, современная индустрия кристаллов

Пирит из ореолов активизации крупных разломных структур: некоторые типоморфные особенности и связь с углеродистым метасоматозом. <i>О. Б. Азовскова, Ю. В. Щегольков, С. П. Главатских, А. А. Некрасова</i>	216
Сульфосоли висмутин-айкинитового ряда Харбейского месторождения (Полярный Урал). <i>И. С. Астахова, С. С. Шевчук, В. Н. Филиппов</i>	219
«Поэтическая» кристаллография. <i>В. В. Бакакин</i>	221
Медицинские аспекты кристаллов, кристаллических и некристаллических минеральных веществ, их ресурсы и перспективы развития фарминдустрии на минеральной основе в Казахстане. <i>О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев</i>	224
Органические минералы и биоминералы позднечуковских горючих сланцев. <i>Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина, В. С. Илясов</i>	233
Юрские горючие сланцы Волжского бассейна — месторождения органического вещества — и проблемы их освоения. <i>Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина, А. Д. Коробов</i>	235
Особенности рентгенолюминесценции жильного кварца. <i>Ю. В. Глухов, С. К. Кузнецов</i>	237
«Лопарский крест» — новый плоский двойник ставролита. Комплексное исследование пойкилокристаллов ставролита месторождения Семиостровье, Зап. Кейвы. <i>Г. И. Дорохова, В. С. Евченко, А. В. Иоспа, М. Н. Петелько</i>	240
Коллекция синтетических минералов геологического музея имени А. А. Чернова. <i>Л. Р. Жданова</i>	243
Структурно-морфологические особенности смешанослойных образований в древних корах выветривания различного состава. <i>Н. Н. Зинчук</i>	245
История соледобычи на Европейском Северо-Востоке России с древних времен до вхождения в состав централизованного русского государства (XV в.). <i>А. А. Иевлев</i>	248
Минералогия гипергенеза сульфатонесущих пород Чусовской стрелки. <i>Т. А. Калинина</i>	250
Влияние формы подложки для осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловых матриц. <i>Д. В. Камашев</i>	252
Об изотопном составе углерода, форме и окраске микроалмазов из Самотканской неогеновой россыпи (Украинский щит). <i>В. Н. Квасница, И. В. Смолева, В. И. Силаев</i>	254
Анатомия и онтогенез конкреций пирита из юрских отложений западной части Прикаспийской впадины. <i>М. С. Ковальчук</i>	257
Карбонатная минерализация в отложениях казанского яруса Кукарского поднятия как признак проявления гидротермальной палеосистемы Вятского мегабассейна. <i>Э. А. Королев, Л. В. Леонова, А. А. Галеев</i>	260
Медицинская минералогия: опыт минералого-геомоллюсической классификации. <i>Р. И. Костов</i>	262
Введение в «новейшую» геологию россыпей. <i>А. А. Котов, В. А. Петровский, А. Е. Сухарев</i>	264
Использование природного сырья для получения пористой керамики. <i>Е. Ф. Кривошапкин, П. В. Кривошапкин, Б. Н. Дудкин, В. С. Пахинов</i>	267
Рефлектометрические исследования поверхности монокристаллического кремния и напыленной на неё угольной плёнки. <i>А. А. Кряжев</i>	268

Морфология россыпного золота Пуйвинской площади Приполярного Урала. <i>К. С. Курyleва, Т. П. Майорова</i>	270
Кристаллотехнология ионно-лучевого воздействия на минералы и их синтетические аналоги. <i>О. Н. Лопатин, А. Г. Николаев, Р. И. Хайбуллин, Д. Г. Гараев</i>	272
Некоторые особенности агрегации азота в алмазах Якутии (Эбеляхские россыпи и трубка Удачная). <i>В. П. Лютоев, Е. А. Васильев, В. А. Петровский, А. В. Козлов, А. Е. Сухарев</i>	274
Гидротермальный циркон из неоархейских нефелиновых сиенитов и щелочногранитных пегматитов Кейвского террейна (Кольский регион). <i>Л. М. Лялина, Д. Р. Зозуля, Т. Б. Баянова</i>	278
Минеральный состав базальтов Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман). <i>А. Б. Макеев, Н. И. Брянчанинова</i>	281
О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе. <i>С. Г. Мамонтова, М. А. Михайлов, Т. В. Дёмина, О. Ю. Белозёрова, Л. А. Богданова</i>	286
Идентификация некоторых ископаемых смол методом инфракрасной спектроскопии. <i>О. В. Мартиросян</i>	287
Современная методология исследования дегидратационной структуризации биологических субстратов. <i>А. К. Мартусевич, Ж. Г. Симонова, О. Б. Жданова, П. Л. Кривоногова</i>	290
Углеродное вещество в карбонатах Косьюского массива (Средний Тиман, Россия). <i>А. Н. Мингалиев, С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова</i>	292
Электрические свойства керамических материалов на основе ильменитсодержащего сырья. <i>Л. Ю. Назарова, Н. А. Секушин, Ю. И. Рябков</i>	294
Минералы ряда бементит-ферробементит в рудах Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал). <i>С. А. Онищенко, О. С. Белова</i>	297
Метакристаллы пирита в рудах месторождения голец высочайший (Ленский золотоносный район). <i>С. А. Онищенко</i>	302
Волынское месторождение кристаллосырья — уникальное месторождение в практическом и научном смысле. <i>В. И. Павлишин</i>	305
Самородное золото из коры выветривания кристаллических пород Первомайской площади (Украинский щит, Голованевская шовная зона). <i>А. В. Павлюк</i>	307
Малоугловые синхротронные исследования керамических материалов. <i>А. П. Петраков, Е. Ф. Кривошапкина, Я. В. Зубавичус, В. В. Уляшев</i>	309
Диффузное рассеяние синхротронного излучения — неразрушающий метод диагностики пористых кристаллов. <i>В. И. Пунегов</i>	310
Структурная организация Os-Ir-Ru минералов Гарьского узла Приамурской платиноносной провинции. <i>В. И. Рождествина</i>	312
Изменение глинистых пород в процессе выветривания (на примере нижнекаменноугольных пород Войского карьера). <i>Н. Н. Рябинкина, Т. П. Митюшева, Ю. С. Симакова</i>	316
Особенности минералогии солей верхнекамского месторождения. <i>А. Ф. Сметанников, С. Н. Шанина</i>	319
Газовый состав флюидных включений в кристаллах горного хрусталя на рудопроявлении Синильга, Приполярный Урал. <i>Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко</i>	324
Вещественная классификация продуктов древнего железоделательного производства в Прибайкалье (Иркутская область). <i>И. С. Степанов</i>	327
Химический синтез нанопористых кристаллов TiO ₂ (рутил). <i>И. Б. Троицкая, Т. А. Гаврилова, В. В. Атучин</i>	329
Особенности редкометалльной акцессорной минерализация жильной серии карбонатитов (рудное поле Косью, Средний Тиман). <i>О. В. Удортина, И. В. Козырева, И. В. Швецова, В. А. Капитанова, В. Н. Филиппов</i>	331
Редкоземельно-уран-торий-редкометалльная минерализация экзоконтакта массива Мань-Хамбо, Северный Урал. <i>О. В. Удортина, А. А. Павлова, Д. А. Варламов</i>	334
Морфология кристаллов апатита как критерий оценки качества переработки Р-Ti-руд коренных месторождений Украины. <i>В. Н. Харитонов</i>	337
Природные и искусственные кристаллы. <i>Т. Хасанов</i>	339
Математические начала минералогической эйдологии. <i>В. Р. Хачатуров, Е. В. Колониченко</i>	341
Особенности магнитных минералов Карской астроблемы. <i>В. А. Цельмович</i>	343
Минералогия пленок на поверхности водоемов Кунгурской Ледяной пещеры. <i>И. И. Чайковский, О. И. Кадебская, Т. А. Калинина</i>	346
Условия формирования сульфидной платинометалльной минерализации в габбро-долеритах Пай-Хоя. <i>Р. И. Шайбеков</i>	349
Тонкодисперсные выделения золота в сульфидных рудах Манитаньрдского района и особенности их локализации. <i>С. С. Шевчук</i>	351
Структурно-химические особенности железо-марганцевых образований озера Большое Миассово (Южный Урал). <i>Е. П. Щербакова, Т. Н. Мороз, Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Ю. Б. Корнилов, А. С. Никандров, С. Н. - Никандров</i>	353
Специфика выделений самородных металлов в взрывных образованиях мантийного типа. Самородный вольфрам. <i>И. Г. Яценко, С. Н. Бекеша, Н. Т. Билык, Л. П. Дручок, А. В. Шваевский</i>	355
Авторский указатель	358

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ТВЕРДОЕ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ
СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА:
ПРОБЛЕМЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ,
УПОРЯДОЧЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ**

Материалы минералогического семинара с международным участием

*Сыктывкар, Республика Коми, Россия
4–7 июня 2012 г.*

**CRYSTALLINE AND SOLID NON-CRYSTALLINE STATE
OF MINERAL SUBSTANCE: PROBLEMS OF STRUCTURING,
ORDERING AND STRUCTURE EVOLUTION**

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

*Syktывkar, Komi Republic, Russia
4–7 June 2012*

Компьютерный набор. Подписано в печать 05.06.2012
Бумага офсетна. Печать РИЗО.
Усл. печ. л. 45.5

Тираж 200

Заказ 868

Издательско-информационный отдел
Институт геологии Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП-2, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
geoprint@geo.komisc.ru