



Июнь 2018 г., № 6 (282)

Вестник



Института геологии Коми научного центра УрО РАН
Научно-информационное издание, основанное академиком Н. П. Юшкиным в 1995 г.

Содержание

Научные статьи

- | | |
|---|--|
| Роль газовой-флюидных процессов в формировании
визейских терригенных пород
Тимано-Печорской провинции
<i>Н. Н. Рябинкина</i> 3 | Внутреннее строение и некоторые особенности природных
поликристаллов алмаза из трубки Ботубинская
<i>В. А. Петровский, А. Е. Сухарев,</i>
<i>Е. А. Васильев, А. В. Антонов</i> 30 |
| Перспективы платиноносности Кулибинского
потенциального рудного узла (Восточный Саян)
<i>Н. А. Бабинцев, А. И. Чернышов</i> 9 | Строение верхнелохмовской (нижний девон)
органогенной постройки Лопъю-Кырта
(р. Илыч, Северный Урал)
<i>Е. С. Пономаренко</i> 35 |
| Новые данные о милоните основного состава из
Ильменогорского миеаситового массива (Южный Урал)
<i>Е. В. Медведева, А. Б. Немов, В. А. Котляров</i> 16 | Горнопромышленные отходы:
минералогические особенности
<i>Е. Г. Ожогина, О. Б. Котова, О. А. Якушина</i> 43 |
| Исследование фазового перехода жидкость—кристалл
в растворе KNO_3 с использованием рамановской
спектроскопии
<i>А. А. Кряжев, Д. В. Камашев</i> 25 | |

Хроника, события, факты

- | | |
|---|----------------------------|
| Юшкинские чтения — 2018: Эпизод IV 50 | Письмо в редакцию 52 |
|---|----------------------------|

Главный редактор А. М. Асхабов, зам. главного редактора О. Б. Котова,
ответственный секретарь Т. М. Безносова, тех. редактор Г. Н. Каблис, зав. редакцией Т. А. Некучаева

Редакционный совет — 2018:

- | | |
|--|---|
| <i>А. И. Антошкина</i> , Сыктывкар, Россия | <i>С. В. Кривовичев</i> , Санкт-Петербург, Россия |
| <i>М. А. Т. М. Брокманс</i> , Тронхейм, Норвегия | <i>С. К. Кузнецов</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>И. Н. Бурцев</i> , Сыктывкар, Россия | <i>М. Мартинс</i> , Ору-Прету, Бразилия |
| <i>Д. А. Бушнев</i> , Сыктывкар, Россия | <i>Т. П. Майорова</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>Ю. Л. Войтеховский</i> , Апатиты, Россия | <i>Ж. К. Мелгарехо</i> , Барселона, Испания |
| <i>А. Д. Гвишиани</i> , Москва, Россия | <i>Ф. Мон</i> , Пекин, Китай |
| <i>Н. Н. Герасимов</i> , Сыктывкар, Россия | <i>П. Мянник</i> , Таллин, Эстония |
| <i>И. В. Козырева</i> , Сыктывкар, Россия | <i>А. М. Пыстин</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>М. Комак</i> , Любляна, Словения | <i>К. М. Соджа</i> , Гамильтон, Нью-Йорк, США |
| <i>Р. И. Конеев</i> , Ташкент, Узбекистан | <i>О. В. Удортана</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>В. А. Коротеев</i> , Екатеринбург, Россия | <i>М. А. Федонкин</i> , Москва, Россия |



June, No 6 (282), 2017

Vestnik

Institute of Geology of Komi Science Center of Ural Branch RAS

Scientific information edition founded by Academician N. P. Yushkin in 1995

Content

Scientific articles

Influence of the tectonic factor on the oil and gas efficiency of the Visean terrigenous complex of the Timan-Pechora province <i>N. N. Ryabinkina</i>	3	Internal structure of some diamond polycrystals from the Botuobinskaya tube <i>V. A. Petrovsky, A. E. Sukharev, E. A. Vasilev, A. V. Antonov</i>	30
PGE potential of Kulibinsk potential ore unit (East Sayan) <i>N. A. Babintsev, A. I. Chernyshov</i>	9	Structure of Upper Lochkovian (Lower Devonian) Lop'yu Kyrta organic buildup (Ilych River, Northern Urals) <i>E. S. Ponomarenko</i>	35
New data about mafic mylonite from Ilmenogorsky miaskite massive (South Urals) <i>E. V. Medvedeva, A. B. Nemov, V. A. Kotlyarov</i>	16	Mining industrial waste: mineralogical features <i>E. G. Ozhogina, O. B. Kotova, O. A. Yakushina</i>	43
Study of liquid-crystal phase transformation in KNO ₃ solution by Raman spectroscopy <i>A. A. Kryazhev, D. V. Kamashev</i>	25		

Chronicle, events, facts

Yushkin Memorial Seminar: Episode IV	50	Letter to editor	52
--	----	------------------------	----

Chief Editor A. M. Askhabov, **Deputy Chief Editor** O. B. Kotova,
Executive Editor T. M. Beznosova, **Technical Editor** G. N. Kablis, **Managing Editor** T. A. Nekuchaeva

2018 Editorial Board:

<i>Anna I. Antoshkina</i> , Syktyvkar, Russia	<i>Sergey V. Krivovichev</i> , Saint Petersburg, Russia
<i>Maarten A.T.M. Broekmans</i> , Trondheim, Norway	<i>Sergey K. Kuznetsov</i> , Syktyvkar, Russia
<i>Igor N. Burtsev</i> , Syktyvkar, Russia	<i>Maximiliano de Souza Martins</i> , Ouro Preto, Brazil
<i>Dmitry A. Bushnev</i> , Syktyvkar, Russia	<i>Tatyana P. Mayorova</i> , Syktyvkar, Russia
<i>Yury L. Voytekhsy, Apatity</i> , Russia	<i>Joan Carles Melgarejo</i> , Barcelona, Spain
<i>Alexey D. Gvishiani</i> , Moscow, Russia	<i>Fancong Meng</i> , Beijing, China
<i>Nikolay N. Gerasimov</i> , Syktyvkar, Russia	<i>Peep Mannik</i> , Tallinn, Estonia
<i>Irina V. Kozyreva</i> , Syktyvkar, Russia	<i>Alexander M. Pystin</i> , Syktyvkar, Russia
<i>Marko Komac</i> , Ljubljana, Slovenia	<i>Constance M. Soja</i> , Hamilton, NY, USA
<i>Rustam I. Koneev</i> , Tashkent, Uzbekistan	<i>Oksana V. Udoratina</i> , Syktyvkar, Russia
<i>Viktor A. Koroteev</i> , Ekaterinburg, Russia	<i>Mikhail A. Fedonkin</i> , Moscow, Russia



РОЛЬ ГАЗОВО-ФЛЮИДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ВИЗЕЙСКИХ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Н. Н. Рябинкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

nnryabinkina@gmail.com

В статье рассматривается влияние газовой-флюидных процессов, как возможного фактора, на формирование пород визейского терригенного нефтегазоносного комплекса Тимано-Печорской провинции и залежей углеводородов в них. Установлено, что сидеритовые конкреции нижнекаменноугольной терригенной толщи являются сидеритовыми бактериолитами, сформированными в задуговом бассейне с нормально-морской фауной и проявлением газовой-флюидных высачиваний в придонном осадке. Формирование пиррофиллита в терригенных породах восточной окраины бассейна седиментации также может быть связано с поствулканическими гидротермальными или метасоматическими процессами.

Ключевые слова: органическое вещество, газовой-флюидные процессы, нефтегазоносность, углеводороды, нефтегазоносный бассейн.

INFLUENCE OF THE TECTONIC FACTOR ON THE OIL AND GAS EFFICIENCY OF THE VISEAN TERRIGENOUS COMPLEX OF THE TIMAN-PECHORA PROVINCE

N. N. Ryabinkina

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The influence of gas-fluid processes on the formation of both the rocks of the Visean terrigenous oil and gas bearing complex of the Timan-Pechora province and hydrocarbon deposits in them is considered. It was established that siderite concretions of the Lower Carboniferous terrigenous strata are siderite bacteriolites formed in the back-arc basin with normal marine fauna and occurrence of gas-fluid seepage in the bottom sediment. The formation of pyrophyllite in terrigenous rocks of the eastern margin of the sedimentation basin can also be associated with post-volcanic hydrothermal or metasomatic processes.

Keywords: organic matter, gas-fluid processes, oil and gas potential, hydrocarbons, oil and gas basin.

Введение

Прогнозу нефтегазоносности Европейского Севера посвящено много исследований, но до сих пор остаются вопросы генезиса и формирования скоплений углеводородов (УВ) и их нахождения в породах-коллекторах. Считается [5], что тип и количество органического вещества (ОВ) в породах в значительной степени зависит от условий седиментогенеза. Так, с конца девона начались значительные изменения в геотектоническом и, соответственно, в осадочном режимах Печорского седиментационного бассейна. К началу визейского века осушение значительных территорий Европейской платформы способствовало накоплению терригенных и терригенно-карбонатных визейских отложений, относимых ныне к нефтегазоматеринским породам, тогда как на Пай-Хое и на Южном Урале в раннем карбоне проявился ярко выраженный вулканизм [10, 11, 16, 17]. Эти процессы не могли не затронуть и платформенную часть осадочного бассейна, располагавшуюся на пассивной окраине палеоконтинента. Проявления газовой-флюидных высачиваний и обнаружение пирокластиков в породах комплекса были отмечены и нами в нижневизейских отложениях Приполярного и Северного Урала [3, 14].

С позиции органического происхождения УВ состав и количество ОВ, захороненного в осадочных толщах, играет основную роль при прогнозе нефтегазоносности любого бассейна. В данной статье мы попытались проанализировать тектоническое развитие Печорского бассейна в раннем карбоне и взаимосвязь размещения месторождений УВ с разломами.

Фактический материал

В качестве фактического материала привлечены результаты многолетних исследований автора по литологии и геохимии ОВ терригенного нефтегазоносного комплекса нижнего карбона севера Предуралья прогиба Печорского бассейна, полученные в рамках научно-исследовательских работ. Они позволили выявить проявление газовой-флюидных и гидротермальных процессов, оценить их влияние на формирование пород и, возможно, на распределение залежей УВ в них. Обобщение всех имеющихся на данный момент материалов по геологии терригенного комплекса нижнего карбона и легло в основу статьи.

Нефтеносность нижневизейского терригенного комплекса Печорского бассейна была известна еще с XVI века, когда битумный камень с р. Бол. Сопляс использовался как материал для производства точил. Н. И. Марковский сравнил Войские битуминозные песчаники Точильной горы с Атабаской, а специфический геологический **разрез Войского месторождения** битуминозных кварцевых песчаников можно считать аналогом месторождения тяжелой нефти в Канаде [9]. Уникальность данного разреза заключается в его доступности для изучения в естественных обнажениях и возможности оценки запасов тяжелой нефти и битума, которые могут быть использованы для народного хозяйства.

Нижневизейские отложения, вскрытые карьером бывшей фабрики точильного камня на р. Воя (левый приток р. Печора), в современном структурном плане приурочены к Воя-Соплясской антиклинали

Среднепечорского поперечного поднятия (СПП) севера Предуральского краевого прогиба (рис. 1).

В карьере Войской точильной фабрики непосредственному изучению доступна лишь верхняя часть визейского терригенного разреза (около 40 м), представленная битуминозными кварцевыми мелкозернистыми песчаниками (рис. 2, а–с). Общая же мощность визейских терригенных отложений по данным бурения на этой площади составляет более 80 м, а перекрываются они пермскими полимиктовыми песчаниками [12].

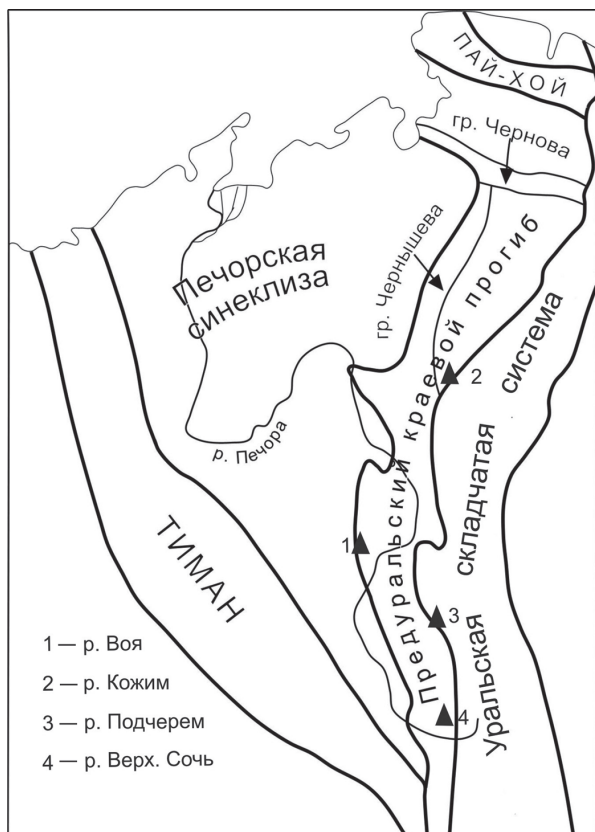


Рис. 1. Место расположения наблюдаемых обнажений.

Fig. 1. Location of observed outcrops

Вскрытие горных пород Точильной горы Воя-Сопляской антиклинали карьером (1936–63 гг.) способствовало активизации процессов их выветривания и окисления ОВ, содержащегося в породах. Проникновение обогащенных кислородом атмосферных и грунтовых вод явилось причиной трансформации химического состава подземных вод и вмещающих толщ, а также минералогических изменений пород. В настоящее время окисление органического вещества и рассеянных сульфидов в породах сопровождается заметным повышением концентрации сульфатов вод, снижением величины рН от 6.9–7.1 до 2.9–3.2, что приводит к формированию купоросных сульфатно-кальциевых вод с высокими значениями Eh (+397...+399 мВ) и процессам кислотного выщелачивания [14].

Другим интересным объектом исследования послужил *стратотипический разрез* нижнекаменноугольных отложений по р. Кожим на Приполярном Урале. В результате проведенных здесь нами ранее детальных минералогических исследований различных типов раннекаменноугольных сидеритовых конкреций и вмещающих их аргиллитов в разрезе (рис. 3), было сделано заключение об их бактериальной природе [3].



Рис. 2. Карьер визейских битуминозных песчаников на р. Воя: а) общий вид, б) следы течения нефтенасыщенных песчаников, с) битум на вертикальных стенках разрывных нарушений

Fig. 2. Quarry of Vizean bitumen sandstones on the Voya river: а) general view, б) traces of flow of oil-saturated sandstones, с) bitumen on the vertical walls of breaking dislocations

Изучение нижнекаменноугольных *аргиллитов* разреза р. Кожим методом газовой хроматографии показало, что содержание битумоидов из этих пород в метаново-нафтеновой фракции УВ имеет очень низкие значения (от 0.0066 до 0.003), что свидетельствует об их остаточном характере [1]. Присутствие же в составе ОВ из аргиллитов низкомолекулярных н-алканов ($n-C_{15}$, C_{17}) характеризует первичный источник ОВ, представленный цианобактериями и зелеными водорослями. Отношение Pg/Ph (0.71–0.86) отражает слабо восстановительные условия накопления исходного ОВ. При электронно-микроскопическом изучении *конкреций* из этой толщи [3] были выявлены типичные бактериоморфные структуры, обилие микрокристаллического кремнезема и микрофрамбоидов пиритов ($<1-5 \mu m$), что свидетельствует об эвксинных условиях придонных вод в бассейне осадконакопления. Микрозондовый анализ конкреций показал присутствие в них типичных *гидротермальных минералов*, таких как шамаанит, цумоит, фаузерит и барит, а также халькопирит, сфалерит, редко пирротин.

И, наконец, третьим объектом исследований стал *разрез* нижнекаменноугольных отложений по р. Подчерем в районе устья р. Мал. Каджыдьель (Западный склон Северного Урала). Состав обломочной части пород в разрезе преимущественно мономинеральный кварцевый, в глинистой фракции каолинит преобладает над иллитом

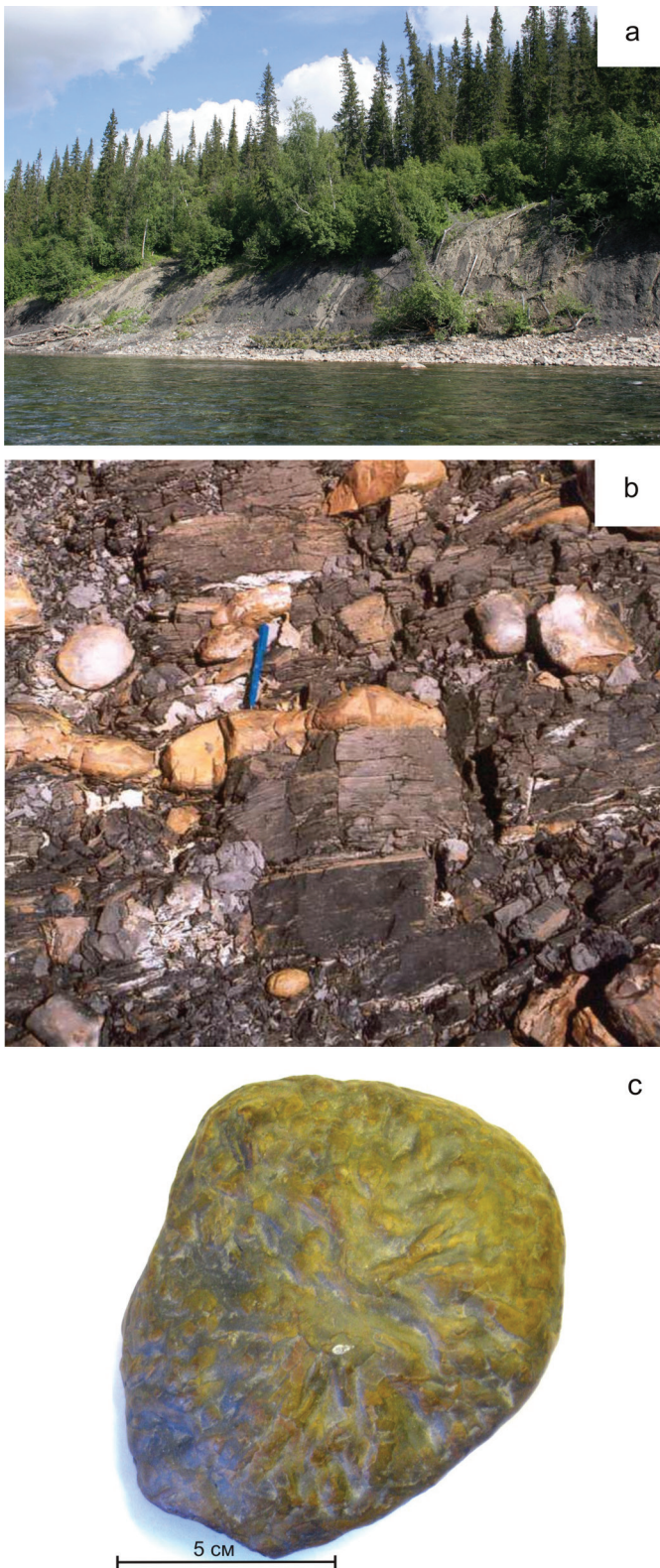


Рис. 3. Обнажение по р. Кожим: а) общий вид, б) фрагмент обнажения, в) «водорослевые» сидеритовые конкреции
Fig. 3. Outcrop on the Kozhim river: a) general appearance, b) outcropping fragment, c) «algal» siderite nodules

и хлоритом, а также были получены данные о присутствии в разрезе смешанослойных минералов и пиррофиллита [14]. Отражения каолинита и пиррофиллита на дифрактограммах свидетельствуют об аутигенной природе этих минералов. Практически по всему этому разрезу нижневизейских отложений отмечаются остатки измененной пирокластики — хлорит и смектит.

Обсуждение материала

Войское месторождение битумных песчаников находится в зоне развития Припечорского разлома, ограничивающего с запада СППП, который имеет северо-западное простирание и очень древнее заложение. Он является южным звеном Печоро-Илычской системы глубинных разломов и через Илыч-Чикшинский разлом связан с Главным Уральским разломом [8]. СППП является переходной структурой между Печоро-Кожвинским мегавалом и структурами Тимаизского поперечного поднятия Урала. В связи с этим природа Среднепечорского поперечного поднятия имеет двойственный характер. В конце раннего девона вдоль Припечорской зоны разломов проявилась фаза пассивного рифтинга, сменившаяся в среднем девоне активным рифтингом и накоплением в грабенах мощных терригенных толщ заполнения. Осадконакопление в раннефранское время сопровождалось излиянием базальтовых магм. С раннекаменноугольной эпохи и до ранней перми обстановки растяжения сменились сжатием, когда преобладали восходящие тектонические движения. Инверсия прогибов привела к формированию валообразных структур [8]. Принадлежность СППП к структурам Предуральского краевого прогиба подтверждается повышенными мощностями орогенных молассовых толщ перми, т. к. в течение пермского периода юго-восточная часть Печоро-Кожвинского палеовала постепенно вовлекалась в прогибание и заполнялась обломочными отложениями орогенных формаций.

Н. И. Тимонин [16] отмечал, что связь СПП со структурами Урала отражается в том, что в его формировании участвовали и поздне триасовые уральские деформации, вызвавшие переработку структурного плана — разворот локальных структур в «уральском» направлении в пределах этого поднятия (Воя-Соплеская антиклиналь и Еджид-Кыртинская структуры СППП).

Формирование современного Войского месторождения битума происходило, видимо, в несколько этапов. Так, на начальном этапе в раннем визе в отложениях дельтового комплекса сформировалось линзовидное песчаное тело, послужившее ловушкой для жидких УВ, которая заполнилась, очевидно, на стадиях седименто- и диагенеза в раннем-среднем карбоне с образованием нефтяного месторождения. Нами при изучении разрезов в стенке карьера была обнаружена линза чистого белого кварцевого песка (150×70 см), окруженная кварц-сидеритовой коркой толщиной 1.5 см и находящаяся внутри сильно битуминозных песчаников. Это позволяет предполагать, что нефтенасыщение происходило на ранних стадиях преобразования пород в слабосцементированных песчаниках (или даже песках) с высоким коэффициентом пористости (более 25 %). Текстуры течения нефтенасыщенных песчаников (см. рис. 2, б) также могут свидетельствовать об этом.

На втором этапе на рубеже позднего карбона и ранней перми при формировании Воя-Соплеской антиклинали произошло разрушение нефтяной залежи и её вывод на дневную поверхность, что привело к окислению нефтей и формированию Войского месторождения твердых битумов. По плоскостям наложения пород и секущим их трещинам отмечается заполнение битумом, очевидно более поздней генерации. В отдельных случаях толщина почти вертикальных трещин (угол падения до 70°), выполненных битумом, составляет более

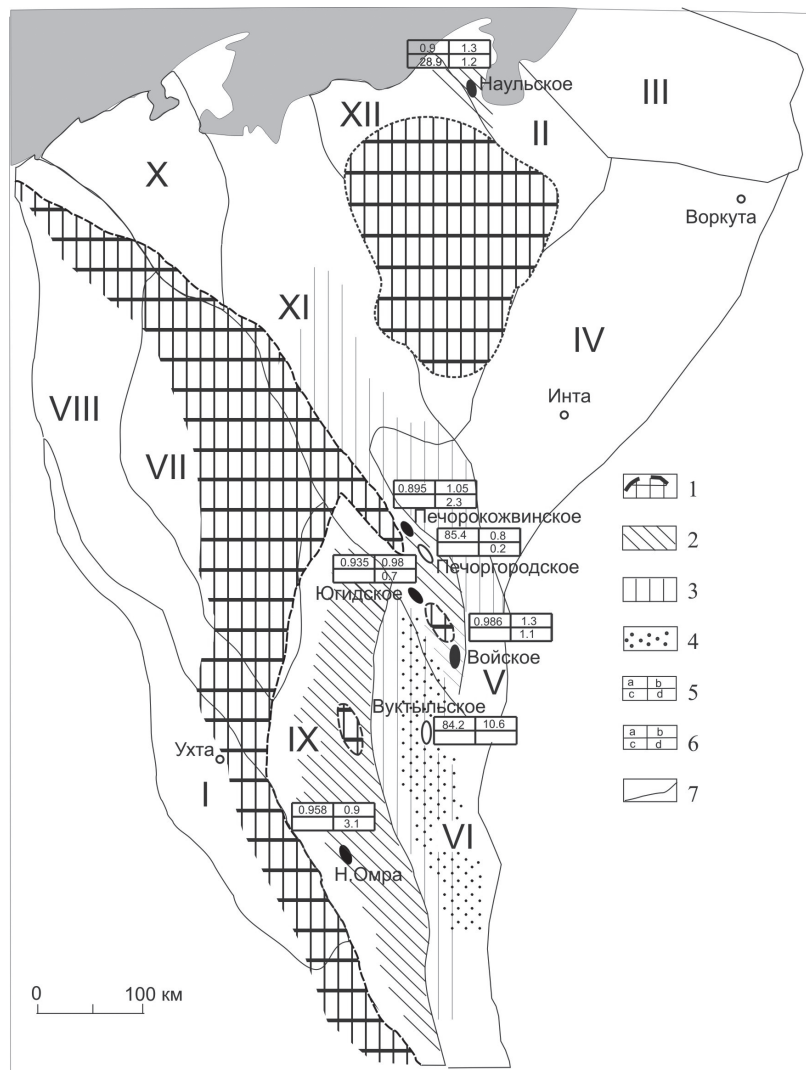


Рис. 4. Качественный состав углеводородных флюидов в нижневизейском НГК [12].

1 — зона отсутствия отложений; 2—4 — зоны преимущественного распространения залежей: 2 — тяжелых и утяжеленных нефтей; 3 — облегченных и легких нефтей; 4 — газов и газоконденсатов; 5 — физико-химические показатели нефтей (а — плотность г/см³, b — сернистость, %; c — вязкость, d — парафинистость, %); 6 — содержание в газах, % (а — метана, b — тяжелых УВ, c — сероводорода, d — углекислого газа); 7 — границы нефтегазоносных областей: I — Восточно-Тиманская ГНО, II — Варандей-Адзвинская НО, III — Коротаихинская перспективная НГО, IV — Косью-Роговская НГО, V — Большесынинская ГНО, VI — Верхнепечорская НГО, VII — Ижемская перспективная НО, VIII — Нерицкая перспективная НО, IX — Омра-Лузская ГНО, X — Малоземельская перспективная НГО, XI — Печоро-Колвинская ГНО, XII — Хорейверская НО

Fig. 4. Qualitative composition of hydrocarbon fluids in the Lower Visean PR [12].

1 — zone of absence of sediments; 2—4 — zones of preferential distribution of deposits: 2 — heavy and heavier oils; 3 — light and light oils; 4 — gases and gas condensates; 5 — physicochemical parameters of oils (a — density g/cm³, b — sulfur content, %, c — viscosity, d — paraffin, %); 6 — content in gases, % (a — methane, b — heavy hydrocarbons, c — hydrogen sulfide, d — carbon dioxide); 7 — boundaries of oil and gas bearing areas: I — East Timan PR, II — Varandey-Adzvin'skaya PR, III — Korotaikhinskaya potential PR, IV — Kosyurogovskaya PR, V — Bolshesyninskaya PR, VI — Verhnechpechorskaya PR, VII — Izhma potential PR, VIII — Neritskaya potential PR, IX — Omra-Luzskaya PR, X — Malozemelskaya potential PR, XI — Pechora-Kolvinskoye PR, XII — Khoreyver PR

1.5—2 см (см. рис. 2, с), а содержание битума (асфальты и асфальтиты) в песчаниках достигает от 0.6 до 8—10 %, обычно 1.0—2.0 %.

В настоящее время вдоль системы разломов, ограничивающих Войское месторождение, отмечается активное проявление сероводородных источников минеральных вод, с осаднением серы на поверхности, причем один из таких крупных источников находится вблизи карьера в русле руч. Воя, который фактически поперек пересекает Точильную гору и Воя-Сопляскую структуру [15]. Проведенные современные геофизические исследования системы разломов региона подтверждают их активность и в настоящее время [7]. Распространение нефтяных и газовых месторождений с залежами в визейских песчаниках (Югидское, Печорокожвинское, Печоргородское и др.) вдоль Припечорской зоны разломов свидетельствует об их связи [13] (рис. 4). ОВ из битумонасыщенных песчаников и из натеков по трещинам настолько сильно изменено, что только детальные тонкие геохимические методы изучения состава ОВ, возможно, дадут ответ о его генезисе и степени преобразования.

Данные, полученные при изучении нижневизейских терригенных пород из **разреза по р. Кожим**, позволяют предположить, что на формирование сидеритовых стяжений разных типов из данного разреза оказали влияние придонные газо-флюидные высачивания, способствующие накоплению в осадках метаногенно-

го углерода и обильному появлению бактериальных сообществ [1, 3]. В сидеритовых конкрециях были выявлены бактериоморфные структуры и широкое распространение фрамбоидальных и октаэдрических форм пирита, ассоциированных с бактериальными колониями. Кроме того, отмечается присутствие ассоциации необычных для осадочных пород аутигенных сульфидов, сульфоселенидов, теллуридов и сульфатов — сфалерита, халькопирита, пирротина, шаманита, цумита, барита, фаузерита. Процессы высачивания, очевидно, способствовали насыщению осадков метаном и обильному появлению бактериальных колоний. Бактерии использовали минеральный материал перетолженных кор выветривания [3], следствием чего и стало массовое образование конкреционного сидерита. Следует отметить, что аналогичные сидеритовые стяжения и сидеритовые оолиты (мощностью до 1.5—2 м), венчающие разрез битуминозных песчаников, описаны и в разрезе Войского месторождения [13].

В глинистой фракции терригенных визейских отложений Западного склона **Северного Урала** (обнажения по рекам Подчерем, В. Соць, Кыртаэль и др.) нами были обнаружены нехарактерные для нижневизейского терригенного комплекса платформенной части бассейна минералы, такие как пиррофиллит, хлорит и др. [14]. На этом основании мы предполагаем наличие вулканогенной примеси в этих породах вследствие проявления в раннем визе вулканической (или поствулкани-



ческой) деятельности на близлежащих к востоку территориях, находящихся вблизи или непосредственно в зоне субдукции и перекрытых к настоящему времени складчатыми структурами Урала.

По реконструкции В. Н. Пучкова «...пассивная континентальная окраина Палеоуральского океана существовала до визейского века раннекаменноугольной эпохи, переходя затем в коллизионную стадию развития» [11]. Он же относит пассивную континентальную окраину Балтики к невулканической, отмечая, что «до позднего девона (а на севере до начала карбона) тектоническая активность на окраине была в целом слабой...» и именно в это время «Магнитогорская дуга столкнулась с Балтикой в области будущего Приполярного — Полярного Урала» [11, стр. 99, 157].

Установлено [4], что размещение современных восходящих разгрузок газо-флюидных потоков приурочено к рифтогенным, активизированным пассивным окраинам и коллизионным поясам, а также отмечена избирательная связь с ними разных типов биохомогенных руд. Наличие в разрезах осадочных бассейнов син-седиментационных конкреций и аномалий может служить показателем участия в их генезисе инъекционных палеовоздействий. Этому факту не противоречат и ряд современных исследований. Так, например по заключению А. И. Антошкиной [2] «формирование сидеритовых руд в разрезах палеозоя Тимано-Североуральского региона приходится на активную стадию субдукции в истории развития территории».

Многочисленные исследования проявлений флюидной активности показали, что современные источники гидротерм, которые выделяют растворы, обогащенные метаном и сероводородом и являющиеся средой обитания для организмов, связанных с процессами хемосинтеза, приурочены в основном к континентальным окраинам и к зонам океанического спрединга [18]. Это весьма важно и необходимо учитывать при деталь-ных палеогеологических реконструкциях.

Заключение

Выявление специфической минеральной ассоциации в терригенных разрезах нижнего карбона Печорского бассейна позволяет более обосновано судить о проявлениях вулканической (и поствулканической) деятельности на его восточной окраине с формированием осадочных и вулканогенно-осадочных отложений, сопровождавшихся гидротермальными и газо-флюидными проявлениями.

Современные геолого-геофизические исследования подтверждают, что большинство месторождений и залежей нефти и газа во многих нефтегазоносных бассейнах, в том числе и в Тимано-Печорском, пространственно совпадают с зонами разломов различного ранга и кинематического типа, которые могли служить зонами транзита (глубинного подтока) УВ из нижележащих отложений в ловушки более молодых НГК вплоть до настоящего времени. Следы вертикальной миграции УВ, фиксирующие процессы формирования, перестроения и разрушения залежей, прослеживаются в зоне Припечорского глубинного разлома в верхнедевонских и нижнекаменноугольных породах на Каменской и Войской структурах (соответственно), где образовались месторождения битума, а на Югидской — тяжелой нефти.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания более достоверных моделей процессов нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции тектонически сложнопостроенной Приуральской части Печорского бассейна и прогноза перспективных направлений и объектов поиска скоплений УВ.

Автор благодарна за замечания и советы при работе над текстом д. г.-м. н. А. И. Антошкиной и д. г.-м. н. профессору Н. А. Малышеву.

Исследования проводились в рамках Госпрограммы № АААА-А17-117121270033-6 и при частичной поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН проекта № 18-5-5-13 (ГР № АААА-А17-117-121140074-9).

Литература

1. Антошкина А. И., Рябинкина Н. Н. Роль газо-флюидных высачиваний в формировании нижневизейских сидеритовых конкреций на Приполярном Урале // Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы. Материалы Всерос. совещ. Иркутск: Ин-т земной коры СО РАН, 2015. С. 29—31.
2. Антошкина А. И. Палеогеодинамическая обусловленность связи бактериального и флюидного типов литогенеза (на примере конкреций в разрезах палеозоя Тимано-Североуральского региона) // Осадочные комплексы Урала и прилегающих регионов и их минералогия: Материалы 11 Уральского литологического совещания. Екатеринбург, 2016. С. 16—18.
3. Антошкина А. И., Рябинкина Н. Н., Валяева О. В. Генезис сидеритовых конкреций из терригенной толщи нижнего карбона на Приполярном Урале // Литология и полезные ископаемые, 2017, № 2. С. 130—144.
4. Беленицкая Г. А. Флюидное направление литологии: состояние, объекты, задачи // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2011. Т. 153. Кн. 4. С. 97—113.
5. Вассоевич Н. Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. 368 с.
6. Данилов В. Н., Мартынов А. В., Кочкина Ю. В. Геологическое строение и история развития территории южного окончания Печоро-Кожвинского мегавала // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/4/24_2016.pdf.
7. Езимова Ю. Е., Удоратин В. В. Отражение глубинных разломов Печоро-Колвинского авлакогена в геофизических полях // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 25-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2016. С. 49—53.
8. Малышев Н. А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
9. Марковский Н. И. Окисленная нефть в отложениях палеодельты // Природа, 1966. № 10. С. 106—109.
10. Правикова Н. В., Матвеева Е. А., Тевелев Ал. В., Веймарн А. Б., Рудакова А. В. Вулканизм переходного этапа от позднедевонской островной дуги к раннекаменноугольным рифтам на Южном Урале // Вестник Моск. ун-та. Сер. Геология, 2008. № 6. С. 8—15.
11. Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: Дизайн ПолиграфСервис, 2010. 280 с.
12. Родкин М. В. Мантийный рециклинг летучих в зонах субдукции и процессы формирования месторождений УВ в

тыловых бассейнах // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ. Матер. Межд. конф. памяти акад. П. Н. Крopotкина. М.: ГЕОС, 2002. С. 420—423.

13. Рябинкина Н. Н. Условия формирования и перспективы нефтегазоносности визейского терригенного комплекса Печорского бассейна. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 114 с.

14. Рябинкина Н. Н., Симакова Ю. С. Минеральные индикаторы палеовулканизма в терригенных разрезах нижнего карбона на севере Предуральяского прогиба // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 2009. Сб. № 7. С. 59—70. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 124).

15. Рябинкина Н. Н., Митюшева Т. П. Литогенетические стадии преобразования нижневизейских битумонасыщенных терригенных пород // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. VII Всероссийское литологическое совещание. Т. 3. Новосибирск, 2013. С. 39—41.

16. Тимонин Н. И. Печорская плита: история геологического развития в фанерозое. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 240 с.

17. Тимонин Н. И., Юдин В. В., Беляев А. А. Палеогеодинамика Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 227 с.

18. Campbell K. A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent palaeoenvironments and paleontology: past developments and future research directions // Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology. 2006. V. 232. P. 362—407.

References

1. Antoshkina A. I., Ryabinkina N. N. *Rol gazo-flyuidnyh vysachivaniy v formirovaniy nizhnevizeyskikh sideritovykh konkretsiy na Pripolyarnom Urale* (Role of gas-fluid seepage in formation of Lower Visean siderite concretions at Subpolar Urals). *Flyuidnyi rezhim endogennykh protsessov kontinentalnoi litosfery* (Fluid regime of endogenous processes of continental lithosphere). Proceedings of conference. Irkutsk: Institute of earth crust, 2015, pp. 29—31.

2. Antoshkina A. I. *Paleogeodinamicheskaya obuslovlennost svyazi bakterialnogo i flyuidnogo tipov litogeneza (na primere konkretsiy v razrezakh paleozoya Timano-Severouralskogo regiona)* (Paleodynamic conditions for relations of bacterial and fluid lithogenesis (concretions from Paleozoic Timan-Northern Urals)). *Osadochnye komplekсы Urala i prilegayushchikh regionov i ih minerageniya* (Sedimentation complexes of the Urals and adjacent areas and their minerageny). Proceedings of conference. Ekaterinburg, 2016, pp. 16—18.

3. Antoshkina A. I., Ryabinkina N. N., Valyaeva O. V. *Genezis sideritovykh konkretsiy iz terrigennoi tolschi nizhnego karbona na Pripolyarnom Urale* (genesis of siderite concretions from Lower Carboniferous rocks of Subpolar Urals). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2017, No. 2, pp. 130—144.

4. Belenitskaya G. A. *Flyuidnoe napravlenie litologii: sostoyaniye, ob'ekty, zadachi* (Fluid trend in lithology: conditions, objects, challenges). Proceedings of Kazan university. Natural sciences. 2011, V. 153, Book 4, pp. 97—113.

5. Vassoevich N. B. *Geohimiya organicheskogo veschestva i proishozhdeniye nefii* (Geochemistry of organic matter and genesis of oil). Moscow: Nauka, 1986, 368 pp.

6. Danilov V. N., Martynov A. V., Kochkina Yu. V. *Geologicheskoe stroenie i istoriya razvitiya territorii yuzhnogo okonchaniya Pechoro-Kozhvin'skogo megavala* (Geological structure and history of development of southern termination of Pechora-Kozhva megaswell). *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika*. 2016, V.11, No.2, http://www.ngtp.ru/rub/4/24_2016.pdf.

7. Ezimova Yu.E., Udoratin V.V. *Otazhenie glubinykh razlomov Pechoro-Kolvinskogo avlakogena v geofizicheskikh polyakh* (Reflection of abyssal faults of Pechora-Kolva aulacogene in geophysical fields). *Struktura, veschestvo, istoriya litosfery Timano-Severouralskogo segmenta* (Structure, matter, history of lithosphere). Proceedings of conference, Institute of geology Komi SC UB RAS. Syktivkar, 2016. pp. 49—53.

8. Malyshev N.A. *Tektonika, evolyutsiya i neftegazonosnost osadochnykh basseinov evropeiskogo severa Rossii* (Tectonics, evolution and oil-gas content of sedimentary basins of European North of Russia). Ekaterinburg: UB RAS, 2002, 272 pp.

9. Markovskii N.I. *Okislennaya nefi v otlozheniyakh paleodelty* (Oxygenated oil in paleodelta). *Priroda*, 1966, No. 10, pp.106—109.

10. Pravikova N. V., Matveeva E. A., Tevelev A.I. V., Veimarn A. B., Rudakova A. V. *Vulkanizm perehodnogo etapa ot pozdnevedonskoi ostrovnnoi dugi k rannekamennougol'nym riftam na Yuzhnom Urale* (Volcanism of transitional stage from Late Devonian island arc to Early Carboniferous rifts at Southern Urals). *Vestnik of Moscow University. Geologiya*, 2008, No. 6 pp. 8—15.

11. Puchkov V. N. *Geologiya Urala i Priuralya (aktualnye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii)* (Geology of the Urals and Suburals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny)). Ufa: Dizain PoligrafServis, 2010, 280 pp.

12. Rodkin M. V. *Mantiinyi retsikling letuchih v zonah subduksii i protsessy formirovaniya mestorozhdenii UV v tylovykh basseynakh* (Mantle recycling of volatiles in subduction zones and processes of formation of CO deposits in backarc basins). *Degazatsiya Zemli: geodinamika, geoflyuidy, nefi i gaz* (degassing of the Earth: geodynamics, geofluids, oil and gas). Proceedings of conference. Moscow: GEOS, 2002, pp. 420—423.

13. Ryabinkina N.N. *Usloviya formirovaniya i perspektivy neftegazonosnosti vizeyskogo terrigennoy kompleksa Pechorskogo basseina* (Formation conditions and prospects of oil content of Visean terrigenous complex of Pechora basin). Ekaterinburg: UB RAS, 2006, 114 pp.

14. Ryabinkina N. N., Simakova Yu. S. *Mineralnye indikatory paleovulkanizma v terrigennykh razrezakh nizhnego karbona na severe Preduralskogo progiba* (Mineral indicators of paleovolcanism in terrigenous sections of Lower Carboniferous in the north of Pre-Ural foredeep). *Litogenez i geohimiya osadochnykh formatsiy Timano-Severouralskogo regiona* (Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of Timan-Northern Ural region). Syktivkar, 2009, No. 7, pp. 59—70.

15. Ryabinkina N. N., Mityusheva T. P. *Litogeneticheskie stadii preobrazovaniya nizhnevizeyskikh bitumonasychennykh terrigennykh porod* (Lithogenetic stages of transformation of Lower Visean bitumen rocks). *Osadochnye basseiny, sedimentatsionnye i postsedimentatsionnye protsessy v geologicheskoi istorii* (Sedimentary basins, sedimentation and postsedimentation processes in geological history). Proceedings of conference. V. 3, Novosibirsk, 2013, pp. 39—41.

16. Timonin N.I. *Pechorskaya plita: istoriya geologicheskogo razvitiya v fanerozoie* (Pechora plate: history of geological development in Phanerozoic). Ekaterinburg: UB RAS, 1998, 240 pp.

17. Timonin N. I., Yudin V. V., Belyaev A. A. *Paleogeodinamika Pai-Hoya* (Paleogeodynamics of Pay-Khoy). Ekaterinburg: UB RAS, 2004, 227 pp.

18. Campbell K.A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent palaeoenvironments and paleontology: past developments and future research directions. *Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology*. 2006, V. 232, pp. 362—407.



ПЕРСПЕКТИВЫ ПЛАТИНОНОСНОСТИ КУЛИБИНСКОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО РУДНОГО УЗЛА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Н. А. Бабинцев, А. И. Чернышов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск
mas9915@mail.ru

Объектом исследования являются мафит-ультрамафитовые комплексы Кулибинского потенциального рудного узла, включая интрузивные образования кингашского комплекса и метаэффузивы кулижинской и кузынской толщ; изученные объекты располагаются на северо-западном окончании Канского зеленокаменного пояса в Восточном Саяне. Актуальность исследования обусловлена появлением новых данных о геологических образованиях Канского зеленокаменного пояса, являющихся объектом широких дискуссий. По результатам исследования установлено, что перспективы территории связаны с малосульфидным платинометальным типом руд, которые были обнаружены в мафит-ультрамафитовых телах кингашского дунит-верлит-пикритового магматического комплекса. Наиболее высокие концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) приурочены к приподожненным частям тел метапикритов, в которых содержания Pd достигают 1 г/т при отношении Pd/Pt = 5–20. Дана характеристика рудовмещающих толщ, описаны особенности их геохимической зональности, химического и минерального состава, закономерности распределения полезных компонентов. Выявлены геолого-геохимические критерии выделения продуктивных горизонтов. По комплексу признаков в качестве аналога предложены платинометальные месторождения комплекса Портимо (Финляндия).

Ключевые слова: ультрамафиты, пикриты, платина, палладий, ЭПГ, малосульфидные платинометальные месторождения, зеленокаменный пояс.

PGE POTENTIAL OF KULIBINSK POTENTIAL ORE UNIT (EAST SAYAN)

N. A. Babintsev, A. I. Chernyshov

National Research Tomsk State University, Tomsk

The objects of the study are mafic-ultramafic complexes of Kulibinsk potential ore unit, including intrusive bodies of kingashsk complex and metavolcanic rocks of kuliginskaya and kuzinskaya series; the studied objects are located at the north-western edge of Kansk greenstone belt in East Sayan. The relevance of the study is due to the appearance of new data on geological formations of the Kansk Greenstone Belt, which are the object of extensive discussions. Our studies showed a high potential of the territory associated with low-sulfidic type of PGE (platinum-group elements) mineralization, which founded in mafic-ultramafic bodies of kingashsk dunite-verlite-picritic magmatic complex. The highest concentrations of PGE are associated with footwalls of metapicritic bodies, where Pd concentrations reach 1 ppm with Pd/Pt ratio = 5–20. We characterized ore-bearing series, described features of their geochemical zoning, chemical and mineral composition, patterns of distribution of ore components. By the set of signs, PGE-metal deposits of Portimo complex (Finland) were proposed as the object-analogue.

Keywords: ultramafites, picrite, platinum, palladium, PGE, low-sulfidic PGE deposits, greenstone belt.

Введение

В последние десятилетия в результате реализации долгосрочной государственной программы по геологическому изучению и воспроизводству минерально-сырьевой базы на юге Сибири выделена новая Восточно-Саянская платино-никеленосная провинция. В пределах Восточно-Саянской провинции выявлены, оценены и разведаны Кингашское и Верхнекингашское месторождения, а также ряд рудопоявлений медно-никелевых и благороднометаллических руд. Открытие Кингашского месторождения обусловило повышенный практический интерес к изучению данной территории, и с начала 2000-х на ней были проведены тематические, поисковые и геолого-разведочные работы. По их результатам была выделена Кулибинская площадь, перспективная на Cu-Ni с попутными элементами платиновой группы (ЭПГ). В 2013–2015 гг. сотрудниками ГПК «КНИИГиМС» при участии авторов проведены поисковые работы на Кулибинской площади (рис. 1), изучены её геология и рудоносность, даны рекомендации по проведению дальнейших геолого-разведочных работ. В пределах изученной территории выявлены геологические перспективы обнаружения промышленных скоплений руд платиноидов.

Геологическое строение изучаемой территории

Канская глыба, ограниченная зонами разломов, занимает пограничное положение между юго-запад-

ной окраиной Сибирского кратона и структурами складчатого обрамления. Такое положение обуславливает сложное блоково-чешуйчато-надвиговое строение и интенсивную тектонизированность амфиболито-гнейсовых толщ, для которых характерны минеральные ассоциации зеленосланцевой, эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций [4, 5]. В Канской глыбе выделены Идарский и Канский зеленокаменные пояса (ЗКП) со значительным распространением мелких тел ультрамафитов [9]. Ультрамафиты Идарского и Канского ЗКП объединяются в два комплекса: кингашский магматический дунит-верлит-пикритовый и идарский реститовый дунит-гарцбургитовый [9]; с первым из них связано платино-медно-никелевое орудование. Исследуемый нами Кулибинский потенциальный рудный узел (ПРУ) является Кирельским фрагментом Канского ЗКП [4, 5].

Методики аналитических исследований

Для проведения аналитических исследований использовали образцы пород, отобранные авторами в пределах Кулибинского ПРУ из коренных выходов, полотно канав и керны скважин, а также дубликаты рядовых проб, отобранных в ходе поисковых работ ГПК «КНИИГиМС» в 2013–2015 гг. Все пробы были истёрты машинно-ручным способом с доведением размера частиц до 0.074 мм. Для характеристики петрохимических особенностей изучаемых магматических ком-

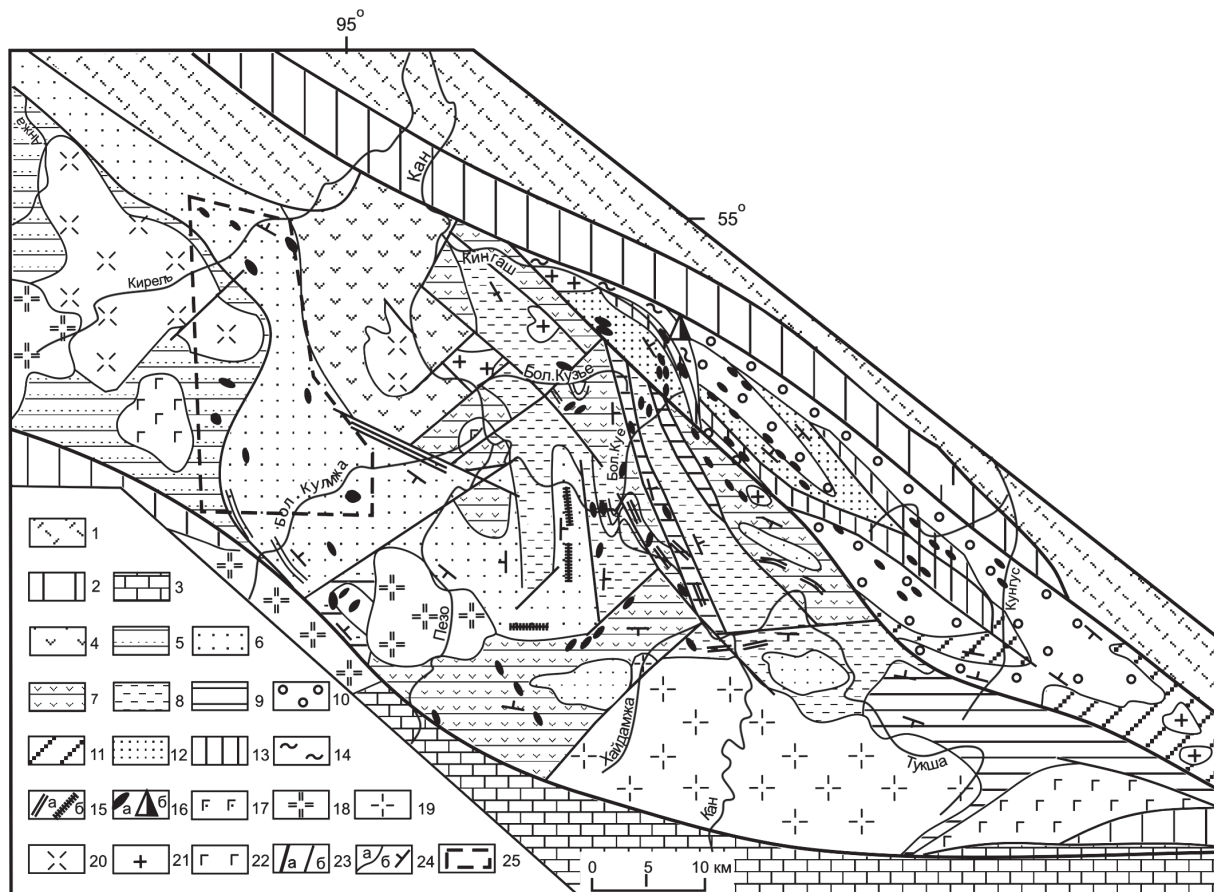


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Канской гранитно-зеленокаменной провинции [4].

1 — осадочно-вулканогенные образования девона (Рыбинская впадина); 2 — вулканогенно-осадочные отложения позднего рифея—кембрия; 3 — метатерригенно-карбонатные комплексы протерозоя; 4, 5 — позднерифейские метаморфические гнейсово-амфиболитовые комплексы: 4 — Шумихинского террейна, 5 — Кирельского ареала; 6–14 — метаморфические толщи зеленокаменных поясов раннего протерозоя: 6 — биотитовых и гранат-биотитовых парагнейсов, 7 — гнейсово-амфиболитовых (дацит-базальтовых), 8 — биотитовых и амфиболовых ортогнейсов (андезит-дацит-риодацитовых), 9 — амфиболитовых (пикробазальт-базальтовых), 10 — гранатосодержащих амфиболитовых и биотитовых парагнейсов (граувакковых), 11 — полевошпатовых амфиболитов (лейкобазальт-андезитбазальтовых), 12 — гранатосодержащих биотитовых парагнейсов (терригенных) и амфиболитов, 13 — амфиболитовых с горизонтами тремолит-серпентиновых сланцев (коматиит-базальтовых), 14 — мигматит-гнейсовых; 15 — маркирующие горизонты: а) мраморов, б) кварцитов; 16 — тела ультрамафитов (вне масштаба) (а); треугольником обозначено положение Кингашского рудоносного массива (б); 17–22 — интрузивные комплексы: 17 — палеозойский габброидный, 18 — ордовикский лейкогранит-гранитовый, 19 — вендский трондьемитовый (Верхнеканский массив), 20 — верхнерифейский тоналит-трондьемитовый (Шумихинский и Кирельский массивы), 21 — позднерифейский плагиогранит-гранитовый (Кузинский массив), 22 — раннепротерозойский габбровый; 23 — тектонические границы: а) региональные разломы, б) прочие; 24: а) геологические границы, б) элементы залегания толщ; 25 — Кулибинский потенциальный рудный узел

Fig 1. Schematic geological map of Kansk granitic-greenstone province [6].

1 — volcanic sedimentary Devonian formations (Rybinskaya depression); 2 — volcanic sedimentary Neoproterozoic deposits; 3 — metaterrogenous carbonaceous Proterozoic complexes; 4, 5 — Neoproterozoic metamorphic gneiss-amphibolitic complexes: 4 — Shumikhinskiy terrane, 5 — Kirelskiy area; 6–14 — metamorphic series of Paleoproterozoic greenstone belts: 6 — biotitic and garnet-biotite paragneisses, 7 — gneiss-amphibolitic (dacite-basaltic), 8 — biotitic and amphibolitic orthogneisses (greywacke), 9 — amphibolitic (picrobasalt-basaltic), 10 — garnetiferous biotitic paragneisses (terrogenous) and amphibolitic, 11 — feldspar amphibolites (leicobasalt-andesitebasaltic), 12 — garnetiferous biotitic paragneisses (terrogenous) and amphibolitic, 13 — amphibolitic series with beds of tremolite-serpentinic schists, 14 — migmatite-gneissic; 15 — marker horizons: a) marble, b) quartzite; 16 — ultramafite bodies (out of scale) (a); triangle shows the position of the Kingashsk ore-bearing massif (b); 17–22 — intrusive complexes: 17 — Paleozoic gabbroic, 18 — Ordovician leicogranite-granitic, 19 — Neoproterozoic trondhjemitic (Verkhnekansk massif), 20 — Neoproterozoic tonalite-trondhjemitic (Shumikhinsk and Kirelsk massifs), 21 — Neoproterozoic plagiogranite-granitic (Kuzinsk massif), 22 — Paleoproterozoic gabbroic; 23 — tectonic borders: a) regional, b) others; 24: a) geological borders, b) attitude elements; 25 — studied Kulibinskaya area

плексов были проведены силикатные анализы по стандартной методике в лабораториях ОАО «Минусинская ГРЭ» (г. Минусинск, 36 анализов) и Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск, 20 анализов). Концентрации ЭПГ определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и сцинтиляционным атомно-эмиссионным методом. В лаборатории ГПКК «КНИИГиМС» проводилось измерение массовых долей Pt, Pd, Rh, Ru, Ir методом МС-ИСП после обжига пробы и перевода ее в рас-

твор разложением в смеси кислот (соляной, азотной, фтористоводородной, хлорной) и доплавом нерастворимого остатка (при его наличии). Для выполнения измерений применялся метод TotalQuant из программного обеспечения прибора ELAN 9000. Определения проводились без предварительного концентрирования по методике М-02-АЛ-2011 (ФР.1.31.2011.10375), соответствующей требованиям ОСТ 41-08-212-04. В лаборатории Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) проводилось сцинтиляцион-



ное определение концентраций Pt, Pd, Au и Ag атомно-эмиссионным методом с дуговым разрядом (спектрограф СТЭ-1 с высокоскоростными фотодиодными линейками МАЭС; устройство «Поток»; количество параллельных измерений $n=2$; аналитическая навеска одного параллельного измерения 0.15 г). Концентрации меди и никеля определялись в лаборатории ГПКК «КНИИГиМС» атомно-абсорбционным методом по методике НСАМ №155-ХС-1, с использованием спектрофотометра атомно-абсорбционного Solaar S2. Концентрации хрома определялись количественным рентген-флуоресцентным методом в лаборатории Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на приборе BRUKER S4 PIONEER. Результаты MS-ISP и химических анализов на медь и никель заимствованы из фондовых материалов.

Краткая петрохимическая характеристика пород мафит-ультрамафитовых комплексов

На диаграмме (рис. 2) породы кингашского и идарского комплексов образуют непересекающиеся поля распространения фигуративных точек, однако по химическому составу ранние дифференциаты кингашского комплекса близки к реситовым породам идарского комплекса. По аналогии с изученными магматическими комплексами Канского ЗКП в ходе дифференциации исходного высокомагнезиального расплава

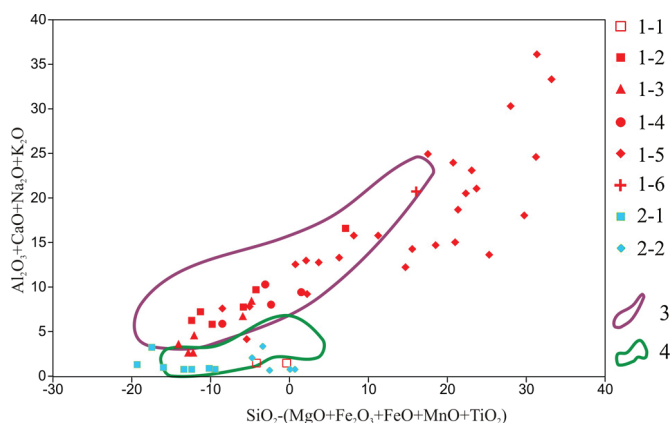


Рис. 2. Ультрамафиты Кулибинского ПРУ на петрологической диаграмме В. Л. Барсукова — Л. М. Дмитриева.

1 — ультрамафиты кингашского комплекса Кулибинского ПРУ: 1-1 — дуниты-1 (ранние дуниты, оливин $Fa=11.2\%$), 1-2 — дуниты-2 (поздние дуниты, оливин $Fa=21.2\%$), 1-3 — серпентиниты с реликтами кумулятивных структур, 1-4 — верлиты (оливин $Fa=23.7\%$), 1-5 — пикриты (оливин $Fa=26.8\%$), клинопироксениты; 2 — ультрамафиты идарского комплекса Кулибинского ПРУ: 2-1 — дуниты (оливин $Fa=7.0\%$), 2-2 — гарцбургиты (оливин $Fa=7.0\%$); 3 — поле составов пород кингашского комплекса в Кингашском рудном районе по [8, 9]; 4 — поле составов пород идарского комплекса в Кингашском рудном районе по [8, 9]. Примечание: составы оливинов приведены по [7]

Fig. 2. Ultramafites of Kulibinsky POT at a petrological diagram. 1 — ultramafites of kingash complex from Kulibinsky POT: 1-1 — dunites-1 (olivine $Fa=11.2\%$), 1-2 — dunites-2 (olivine $Fa=21.2\%$), 1-3 — serpentinites, 1-4 — verlites (olivine $Fa=23.7\%$), 1-5 — picrites (olivine $Fa=26.8\%$), clinopyroxenites. 2 — ultramafites of idarsk complex from Kulibinsky POT: 2-1 — dunites (olivine $Fa=7.0\%$), 2-2 — harzburgites (olivine $Fa=7.0\%$). 3 — composition field of kingash complex rocks from Kingashsk ore region by [8, 9]. 4 — composition field of idarsk complex rocks from Kingashsk ore region by [8, 9]. Note: olivine compositions by [7]

в промежуточных магматических камерах предполагается последовательное образование ряда пород: дуниты → перидотиты → высокомагнезиальные меланопикриты → пикриты → пироксениты → мафиты с последующим их порционным внедрением во вмещающие вулканогенно-осадочные толщи. Разделение метапикритов на высоко- и низкомагнезиальные условно и проведено по химическому составу (опираясь на классификацию по [12]). Они, зачастую, образуют единые тела с закономерно изменяющимся химическим и петрографическим составом от кровли к подошве. В ходе эволюции исходного расплава наблюдается постепенное увеличение титанистости, снижение магнезиальности пород (табл. 1), снижение концентраций Ni и увеличение — Cu. Концентрации ЭПГ постепенно возрастают в ряду дуниты — пикриты, резко снижаются после формирования пикритовых тел. Наибольшие содержания ЭПГ отмечаются в приподошвенных частях тел метапикритов в зоне перехода от ультрамафитов к мафитам, что хорошо согласуется с положением платинометаллических месторождений в классических расслоенных массивах [13].

Платиноносность пород Кулибинского ПРУ

Особенности рудной специализации пород Кулибинского ПРУ видны на треугольной диаграмме Pd-Ni-Cu (рис. 3). Рудная минерализация ультрамафитов

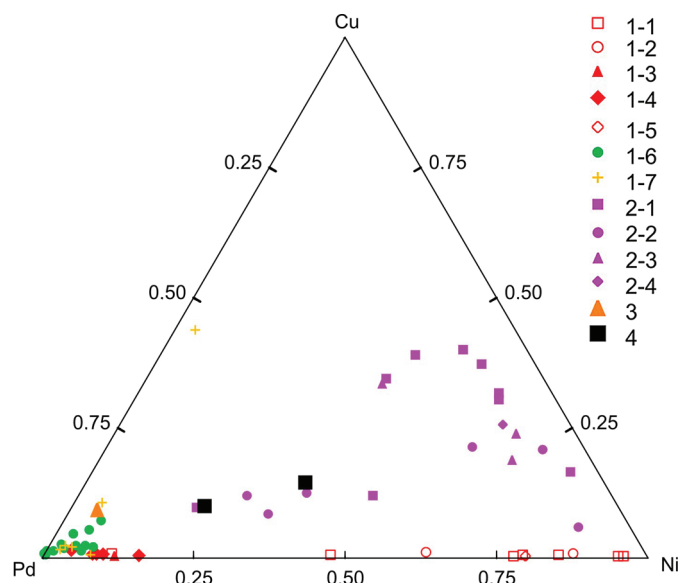


Рис. 3. Треугольная диаграмма в системе Ni-Cu-Pd пород магматических комплексов.

1 — Кулибинский ПРУ (материалы поисковых работ и неопубликованные данные авторов): 1-1 — дунит, 1-2 — серпентинит, 1-3 — клинопироксенит, 1-4 — пикрит, 1-5 — гарцбургит, 1-6 — мафиты, 1-7 — метасоматиты; 2 — Кингашский ПРУ, породы кингашского комплекса [2]: 2-1 — верлит, 2-2 — серпентинит, 2-3 — пироксенит, 2-4 — габбро; 3 — месторождение Котиярви, Финляндия [11]; 4 — месторождение Сопча, Мончегорский рудный район [6]

Fig. 3. Triangle diagram of magmatic complex rocks in the Ni-Ce-Pd system

1 — Kulibinsky POT (materials of prospection and authors unpublished data): 1-1 — dunites, 1-2 — serpentinites, 1-3 — clinopyroxenites, 1-4 — picrites, 1-5 — harzburgites, 1-6 — mafites, 1-7 — metasomatites; 2 — Kingashsk OR, kingashsk complex rocks [2]: 2-1 — verlites, 2-2 — serpentinites; 2-3 — pyroxenites, 2-4 — gabbros; 3 — Kontiyaarvi deposits, Finland [11]; 4 — Sopcha deposits, Monchegorsk ore region [6]



Таблица 1. Вариации химического состава пород кингашского комплекса Кулибинского ПРУ в ряду дуниты — мафиты

Table 1. Variations in the chemical composition of kingashsk complex rocks from Kulibinsky POT in a series dunites-mafites

Наименование	SiO ₂ , %	TiO ₂ , %	ΣFeO, %	MgO, %	Ni, %	Cr, %	Cu, %	Pd, г/т
Дуниты (22*)	42.9	0.05	10.20	37.2	0.26	0.20	0.002	0.08
Перидотиты (5)	41.9	0.10	13.01	27.8	0.08	0.20	0.003	н.д.
Высокомагнезиальные меланопикриты (13)	45.7	0.12	10.44	26.3	0.10	0.19	0.007	1.03**
Пикриты (15)	48.5	0.23	9.50	15.7	0.04	0.11	0.006	0.50
Пироксениты (1)	45.4	0.84	7.31	21.2	0.02	0.25	0.001	0.17
Мафиты (38)	46.8	1.60	13.90	7.5	0.02	0.02	0.020	0.30

Примечание: * — в скобках — количество анализов, ** — единичный анализ ЭПГ в меланопикритах, н. д. — нет данных.

Кулибинского ПРУ схожа с платинометальными месторождениями Балтийского щита, в особенности с месторождением Контиярви (Финляндия) [1, 11].

По результатам МС-ИСП отношение Pd/Pt в пределах Кулибинского ПРУ колеблется ~ от 5 до 20. Концентрации Pt во всех породах Кулибинского ПРУ на порядок ниже концентраций в породах Кингашского РР, но повсеместно отмечаются повышенные концентрации палладия. Содержания палладия на уровне 0.1—0.2 г/т характерны для всех пород в блоках с широким

распространением магматических тел кингашского комплекса (табл. 2), в отдельных пробах содержания Pd достигают 1 г/т. Повышенные концентрации палладия в пробах в виде тонких частиц металлического Pd (100—350 знаков при просыпке 50 г порошка) подтверждены фазовым анализом. Метапикриты повсеместно обнаруживают содержания палладия более 0.5 г/т, что позволяет прогнозировать участки с концентрациями Pd свыше 1—2 г/т. Отношение Pd/Pt в изученных образцах колеблется ~ от 5 до 20.

Таблица 2. Концентрации ЭПГ в породах Кулибинского ПРУ и Кингашского месторождения

Table 2. PGE concentrations in rocks from Kulibinsky POT and Kingash deposit

Наименование породы		Концентрации ЭПГ, в г/т				
		Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
Кулибинский РУ						
Дунит (66*)	среднее	<0.02**	0.092	0.0035	<0.01**	<0.002**
	макс.	0.052	0.3	0.011	0.022	0.011
Серпентинит лизардитовый (26)	среднее	<0.02	0.18	0.010	<0.01	0.0039
	макс.	0.049	0.42	0.031	0.016	0.0094
Метасоматит апогипербазитовый (31)	среднее	<0.02	0.20	0.015	<0.01	0.0039
	макс.	0.057	0.43	0.11	0.019	0.0076
Метапикрит (11)	среднее	<0.02	0.48	0.0098	0.014	0.005
	макс.	0.027	1.03	0.014	0.017	0.008
Брекчии клинопироксенитов (49)	среднее	<0.02	0.20	0.013	<0.01	0.0038
	макс.	0.044	0.4	0.058	0.034	0.0097
Амфиболит*** (109)	среднее	<0.02	0.33	0.0092	<0.01	0.0049
	макс.	0.062	0.84	0.022	0.033	0.0093
Гнейс*** (15)	среднее	0.028	0.44	0.0070	<0.01	0.0066
	макс.	0.061	0.98	0.0089	0.011	0.0096
Кингашское месторождение [10]						
Дунит (6)	среднее	0.38	0.67	н. д.	н. д.	н. д.
	макс.	0.44	0.9	н. д.	н. д.	н. д.
Дунит серпентинизированный (32)	среднее	0.28	0.39	н. д.	н. д.	н. д.
	макс.	0.77	0.88	н. д.	н. д.	н. д.
Серпентиниты лизардитовые (35)	среднее	0.48	0.57	н. д.	н. д.	н. д.
	макс.	1.83	1.03	н. д.	н. д.	н. д.
Серпентиниты антигоритовые (28)	среднее	0.59	0.78	н. д.	н. д.	н. д.
	макс.	1.63	2.97	н. д.	н. д.	н. д.
Метасоматиты (22)	среднее	0.4	0.6	н. д.	н. д.	н. д.
	макс.	1.24	1.54	н. д.	н. д.	н. д.

Примечания: * — в скобках — количество анализов, ** — в большей части выборки концентрации элемента ниже порога чувствительности анализа; *** — концентрации ЭПГ в амфиболитах и гнейсах Кулибинского РУ даны для пород рудоносных горизонтов, а не для всех аналогичных пород рудного узла; н. д. — нет данных.

В разрезе скважин 25 и 61 (рис. 4) выделено 14 тел с содержаниями палладия свыше 0.5 г/т. Мощности их колеблются от 1 до 12 м, средние содержания палладия от 0.54 до 0.76 г/т (максимальное по отдельным пробам до 1 г/т). Наиболее перспективными на обнаружение промышленных скоплений ЭПГ в пределах потенциального рудного узла являются метапикриты кингашского комплекса. На разрезе по скважине С-15/62 (рис. 5) отображён участок толщи, вмещающей тела метапикритов, фрагментарно проанализированный на ЭПГ. На разрезе видны закономерности распределения палладия в телах метапикритов: от кровли к подошве (как отдельных пластов, так и сближенных тел метапикритов, объединённых на плане в пачки) отмечается закономерное увеличение концентраций палладия; за пределами пикритовых тел концентрации палладия резко падают. Самые высокие в пределах рудного узла концентрации ЭПГ обнаружены в нижних, наиболее магнезиальных частях пикритовых пачек; здесь же обнаружена равномерно вкрапленная сульфидная минерализация на уровне ~ 5 %, что в полтора-два раза выше, чем в верхних частях пикритовой толщи. Для разреза пикритовой толщи характерно цикличное распределение Cr, Ni и ЭПГ, подобная цикличность распределения отмечается в рудоносных породах Кингашского РР и других рудоносных расслоенных интрузиях [2].

Обсуждение результатов исследования

Особенности геохимической зональности, последовательное изменение минерального состава и характера рудной минерализации в отдельных телах обнаруживают сходство изучаемых тел кингашского комплек-

са с типичными расслоенными интрузиями мафит-ультрамафитового состава. Это свидетельствует, вероятно, об их формировании в ходе дифференциации исходного высокомагнезиального пикритового расплава в неоднократно возникающих промежуточных магматических камерах. Дифференциация, главным образом, осуществлялась гравитационной отсадкой [3] с последующим внедрением порций расплава во вмещающие вулканогенно-осадочные толщи без формирования крупных расслоенных массивов. Эволюция расплава проходила с последовательным образованием пород: дуниты → перидотиты → пикриты → пироксениты → мафиты.

Установлено, что породы Кулибинского ПРУ обеднены серой и крайне редко содержат сульфидную вкрапленность свыше 5%. Этим обусловлена их низкая перспективность на обнаружение промышленных скоплений сульфидных Cu-Ni руд. При том в ультрамафитах и мафитах отмечаются повышенные концентрации ЭПГ, достигающие 1 г/т. По характеру рудоносности магматические образования Кулибинского ПРУ схожи с расслоенными интрузиями, вмещающими малосульфидные платинометалльные руды. Таким образом, перспективы Кулибинского ПРУ связаны с малосульфидным платинометалльным орудением.

Исходя из описанных особенностей геологического строения и рудоносности можно сделать вывод, что наиболее перспективными на обнаружение промышленных скоплений ЭПГ в пределах потенциального рудного узла являются метабазагит-пикритовые тела кингашского комплекса. В них повсеместно обнаруживаются концентрации палладия на уровне 0.4–1 г/т. В рудоносных частях таких тел вниз по разрезу возра-

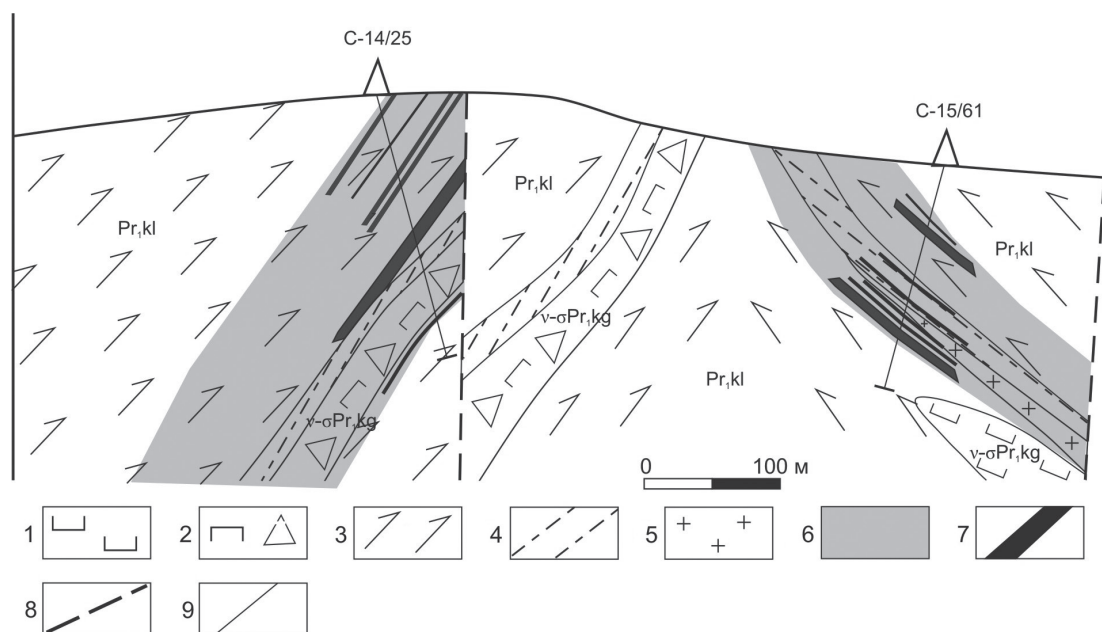


Рис. 4. Геологический разрез по линии скважин С-14/25—С-15/62 с элементами палладиеносности.

1—2 — ультрамафиты кингашского комплекса: 1 — метапикриты; 2 — брекчии клинопироксенитов; 3—4 — кулижинская толща раннего протерозоя: 3 — амфиболиты; 4 — гнейсы, кварц-слюда и кварц-биотит-амфиболовые сланцы; 5 — плагиограниты кирельского (саянского) комплекса; 6 — палладиеносные горизонты, вмещающие сближенные тела палладиевых руд; 7 — рудные тела, выделенные по результатам рядового опробования (средние содержания Pd > 0,5 г/т при мощности более 2 м); 8 — тектонические нарушения; 9 — геологические границы

Fig. 4. Geological cross-section with the elements of Pd-mineralization by the line of drill-holes C-14/25—C-15/62

1—2 — kingash complex ultramafites: 1 — metapicrites; 2 — clynophyroxenite breccias; 3—4 — kulijinskaya Paleoproterozoic stratum: 3 — amphibolites; 4 — gneisses, quartz-micas and quartz-biotite-amphibolite; 5 — plagiogranites of kirelsk (sayansk) complex; 6 — areas of Pd-mineralization; 7 — ore deposits with concentration of Pd > 0.5 ppm; 8 — tectonic faults; 9 — geological lines

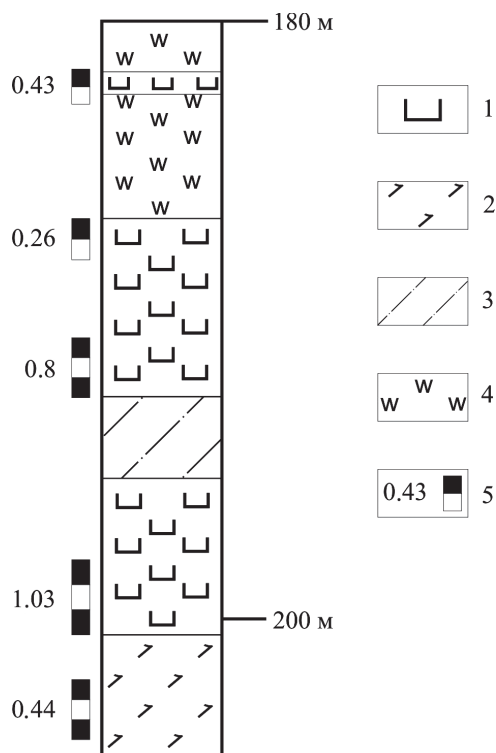


Рис. 5. Фрагмент разреза по скважине С-15/62 (интервал 180—205 м). 1 — метапикриты кингашского комплекса, 2 — амфиболиты кулижинской толщи, 3 — амфибол-слюдяные и карбонат-амфиболовые сланцы кулижинской толщи, 4 — кварциты кулижинской толщи, 5 — интервалы, проанализированные на ЭПГ и содержания Pd в г/т

Fig. 5. Part of drill-hole C-15/62 cross-section (interval 180—205 m). 1 — kingash complex metapicrites, 2 — kulijinsk stratum amphibolites, 3 — kulijinsk stratum amphibole-micas and carbonate-amphibolite schists, 4 — kulijinsk stratum quartzites, 5 — intervals, analyzed on a PGE and Pd concentrations in ppm

стает магнезиальность, в кровельной части тел эти породы по химическому и минеральному составу близки к меланократовым мафитам (пикробазальтам), в приподожвенной — высокомагнезиальным ультрамафитам (оливиновым пикритами). Расположение малосульфидной платинометаллической минерализации в зоне перехода от мафитов к ультрамафитам обнаруживает сходство изучаемого объекта с классическими расслоенными массивами, вмещающими крупнейшие платинометаллические месторождения.

В целом для пород Кулибинского ПРУ характерно увеличение концентраций палладия с уменьшением магнезиальности и увеличением содержания TiO_2 в породах. Однако в пределах палладиеносных пикритовых толщ наблюдается обратная закономерность: к подошве последних магнезиальность растёт вместе с увеличением концентраций палладия, наиболее высоких значений достигающих в приподожвенных частях пикритовых толщ. Здесь же обнаружена равномерно вкрапленная сульфидная минерализация на уровне ~ 5 %, что в полтора-два раза выше, чем в верхних частях пикритовой толщи. При этом за пределами рудоносных пикритовых тел концентрации палладия резко падают.

Закключение

По результатам поисковых работ на сульфидные медно-никелевые руды в пределах Кулибинского потенциального рудного узла, был выявлен высокий по-

тенциал платиноносности изученной площади и смежных территорий северо-западного окончания Канского ЗКП. Перспективы обнаружения промышленно значимых скоплений ЭПГ связаны с малосульфидными платинометаллическими рудопроявлениями в метапикритах кингашского комплекса и вмещающих их амфиболитогнейсовых толщах. Малосульфидный платинометаллический тип месторождений является новым для региона, и обнаружение объектов такого типа требует переоценки потенциала платиноносности всего Канского ЗКП.

Литература

1. Бабинцев Н. А., Чернышов А. И. Малосульфидные платинометаллические рудопроявления северо-запада Восточно-Саянской платино-никеленоносной провинции как аналог платинометаллических месторождений комплекса Портимо (Финляндия) // Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал. Материалы V международной конференции. Улан-Удэ, 2017. С. 30—32.
2. Глазунов О. М., Богнинов В. И., Еханян А. Г. Кингашское платино-медно-никелевое месторождение. Иркутск, 2003. 192 с.
3. Коматииты и высокомагнезиальные вулканиды раннего докембрия Балтийского щита / Под ред. О. А. Богатикова. Л.: Наука, 1988. 192 с.
4. Ножкин А. Д., Туркина О. М., Бибилова Е. В., Пономарчук В. А. Состав, строение и условия формирования метасадочно-вулканогенных комплексов Канского зеленокаменного пояса (Северо-Западное Присянье) // Геология и геофизика, 2001. Т. 42. № 7. С. 1058—1078.
5. Ножкин А. Д., Чернышов А. И., Туркина О. М. и др. Метасадочные-вулканогенные и интрузивные комплексы Идарского зеленокаменного пояса (Восточный Саян) // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы всероссийской науч. конф. В 2 т. Томск, 2005. Т. 1. Вып. 5. С. 356—384.
6. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. / Под ред. Ф. П. Митрофанова и В. Ф. Смолькина. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2004. В 2 т. 344 с.
7. Чернышов А. И., Бабинцев Н. А., Ворошилов В. Г. Петрографические и минералогические особенности ультрамафитов Кирельского фрагмента Канского зеленокаменного пояса (СЗ Восточного Саяна) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2017. Т. 328. № 1. С. 75—88.
8. Чернышов А. И., Балыкин П. А., Резников И. Г. и др. Вещественный состав пород Кингашского массива и его формационная принадлежность // Геология и минеральные ресурсы Центральной Сибири. Сб. научн. трудов. Красноярск, 2002. Т. 3. С. 128—133.
9. Чернышов А. И., Ножкин А. Д., Мишенина М. А. Петрохимическая типизация ультрамафитов Идарского зеленокаменного пояса Канского блока (Восточный Саян) // Геохимия. 2010. Т. 48. № 2. С. 1—25.
10. Чернышов А. И., Ножкин А. Д., Ступаков С. И. и др. Кингашский мафит-ультрамафитовый массив: геологическое положение, внутреннее строение, вещественный состав и петроструктурный анализ ультрамафитов (Восточный Саян) // Платина России. Проблемы развития, оценки, воспроизводства и комплексного использования минерально-сырьевой базы платиновых металлов. Сб. научн. трудов. Красноярск, 2004. Т. 5. С. 152—175.
11. Iljina, M., Maier, W. D., Karinen, T. PGE-(Cu-Ni) deposits of the Tornio-Narankavaara belt of intrusions (Portimo,



Penikat, and Koillismaa). // Mineral deposits of Finland, Amsterdam: Elsevier, 2015, 133—164.

12. Jensen L. S. A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. Ontario: Ontario Division of Mines publ., 1976, 22 p.

13. Naldrett A. J. Magmatic Sulfide Deposits. Oxford University Press, New York, 1989, 196 p.

References

1. Babintsev N. A., Chernyshov A. I. *Malosulfidnye platino-metal'nye rudoproyavleniya severo-zapada Vostochno-Sayanskoi platino-nikelenosnoi provintsii kak analog platinometal'nykh mestorozhdenii kompleksa Portimo (Finlyandiya)* (Low-sulfidic pge deposits from north-west of East-Sayan platinum-nickel province as an analogue of pge deposits of portimo complex (Finland)). *Ul'tramafit-mafitovye komplekсы: geologiya, stroenie, rudnyi potentsial* (Mafit-ultramafic complexes: geology, structure, ore potential). Proceedings of conference. Ulan-Ude, 2017, pp. 30—32.

2. Glazunov O. M., Bognibov V. I., Ekhanin A. G. *Kingashskoe platino-medno-nikelevoe mestorozhdenie* (Kingash platinum-copper-nickel deposit). Irkutsk, 2003, 192 p.

3. Komatiiti I visokomagnezjalnie vulkaniti rannego dokembriya (Precambrian komatiites and high-magnesian volcanites of Baltic shield). Leningrad: Nauka, 1988, 192 p.

4. Nozhkin A. D., Turkina O. M., Bibikova E. V., Ponomarchuk V. A. *Sostav, stroenie i usloviya formirovaniya metaosadochno-vulkanogennikh kompleksov Kanskogo zelenokamennogo poyasa (Severo-Zapadnoe Prisanie)* (Composition, structure and conditions of forming of metasedimentary-volcanic complexes of Kansk greenstone belt (North-West Sayan)). *Geology and geophysics*, 2001, V. 42, No. 7, pp. 1058—1078.

5. Nozhkin A. D., Chernyshov A. I., Turkina O. M. et al. *Metaosadochnye-vulkanogennye i intruzivnye komplekсы Idarskogo zelenokamennogo poyasa (Vostochnyi Sayan)* (Metasedimentary-volcanic and intrusive complexes of Idarsk greenstone belt (East Sayan)). *Petrology of magmatic and metamorphic complexes: Proceedings of conference*. Tomsk, 2005, V. 1, No.5, pp. 356—384.

6. *Rassloennye intruzii Monchegorskogo rudnogo raiona: petrologiya, orudnenie, izotopiya, glubinnoe stroenie* (Layered

intrusions of Monchegorsk ore region: petrology, ore-potential, isotopia, deep structure) in 2 vol. Eds. Ph. P. Mitrophanov and V.Ph. Smolkin. Apatites: Kolsk science centre of RAS, 2004, 344 p.

7. Chernyshov A. I., Babintsev N. A., Voroshilov V. G. *Petrograficheskie i mineralogicheskie osobennosti ul'tramafitov Kirel'skogo fragmenta Kanskogo zelenokamennogo poyasa (SZ Vostochnogo Sayana)* (Petrographic and mineralogical features of ultramafites from Kirelsk fragment of Kansk greenstone belt (NW of the East Sayan)). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, V. 328, No. 1, pp. 75—88.

8. Chernyshov A. I., Balykin P. A., Reznikov I. G. et al. *Veshchestvennyi sostav porod Kingashskogo massiva I ego formacionnaya prinadlezhnost* (Material composition of Kingash massif rocks and its formational accessory). *Geology and mineral resources of Central Siberia*. Col. of proc. Krasnoyarsk, 2002, V. 3, pp. 128—133.

9. Chernyshov A. I., Nozhkin A. D., Mishenina M. A. *Petrohimicheskaya tipizatsiya ultramafitov Idarskogo zelenokamennogo poyasa Kanskogo bloka (Vostochnyi Sayan)* (Petrochemical typification of ultramafites of Idar green stone belt of Kansk block (East Sayan)). *Geohimiya*, 2010, V. 48, No. 2, pp. 1—25.

10. Chernyshov A. I., Nozhkin A. D., Stupakov S. I. et al. *Kingashskii mafit-ultramafitovyi massiv: geologicheskoe polozhenie, vnutrennee stroenie, veshchestvennyi sostav i petrostrukturnyi analiz ultramafitov (Vostochnyi Sayan)* (Kingash mafite-ultramafite massif: geological position, internal structure, material composition and petrostructural analysis of ultramafites (East Sayan)). *Platina Rossii. Problemy razvitiya, otsenki, vosproizvodstva i kompleksnogo ispol'zovaniya mineralno-syrevoi bazy platinovykh metallov* (Platinum of Russia. Problems of development, assessment, processing of platinum metals). Collection of papers. Krasnoyarsk, 2004, V. 5, pp. 152—175.

11. Iljina M., Maier W. D., Karinen T. PGE-(Cu-Ni) deposits of the Tornio-Narankavaara belt of intrusions (Portimo, Penikat, and Koillismaa). *Mineral deposits of Finland*, Amsterdam: Elsevier, 2015, pp. 133—164.

12. Jensen L. S. A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. Ontario: Ontario Division of Mines publ., 1976, 22 p.

13. Naldrett A. J. Magmatic Sulfide Deposits. Oxford University Press, New York, 1989, 196 p.



НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИЛОНИТЕ ОСНОВНОГО СОСТАВА ИЗ ИЛЬМЕНОГОРСКОГО МИАСКИТОВОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е. В. Медведева^{1,3}, А. Б. Немов¹, В. А. Котляров²

¹Ильменский государственный заповедник, Миасс, ya.andrew808@yandex.ru

²Институт минералогии УрО РАН, Миасс

³Геологический факультет Южно-Уральского государственного университета (НИУ), Миасс

Ильменогорский миаскитовый массив, расположенный в южном сегменте региональной сдвиговой зоны, имеет сложное строение и длительную историю формирования. В статье приведены оригинальные сведения о текстурно-структурных и минералогическо-геохимических особенностях милонита основного состава юго-восточного эндоконтакта массива. Совокупность данных свидетельствует о широком развитии тектоно-метаморфических процессов, сопровождающихся метасоматическими изменениями в интервале температур 500–650 °С и ниже. В породе отсутствуют первичные минеральные парагенезисы. Высокие концентрации LREE и LILE сопоставимы с их содержанием в породах сиенит-карбонатитовой ассоциации.

Ключевые слова: милонит основного состава, ильменогорский миаскитовый массив, мафит-ультрамафитовые породы, сиенит-карбонатитовые породы.

NEW DATA ABOUT MAFIC MYLONITE FROM ILMENOGORSKY MIASKITE MASSIVE (SOUTH URALS)

E. V. Medvedeva^{1,3}, A. B. Nemov¹, V. A. Kotlyarov²

¹Ilmeny State Reserve, Miass

²Institute of Mineralogy UB RAS, Miass

³Faculty of Geology, National Research South Ural State University, Miass Branch

Ilmenogorsky miaskite massif, located in the southern segment of the regional shear zone, has a complicated structure and a long history of formation. This article presented original data about the structural-textural, mineralogical and geochemical features of mafic mylonite from the South-Eastern endocontact of the massif. A set of data shows a wide development of tectonometamorphic processes accompanied by metasomatic changes in the temperature range 500–650 °C and below. The rocks are void of the primary mineral paragenesis. The high concentrations of LREE and LILE are comparable to their concentrations in the rocks syenite-carbonatite association.

Keywords: mafic mylonite, Ilmenogorsky miaskite massif, mafic-ultramafic rocks, syenite-carbonatite rocks.

Введение

Ильменогорский полиметаморфический комплекс (Южный Урал) является южным сегментом региональной сдвиговой зоны, где среди метатерригенных пород расположены ортопороды сиенит-карбонатитовой и мафит-ультрамафитовой ассоциаций. Породы этих ассоциаций образуют тела размером от первых километров до первых метров. Ильменогорский миаскитовый массив (ИММ), сложенный преимущественно породами сиенит-карбонатитовой ассоциации, образует тело каплевидной формы длиной около 18 км и максимальной шириной 4.5 км (рис. 1, а, б). Строение массива неоднородно. Выделяют основное — центральное и линейное — восточное миаскитовые тела, зона между этими телами сложена перемежающимися биотитовыми сиенитами и миаскитами [9].

Миаскиты ИММ, как и все породы комплекса, метаморфизованы и тектонизированы на глубинном уровне региональной сдвиговой зоны [11]. Процессы милонитизации развиваются во всех породах комплекса, преобразовывая их в протомилониты, ультрамилониты и милониты. Формирование тектонитов сопровождалось активной деятельностью флюида, что привело к широкому развитию метасоматических процессов.

Существуют различные взгляды на формирование миаскитов-нефелиновых сиенитов вишнево-ильменогорского полиметаморфического комплекса: «палин-

генно-метасоматическая» [9, 16] «рифтогенная магматическая» [1]; «дизинтегрированная щелочно-ультраосновная интрузия центрального типа» [13, 17].

Изучение пород ИММ позволило выявить степень их тектонической переработки и объяснить неоднородность строения массива тектонометаморфическими преобразованиями и сопровождающими их метасоматическими процессами. Милонит основного состава, обнаруженный в зоне эндоконтакта среди милонитизированных миаскитов, позволяет на основе новых оригинальных данных привести свидетельства полистадийности формирования ИММ.

Геологическое положение

Центральное миаскитовое тело имеет овальную форму, слегка расщепленную к северу. Его ядерная часть сложена преимущественно милонитизированными биотитовыми миаскитами, которые по периферии обрамлены полосами амфиболовых разностей, среди которых, нередко встречаются линзовидные тела меланократовых амфиболовых и гранат-амфиболовых пород — «сандыитов» [5]. Сандыит — меланократовая разновидность нефелинового сиенита (миаскита), впервые описанная А. Н. Заварицким для щелочных пород ИММ. Порода характеризуется основным составом с суммой щелочей 10–13 мас. % и вариативностью химического состава, соответствующей группе малиньит-ийолит-уртит, и представляет собой продукт

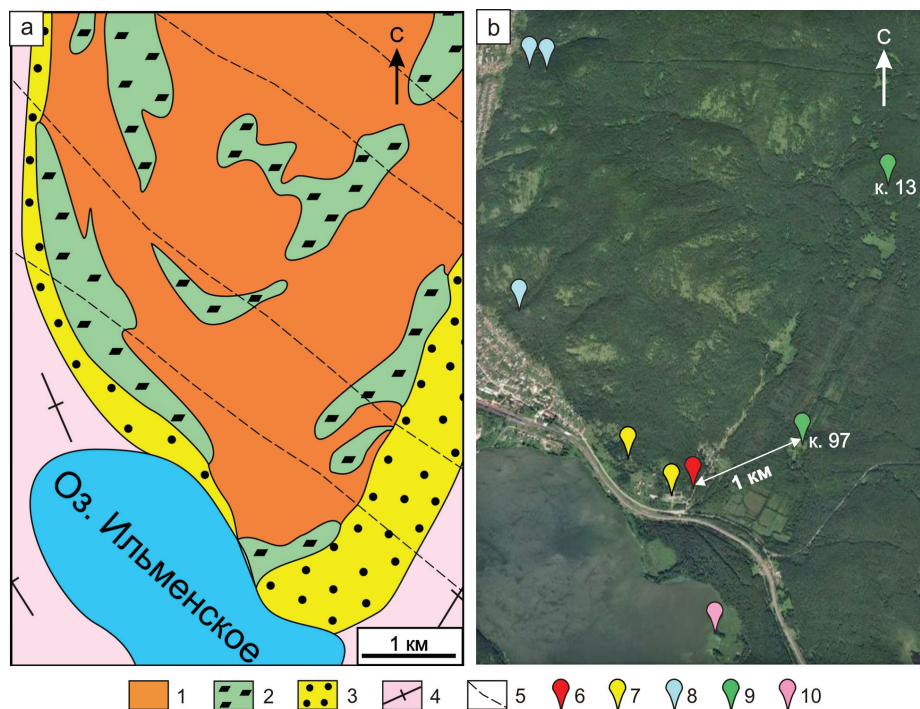


Рис. 1. Схематическая геологическая карта (a) Ильменогорского миаскитового массива (Левин и др., 1974) и спутниковый снимок территории (Google Earth, 2017) (b).

1 — биотитовые миаскиты, 2 — амфиболовые миаскиты, 3 — фениты, 4 — амфибол-гнейсово-плаггиомигматитовые породы селянжинской серии, 5 — разломы; 6—10 — места отбора проб (6 — мylonит основного состава, 7 — миаскиты, 8 — сандыиты, 9 — метальтрамафит копи 97, 10 — скаполит-диопсид-амфиболовые сланцы)

Fig. 1. Schematic geological maps (a) of the Ilmenogorsky miaskite massif (Levin et al., 1974) and image of area (Google Earth, 2017) (b).

1 — biotite miaskites, 2 — amphibole miaskite, 3 — fenite, 4 — amphibolite-gneiss-plagiomigmatite rocks of Selyankino Group, 5 — late faults; 6—10 — the place of samples (6 — mylonite mafic composition, 7 — miaskites, 8 — sandyites, 9 — metaultramafite from outcrop 97, 10 — scapolite-diopside-amphibole shists)

метасоматического изменения миаскитов, преобразованных в поздних линейных тектонических ослабленных зонах [14].

Среди мylonитизированных миаскитов центрального тела у восточной границы был обнаружен блок пород основного состава (3 × 5 м) серо-зеленого цвета. Структура породы мелкозернистая, текстура тонкополосчатая. Порода интенсивно деформирована, визуально заметна мylonитизация и сигмоидная форма порфирокласт (рис. 2). В крупных σ-порфирокластах плоскостное направление совпадает с направлением системы пластических сколов С, параллельные сдвигу [6, 23]. Более мелкие порфирокласты имеют чаще эллипсоидальную форму и испытывают дополнительное вращение, сопровождаемое рекристаллизацией. Совокупность особенностей текстурно-структурных и вещественного состава позволяет отнести породу к мylonитам основного состава.

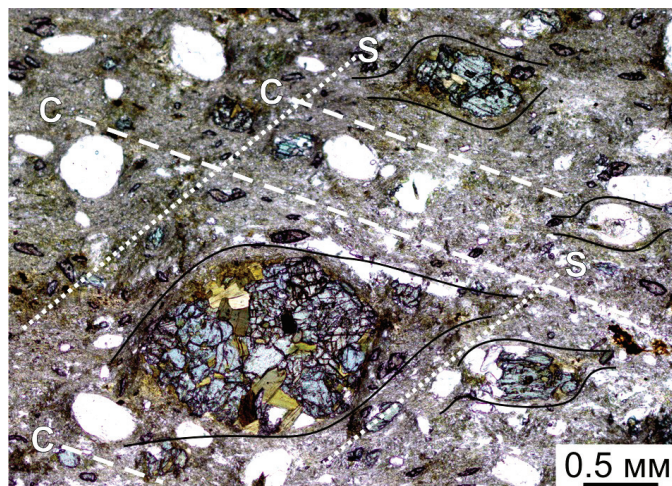


Рис. 2. Сигмоидные порфирокласты в мylonите основного состава

Fig. 2. Microfotos of σ-porphyroclasts from mafic mylonite

Линзообразные тектонизированные тела основного состава присутствуют и в метатерригенном обрамлении ИММ. У его юго-восточной границы среди амфиболит-гнейсовой толщи с кварцитами расположено меридионально вытянутое тело метальтрамафитов (копь 97, размером 40 × 60 м), сложенное породами оливин-флогопит-рихтеритового состава, по химическому составу и минералогическим особенностям (тетраферрифлогопит, форстерит и др.) соответствующее щелочным ультрамафитам. Севернее тела метальтрамафитов у границы ИММ располагается тело флогопит-амфиболового пегматита (копь 13, размером 4 × 8 м). В районе копи 13 и южнее тела мylonита основного состава располагаются меридионально вытянутые пластообразные тела скаполит-диопсид-амфиболовых сланцев, которые рассматриваются как продукты высокотемпературного метасоматического процесса по основным породам [3].

Возрастные датировки (циркон U/Pb SHRIMP) миаскитов ИММ свидетельствуют о полихронности и полистадийности формирования и метасоматической природе пород [7].

Методы исследования

Текстурно-структурные особенности породы и соотношения минералов в них были исследованы на микроскопе Olympus BX 51. Состав петрогенных компонентов пород был определен атомно-абсорбционным методом (аналитики Л. Б. Лапшина, Н. В. Шаршуева), редкоземельные и редкие элементы — ICP-MS (аналитики К. А. Филиппова, М. С. Свиренко). Химические анализы составов минералов выполнены на растровом электронном микроскопе РЭММА-202 М с энергодисперсионной приставкой LZ Link Systems с Si-Li детектором. Стандарты: AstJMEХ scientific Limited MJNM 25-53 Mineral Mount serial № 01-44. Режим съемки: разрешение детектора 160 эВ, ускоряющее напряжение 20–30 кВ, сила тока 3×10^{-3} А, диаметр пучка 1–2 мкм. Коррекция данных производилась с использованием программы «Magellanes».

**Петрография и минералогия**

Милонит основного состава имеет порфиро-клас-товую структуру, полосчатую текстуру. Минеральный состав: плагиоклаз 35—40 %, слюда группы биотита 25—40 %, ортоклаз-микроклин 15—20 %, пироксен 5—10 %, 3—5 % акцессорных минералов (титанит, апатит, циркон, алланит-(Се), канкринит, пирит) и менее 1 % вторичных минералов (каолинит). Порфиро-клас-ты овальной или σ -идной формы, составляющие до 25—30 % от объема породы, представлены зернами пироксена, калиевого полевого шпата, титанита, реже циркона, расположены среди мелкозернистого матрикса, состоящего из слюды, калиевого полевого шпата и плагиоклаза (рис. 2) и имеющего гранолепидобластовую структуру.

Полевые шпаты в породе представлены как в порфиро-клас-тах (0.1—1 мм), так и в матриксе, где образуют мелкие ксеноморфные зерна (0.001—0.02 мм).

Калиевый полевой шпат порфиро-клас-т — микро-клин с незначительной примесью Ва (табл. 1) замещается альбитом (Ab 91—97) с образованием структуры «ядро-оболочка» (рис. 3, а).

Порфиро-клас-ты, сложенные плагиоклазом часто имеют овальную форму, иногда в них хорошо заметны фрагменты полисинтетических двойников или сростки зерен, в которых присутствуют включения зерен биотита (до 0.03 мм) и игольчатых кристаллов апатита (менее 0.01 мм), содержащие двухфазные газовой-жидкие включения (рис. 3, с, д).

Флогопит образует две генерации: первая (Phl₁) представлена гипидиоморфными индивидами (0.01—0.3 мм), образующими вместе с пироксеном порфиро-клас-ты (рис. 3, б) или мелкими чешуйками — включениями в плагиоклазе (рис. 3, с), эгирин-диопсиде или титаните; вторая (Phl₂), наряду с другими минералами, составляет матрикс, представлена ксеноморфными чешуйчатыми зернами, часто деформированными расположенными вдоль милонитовой полосчатости, а также развивается по ламелям и трещинам в пироксене. Для флогопита характерны невысокая железистость f 38 % (Phl₂) — 42 % (Phl₁), незначительные концентрации Mn. Флогопит первой генерации (Phl₁) характеризуется повышенными концентрациями титана (до 0.15 к.ф.), присутствием кальция (до 0.08 к.ф.). Флогопит второй генерации (Phl₂) фиксирует низкие концентрации титана (0.07—0.05 к.ф.) и отсутствие кальция.

Пироксен представлен в виде порфиро-клас-т (0.2—2 мм), состоящих из сростков или отдельных раздробленных зерен с округлыми краями. По периферии индивидов пироксена, по плоскостям спайности и трещинам развивается флогопит, реже в порфиро-клас-тах встречаются сростания зерен пироксена и гипидиоморфных зерен флогопита (рис. 3, б). Состав пироксена соответствует эгирин-диопсиду $\text{Jad}_{6-9}\text{Aeg}_{14-27}\text{Di}_{67-77}$ (f 32—40 %), характеризуется вариациями концентраций Na от 0.22 до 0.31 к.ф. в позиции М (2) и повышенным содержанием Al до 3—4.3 мас. % ($\text{Al}(\text{M}_1)/\text{Al}(\text{T}) = 0.7\text{—}1.5$).

Таблица 1. Химический состав минералов из милонита основного состава (мас. % и к. а. ф.)**Table 1.** Chemical composition of minerals from mafic mylonite (wt. %, f. u.)

Мин.	Aeg-Di			Phl ₁		Phl ₂		Kfs		Ab		Ttn		Aln	Zrn
Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	51.74	51.84	52.09	40.05	38.27	40.05	40.57	61.44	63.11	66.24	67.48	30.34	30.60	37.84	32.70
TiO ₂	0.11	0.26	0.21	1.49	2.74	0.84	0.99	—	—	—	—	37.49	38.43	—	—
Al ₂ O ₃	3.40	4.22	3.11	12.74	14.35	14.13	14.11	19.42	18.90	20.87	20.07	1.94	1.59	17.79	—
FeO	11.55	9.18	11.49	18.20	18.22	17.84	17.21	0.83	0.10	0.11	0.22	1.21	1.09	12.63	—
MnO	0.05	0.05	0.10	0.20	0.26	0.17	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	9.62	10.74	9.71	14.03	13.84	13.64	14.76	0.31	0.16	—	—	—	—	1.17	—
CaO	18.22	19.74	18.32	2.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.43	0.72	27.28	27.35	10.94	—
Na ₂ O	4.35	3.07	4.02	—	—	—	—	1.57	1.73	10.47	11.13	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	7.92	9.53	9.30	8.75	12.76	13.34	0.44	0.12	—	—	—	—
Сумма	99.05	99.10	99.05	96.77	97.21	95.97	96.51	99.86	99.21	99.56	99.74	99.14	99.05	98.49	99.34
Si	1.92	1.92	1.94	3.03	2.87	2.92	2.58	2.89	2.95	2.92	2.97	0.99	1.00	3.39	1.00
Ti	0.00	0.01	0.00	0.08	0.15	0.07	0.05	—	—	—	—	0.93	0.95	—	—
Al	0.15	0.18	0.14	1.14	1.27	1.27	1.06	1.08	1.04	1.08	1.03	0.08	0.06	1.87	—
Fe ³⁺	0.32	0.18	0.27	1.15	1.14	1.13	0.91	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ²⁺	0.04	0.11	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.94	—
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.53	0.59	0.54	1.58	1.55	1.59	1.40	0.02	0.01	—	—	—	—	0.16	—
Ca	0.72	0.78	0.73	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.03	0.96	0.96	1.05	—
Na	0.31	0.22	0.29	—	—	—	—	0.14	0.16	0.89	0.95	—	—	—	—
K	—	—	—	0.76	0.91	0.94	0.71	0.77	0.80	0.03	0.01	—	—	—	—

Примечание. Ab — альбит; Aeg-Di — эгирин-диопсид; Aln — алланит; Ap — апатит; Kfs — калиевый полевой шпат; Phl_{1,2} — флогопит (I и II генерации); Py — пирит; Tnt — титанит; Zrn — циркон. «—» — не обнаружено. Примеси, мас. % и к.ф.: BaO 3.53 — 0.07 (ан. 8), 1.78 — 0.03 (ан. 9); Nb₂O₅ 0.88 — 0.01 (ан. 12); в ан. 14 — La₂O₃ 7.59 — 0.25, Ce₂O₃ 9.23 — 0.30, Pr₂O₃ 0.29 — 0.01, Nd₂O₃ 1.00 — 0.03; в ан. 15 — ZrO₂ 66.23 — 0.99, HfO₂ 0.41 — 0.00. РЭММА-202, аналитик Котляров В. А.

Note. Ab — albite; Aeg-Di — aegirine-diopside; Aln — allanite; Ap — apatite; Kfs — K-feldspar; Phl_{1,2} — phlogopite (I and II generations); Py — pyrite; Tnt — titanite; Zrn — zircon. «—» — not determined. Trace elements, wt. % and f.u.: BaO 3.53 — 0.07 (sam. 8), 1.78 — 0.03 (sam. 9); Nb₂O₅ 0.88 — 0.01 (sam. 12); to sam. 14 — La₂O₃ 7.59 — 0.25, Ce₂O₃ 9.23 — 0.30, Pr₂O₃ 0.29 — 0.01, Nd₂O₃ 1.00 — 0.03; to sam. 15 — ZrO₂ 66.23 — 0.99, HfO₂ 0.41 — 0.00. REMMA-202, analyst V. A. Kotlyarov.

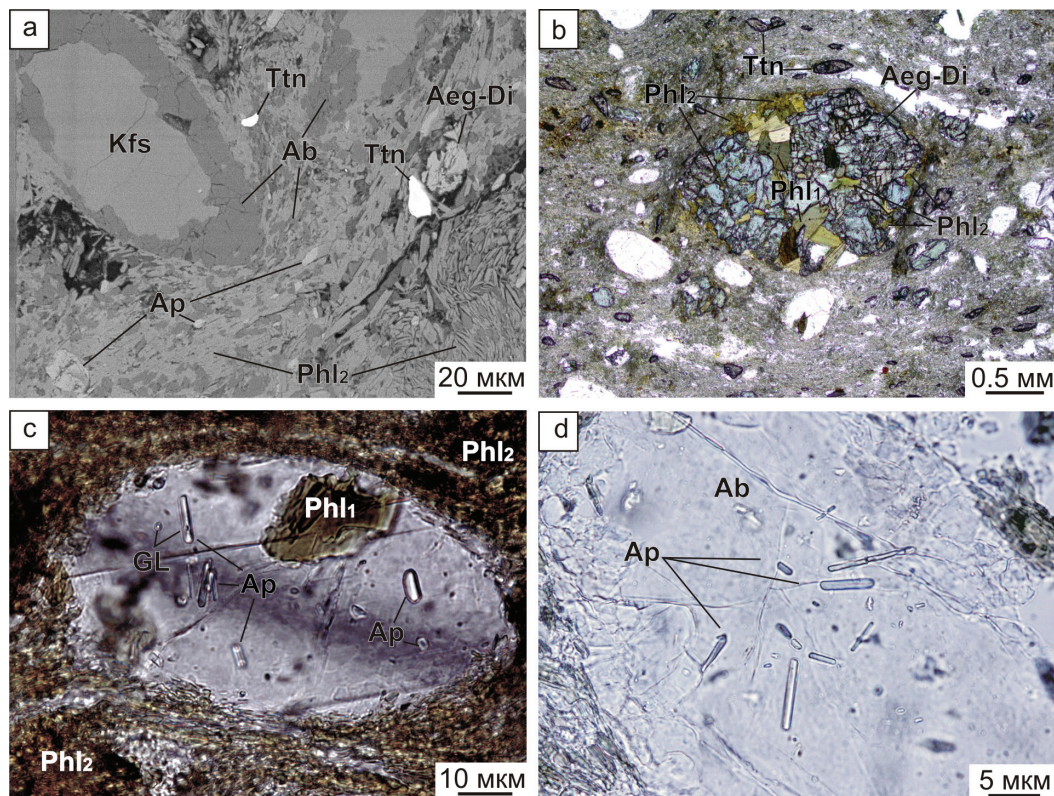


Рис. 3. Микрофотографии милонита основного состава. *Изображения:* а — микроструктура порфирокласта «ядро-оболочка»: калиевый полевой шпат (Kfs), замещаемый альбитом (Ab). Матрикс: ориентированные чешуйки флогопита (Phl₂) и рекристаллизованные зёрна полевых шпатов. (BSE-фото); б — порфирокласт эгирин-диопсида (Aeg-Di) в сростании с гипидиоморфными зёрнами флогопита (Phl₁). По спайности эгирин-диопсида (Aeg-Di) и периферии порфирокласта развивается флогопит (Phl₂). с — порфирокласт альбита с газовой-жидкими включениями (GL) в апатите, флогопитом (Phl₁); д — то же с включением игольчатых кристаллов апатита (Ap₁). б–д — шлифы без анализатора. Обозначения минералов см. Примечание к табл. 1.

Fig 3. Microfotos of mafic mylonite. *Images:* а — porphyroclasts microstructure «core — mantle»: K-feldspar (Kfs) with albites of the rims. The matrix: oriented flakes of phlogopite (Phl₂) and recrystallised grains of feldspars (BSE- image); б — porphyroclast of aegirine-diopside (Aeg-Di) in intergrowth with anhedral grains of phlogopite (Phl₁). Replacement of the aegirine-diopside (Aeg-Di) by phlogopite (Phl₂) from the cleavage and rims of porphyroclast. Thin section without the analyzer; с — albite porphyroclasts with inclusions of the gas-liquid (GL) in apatite, phlogopite (Phl₁) and with (d) inclusions of needle crystals of apatite (Ap₁). Thin sections without the analyzer. The mineral abbreviations see please the note to table 1

Титанит, наряду с апатитом, является одним из самых распространенных акцессорных минералов. Представлен овальными порфирокластами (0.08–0.1 мм) с включениями округлых индивидов альбита, апатита и флогопита (Phl₁). Характеризуется однородным составом Al (0.06–0.07 к. ф.) и следами Nb (от 0.0–0.1 к. ф.). Апатит образует две генерации: первая (Ap₁) — в виде удлиненных и игольчатых (0.002–0.015 мм) кристаллов с включениями газовой-жидкой фазы, встречающаяся только во включениях в альбите; вторая (Ap₂) представлена округлыми или эллипсовидными зёрнами, а также их обломками (0.01–0.06 мм), часто расположенных в матриксе, реже в качестве включения в титаните. Состав апатита не был изучен. Циркон представлен корродированными и раздробленными удлиненными зёрнами (0.01–0.1 мм), расположенными в матриксе породы. В крупных индивидах циркона встречаются округлые включения флогопита (Phl₁) величиной 0.005–0.01 мм. В центральной части зерен циркона содержатся примеси UO₂ (0.41 мас. %) и ThO₂ (0.64 мас. %), а в краевой части отсутствуют. Концентрации Hf в нем постоянны — 0.01 к.ф. алланит-(Ce) образует идиоморфные удлиненно-призматические кристаллы (0.02–0.03 мм) среди матрикса, содержащие высокие концентрации La (0.25 к. ф.), Ce (0.30 к. ф.). В альбите обнаружены включения кристаллов пирита (0.015 мм) со следами

Ni (0.32 мас. %) и канкринита (0.008 мм) с высоким содержанием S (9.88 мас. %).

Милонитизированные биотитовые миаскиты, вмещающие тело основного состава, характеризуются линзовидно-полосчатой текстурой и порфирокластовой, гранолепидобластовой (матрикс) структурой. Минеральный состав: калиевый полевой шпат — 30–35 %; нефелин 20–30 %; биотит 20–30 %; альбита 10–15 %; акцессорные минералы (apatite, titanite, ilmenite, magnetite, zircon, calcite, allanite-(Ce), pyrochlore-(Ce)) 2–3 %. Содержание матрикса в породе > 30–40 %, что соответствует протомилониту [24]. Порфирокласты сложены индивидами или сростками калиевого полевого шпата и нефелина размером от 0.4 до 1.5 мм. Они имеют угловатую, ромбовидную форму, отчетливо маркируются окружающим его биотитом. Порфирокласты осложнены деформационными трещинами и микросдвигами. Хрупко-пластические деформации в них проявляются в волнистом угасании, деформационных двойниках, полосах перегиба, блокировании. Часто порфирокласты калиевого полевого шпата замещаются альбитом с образованием «пламневидных» агрегатов. В некоторых индивидах калиевого шпата обнаруживается структура «ядро-оболочка» и формируются «тени давления» параллельно плоскостям сдвига (С-плоскостям). Биотит в матриксе представ-

лен гипидиоморфными, часто деформированными и изогнутыми зернами, расположенных преимущественно в тенях давления, или в виде тонкозернистых ксеноморфных чешуек, расположенных в С-плоскостях милонита.

Петрогеохимические особенности

Милонит основного состава (табл. 2) формально соответствует полевошпатовому ийолиту [15] — щелочной основной породе (рис. 4).

Для сравнительной характеристики породы были использованы данные химического состава тел метамафитов и метаультрамафитов, расположенных в непосредственной близости от тела милонита основного состава, и меланократовые разновидности (сандыит) пород из ИММ (см. рис. 1, а, табл. 2). По сравнению с вмещающими миаскитами в милоните основного состава фиксируются повышенные содержания TiO_2 , CaO , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и MgO , и пониженные — SiO_2 и Al_2O_3 (рис. 5). Максимально высокие концентрации TiO_2 отмечены в сандыитах ИММ, а максимально высокие концентрации CaO и MgO в метаультрамафитах к. 97.

Диопсид-скаполитовые породы, являющиеся продуктами высокотемпературного метасоматоза [3], имеют более высокие концентрации CaO , MgO , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Al_2O_3 .

Суммарная концентрация REE в милоните основного состава (560 г/т) выше, чем в миаскитах (100—300 г/т), но ниже чем в сандыитах (500—1000 г/т). Концентрации LREE в милоните основного состава сопоставимы с их содержаниями в сандыите. Концентрации HREE ниже, чем в милоните (в 1.6—3.6 раз), сандыите (ряд от Gd до Lu), метаультрамафите к. 97 (от Tm до Lu в 1.5—2.3 раза), но сопоставимы с содержаниями этих элементов в скаполит-пироксен-амфиболовых сланцах (рис. 6, а).

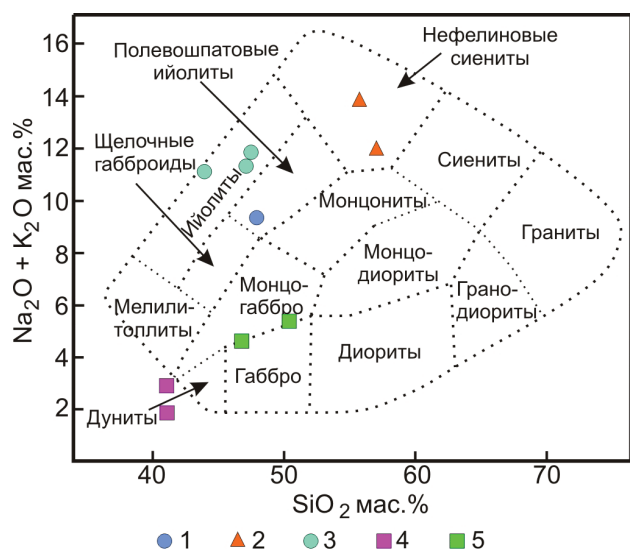


Рис. 4. Расположение составов (мас. %) пород основного отряда на диаграмме TAS. Условные обозначения: 1 — милонит основного состава; 2 — миаскиты; 3 — сандыиты; 4 — метаультрамафит копи 97; 5 — скаполит-диопсид-амфиболовые сланцы

Fig. 4. Located of composition (wt. %) of the mafic rocks order on TAS plot. Legend: 1 — mafic mylonite; 2 — miaskites; 3 — sandyites; 4 — metaultramafite from outcrop 97; 5 — scapolite-diopside-amphibole shists

Таблица 2. Представительные анализы химического состава милонита основного состава (1), миаскита (2), сандыита (3), метаультрамафита (4) и скаполит-диопсид-амфиболовых сланцев (5) (мас. %, г/т)

Table 2. Representative analyses of chemical composition of mafic mylonite (1), miaskite (2), sandyite (3), metaultramafite (4) and scapolite-diopside-amphibole shists (5) (wt. %, ppm)

	1	2	3	4	5
SiO_2	47.86	55.66	47.48	41.36	50.46
TiO_2	1.72	0.51	2.75	4.65	0.88
Al_2O_3	15.82	21.67	17.09	8.07	18.85
FeO	2.93	1.98	4.92	9.43	4.41
Fe_2O_3	6.48	1.02	3.92	7.42	4.00
MnO	0.18	0.12	0.54	0.60	0.18
MgO	7.20	0.35	2.48	4.65	2.22
CaO	4.49	2.07	6.45	15.64	13.00
Na_2O	3.32	6.54	5.86	3.62	3.95
K_2O	5.92	7.18	5.86	2.06	1.17
P_2O_5	1.16	0.14	0.49	1.15	0.24
П.п.п	2.82	1.90	1.64	0.56	0.78
Sum.	99.9	99.14	99.48	99.21	100.14
La	112	17.3	215	123	6.28
Ce	274	32.1	457	172	16.4
Pr	27.2	2.90	48.1	13.4	2.21
Nd	106	9.24	162	38.7	10.4
Sm	14.9	1.08	24.4	4.61	2.51
Eu	4.17	0.45	7.02	1.01	0.90
Gd	11.9	0.88	21.6	2.98	2.76
Tb	1.08	0.14	2.21	0.51	0.41
Dy	5.16	0.70	11.7	3.29	2.71
Ho	0.87	0.12	2.51	0.70	0.54
Er	2.41	0.36	12.6	2.16	1.55
Tm	0.29	0.05	0.90	0.34	0.22
Yb	1.77	0.31	5.60	2.54	1.46
Lu	0.25	0.04	0.81	0.41	0.23
Be	3.99	2.36	10.7	4.65	—
V	159	48.7	158	35.5	154
Cr	96.0	4.74	36.5	1740	9.57
Co	32.9	1.52	11.5	109	19.6
Ni	97.5	2.46	7.24	2290	27.9
Cu	17.3	1.12	14.8	31.3	544
Zn	92.1	307	212	216	107
Rb	227	176	100	73.4	26.2
Ba	2895	599	5272	50.1	107
Sr	1658	1289	1800	64.1	316
Y	21.9	3.33	64.6	21.1	13.0
Zr	219	20.5	425	4.65	18.6
Nb	78.7	163	322	19.2	5.94
Mo	0.87	<0.03	1.77	1.56	1.66
Cd	0.32	0.58	0.80	0.21	0.09
Sn	1.40	0.75	3.77	0.33	1.68
Sb	0.38	0.23	54.0	0.02	0.73
Hf	5.94	0.48	12.7	0.14	0.82
Ta	2.58	5.47	12.9	0.03	3.45
W	1.00	<0.02	0.29	—	1.63
Pb	6.81	11.7	4.06	1.90	28.2
Th	8.43	14.0	36.1	12.0	0.99
U	1.91	8.14	2.09	0.21	2.30

Примечание. Условные обозначения см. рис. 4.

Note. legend to Fig. 4.

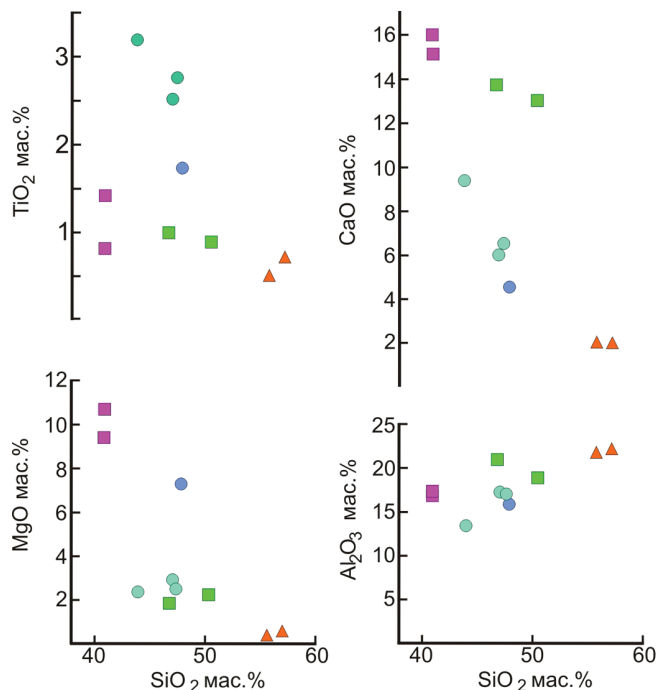


Рис. 5. Бинарные диаграммы для пород используемых в работе (см. текст). Условные обозначения см. рис. 4

Fig. 5. Binary diagrams for analyzed rocks in article (see text). Note: legend to Fig. 4

Порода также характеризуется отсутствием европиевой аномалии $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.97$.

Среди элементов-примесей фиксируются высокие концентрации литофильных элементов — Ba, Sr, Rb, Li и Cs и высокочargedных — Nb, Ta, Th, U, Zr, Hf и Y (рис. 6, b). Заметны повышенные концентрации сидерофильных транзитных элементов: Cr — в 40 раз выше, чем в хондрите, а Co и Ni — в 2 раза. Распределение и концентрации в милоните основного состава крупноионных литофильных (LILE) компонентов сопоставимы с миаскитами и сандыитами, а высокочargedных (HFSE) и транзитных компонентов сидерофильной группы — со скаполит-диопсид амфиболовыми сланцами и метавулканитами.

Обсуждение результатов

Текстурно-структурные особенности милонита основного состава — сигмоидная форма порфирокластов, присутствие порфирокластов полевых шпатов со структурой «ядро-оболочка» — свидетельствуют о формировании этой породы в условиях средней степени [24, p 75] метаморфизма (T 500–650 °C) и высокой скорости рекристаллизации материала порфирокласт [5, с. 189–190] по отношению к матриксу, что свидетельствует о неравновесности процессов в породе. Наличие в порфирокластах альбита включений игольчатых кристаллов апатита, часто содержащих двухфазные газовой-жидкие включения, характерно для плагиоклазов из метасоматизированных основных пород [8]. В порфирокластах альбита наряду с гексагональными включениями апатита и изометричными пирита содержатся гипидиоморфные образования канкринита. В милонитизированных миаскитах, вмещающих тело милонита основного состава, канкринит развивается по периферии индивидов нефелина или полностью замещает их. Экспериментальные данные и наблюдения за при-

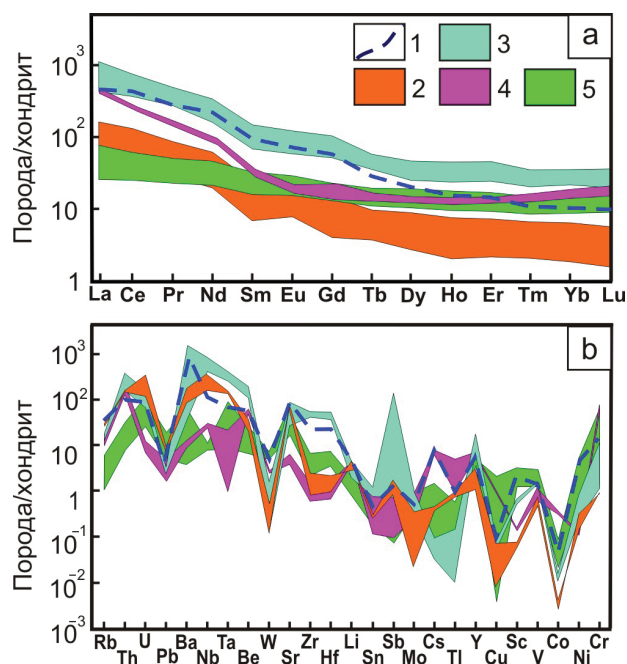


Рис. 6. Диаграммы распределения редкоземельных (a) и редких (b) элементов. Условные обозначения: 1 — милонит основного состава; 2 — миаскиты; 3 — сандыиты; 4 — метавулканит копи 97; 5 — скаполит-диопсид-амфиболовые сланцы

Fig. 6. Plots of distribution of REE (a) and trace (b) elements. Legend: 1 — mafic mylonite; 2 — miaskites; 3 — sandyites; 4 — metavulcanite from outcrop 97; 5 — scapolite-diopside-amphibole schists

родными минеральными ассоциациями указывают на устойчивость нефелина при температурах выше 700 °C, а канкринита ниже 500 °C [18, 21]. Присутствие канкринита в альбите свидетельствует о развитии метасоматических процессов, связанных с милонитизацией и весьма схожих по геохимическим особенностям с процессами фенитизации [4]. Не исключено, что этот факт может свидетельствовать о смешивании материала мафит-ультрамафитовой и сиенит-карбонатитовой ассоциаций в твердо-пластичном состоянии на глубинном уровне сдвиговой зоны [2].

Пироксен представлен эгирин-диопсидом, является типичным минералом щелочных и щелочно-ультраосновных комплексов и фенитовых ореолов этих комплексов. Его химический состав в милоните основного состава отличается от эгирин-авгитов из сандыитов (рис. 7, а) более низким содержанием Na_2O (3.07–4.35 мас. %) и повышенным значением кальциевости $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}) \cdot 100$ (45–47). Метасоматиты основного состава, расположенные среди серпентинитов Няшевского массива [12], содержат диопсид схожего состава и образованы под влиянием флюида, сопровождающего сдвиговые деформации и обеспечивающего мобильность таких компонентов как Al, Ti, K, Ba и LREE.

Флогопит из милонита основного состава изменяет состав от Phl_1 к Phl_2 , что отражает изменения условий образования, выраженные в снижении температуры в условиях средней степени метаморфизма. В милонитизированных миаскитах развивается аннит, в слюде из сандыитов отмечено увеличение флогопитового минерала (рис. 7, b), а в метавулканитах копи 97 определен тетраферрифлогопит.

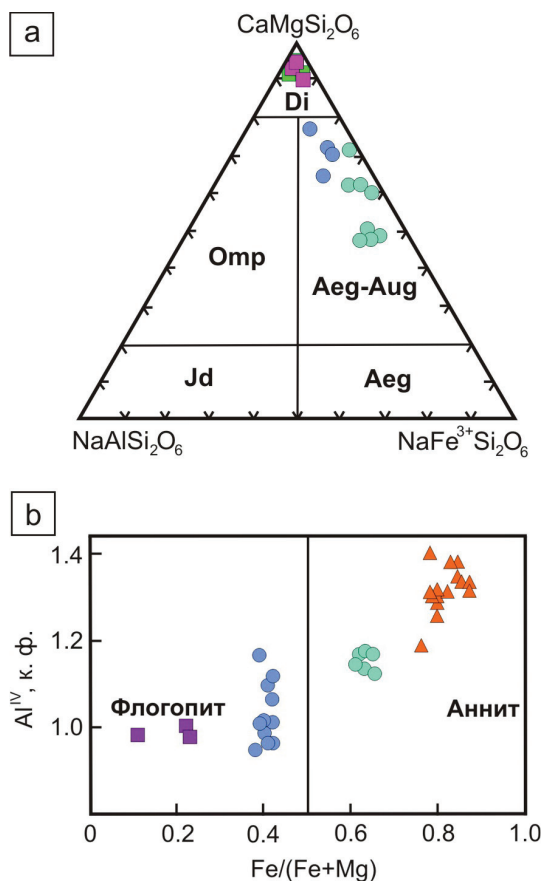


Рис. 7. Диаграммы составов пироксенов (а) и биотитов (б). Условные обозначения см. рис. 4

Fig. 7. Diagrams of the compositions pyroxenes (a) and biotites (b). Note: legend to Fig. 4

Титанит в породе является минералом-концентратором Nb. Содержание Nb_2O_5 в породе колеблется от 0.30 до 0.88 мас. %, что сопоставимо с его содержаниями в титанитах сандыитов ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.36\text{--}0.53$). Характерной особенностью титанитов из милонита основного состава является относительно невысокое содержание Al_2O_3 (1.59—1.96 мас. %), по сравнению с титанитами из сандыитов (2.49—6.03 мас. %), миаскиитов (1.51—5.48 мас. %), где вариативность концентраций глинозема свидетельствует о влиянии флюида [19] на формирование минерала.

Основным минералом-концентратором LREE в милоните основного состава является алланит-Се, который отличается относительно невысокими концентрациями Се ($\text{Ce}_2\text{O}_3 = 9.23$ мас. %), La ($\text{La}_2\text{O}_3 = 7.59$ мас. %) и суммой REE (18.11 мас. %) по сравнению с алланитами-Се сандыитов ($\text{Ce}_2\text{O}_3 = 11.57\text{--}15.51$ мас. %; $\text{La}_2\text{O}_3 = 6.65\text{--}14.03$; $\Sigma \text{REE} = 22.07\text{--}30.19$ мас. %) и милонитизированных миаскиитов ($\text{Ce}_2\text{O}_3 = 10.09\text{--}13.65$ мас. %; $\text{La}_2\text{O}_3 = 7.08\text{--}8.10$; $\Sigma \text{REE} = 21.20\text{--}24.36$ мас. %), но близок по составу к алланиту-Се из метавольфрамитов копи № 97 ($\text{Ce}_2\text{O}_3 = 9.69$ мас. %; $\text{La}_2\text{O}_3 = 7.20$; $\Sigma \text{REE} = 19.99$ мас. %).

Пироксен может являться одним из породообразующих минералов-концентраторов REE, т. к. в метаморфических и магматических породах, при отсутствии ассоциации с гранатом, пироксен почти в равных количествах может содержать как LREE, так и HREE [17].

Предполагая условно, что протолитом для милонита основного состава мог быть полевошпатовый ийолит (содержащий до 50 % нефелина [15]), отмечаем, что минеральный состав изученной породы не сохранил в порфирокластах «реликтовых минералов». Особенности минерального состава милонита основного состава из ИММ позволяют предполагать, что он является милонитизированным метасоматитом, образованным по породе основного состава. Тела пород метасоматитов основного состава со схожим минеральным составом были обнаружены в серпентинитах ультраосновных массивов Ильменогорского комплекса [12]. Однако в них при общих субщелочных характеристиках породы не были обнаружены канкринит или нефелин. Природа протолита милонита основного состава скрыта широким развитием метасоматических процессов.

Милонит основного состава содержит высокие концентрации РЗЭ (560 г/т). Такие концентрации характерны для пород сиенит-карбонатитовой ассоциации Ильменогорского комплекса и связанных с ними метасоматитов [14]. Максимально высокие концентрации LREE в породах комплекса связаны с метасоматически измененными породами, что свидетельствует о мобильности LREE [10]. Высокое содержание и характер распределения LREE в милоните основного состава сопоставимо с сандыитами, что объясняется присутствием в этих породах в большом количестве минералов концентраторов La, Ce, Pr и Nd — алланита, титанита и апатита. Концентрация и распределение LILE также сопоставимы с породами сиенит-карбонатитовой ассоциации Ильменогорского комплекса. Обогащение породы LREE обеспечивается активностью флюида в щелочной среде, а LILE обладают наибольшей подвижностью при различных геологических процессах. Содержание HREE и HFSE сравнимо с их содержанием в скаполит-диопсид-амфиболовых сланцах и метавольфрамитовых копи 97, что обусловлено их относительной инертностью при развитии наложенных процессов и позволяет предполагать природу исходной породы.

Выводы

Текстурно-структурные особенности милонита основного состава, образующего глыбообразное тело среди миаскиитов Ильменогорского миаскиитового массива (ИММ), свидетельствуют о его образовании в условиях простого сдвига при средней степени метаморфизма ($T = 500\text{--}650^\circ\text{C}$), происходившей при активном влиянии флюида. Эти процессы протекали в условиях сдвиговых деформаций на этапе 240—260 млн лет в ходе многоэтапной постколлизийной перестройки Вишнево-Ильменогорской сдвиговой зоны [6]. Минералы порфирокласт милонита основного состава являются продуктом метасоматических преобразований. Протолитом для этих пород могли быть как основные породы из метатерригенного обрамления ИММ, так и блоки основных или ультраосновных пород, слагающих гипотетическую щелочно-ультраосновную интрузию центрального типа. Под воздействием щелочного флюида в процессе хрупко-пластичных деформаций порода приобрела минералогическо-геохимические характеристики свойственные породам щелочного комплекса Ильменских гор.



Авторы благодарны анонимному рецензенту за критические замечания, позволившие существенно улучшить статью. Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № АААА-А17-117080110048-9).

Литература

1. Баженов А. Г. К вопросу о генезисе миаскитов. Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород // Сборн. тез. всеросс. совещ. Миасс: УрО РАН, 2006. С. 21–25.
2. Гинтов О. Б., Исая В. М. Тектонофизические исследование разломов консолидированной земной коры. Киев: Наук. Думка, 1988. 228 с.
3. Дубинина Е. В., Вализер П. М. Минералогия скаполит-содержащих пород Ильменогорского комплекса на Южном Урале // Уральский минералогический сборник, 2009. № 16. С. 86–95.
4. Евдокимов М. Д. Фениты Турьинского щелочного комплекса Кольского полуострова (минеральные ассоциации и геохимические особенности) / Под ред. А. А. Кухаренко. Л.: ЛГУ, 1982. 248 с.
5. Заварицкий А. Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М.: Главн. Упр. по заповедн., 1939. 196 с.
6. Кирмасов А. Б. Основы структурного анализа. М.: Научный мир, 2011. 368 с.
7. Краснобаев А. А., Вализер П. М., Бушарина С. В., Медведева Е. В. Цирконология миаскитов Ильменских гор (Южный Урал) // Геохимия. 2015. № 9. С. 797–813.
8. Кулешевич Л. В., Анитонина В. Д., Руф А. Х. Ba-Sr-P-Ti-TR-полевошпатовое сырье элисенваарского щелочного комплекса (Карелия): геохимия и минералогия редкоземельных элементов // Ученые записки Петрозаводского государственного университета, 2014. № 4. С. 67–70.
9. Левин В. Я., Роненсон Б. М., Самков В. С и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 244 с.
10. Левицкий В. И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск: Гео, 2005. 340 с.
11. Медведева Е. В., Немов А. Б., Котляров А. В. Милонитизированные породы ильменогорского комплекса (Ю. Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. № 11. С. 7–10.
12. Медведева Е. В., Немов А. Б., Котляров А. В. Метасоматиты основного и среднего состава из Няшевского серпентинитового массива (Ильменские горы, Южный Урал) // Литосфера. 2015. № 6. С. 53–68.
13. Недосекова И. Л., Владыкин Н. В., Прибавкин С. В., Баянова Т. Б. Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия). // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 2. С. 157–181.
14. Немов А. Б., Медведева Е. В., Котляров В. А. Сандыиты и породы монцититового состава Ильменогорского миаскиового массива (Южный Урал) // Литосфера. 2017. № 3. С. 87–101.
15. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. С.-Пб.: ВСЕГЕИ, 2008. 200 с.
16. Роненсон Б. М. Происхождение миаскитов и связь с ними редкометального оруденения. М.: Недра, 1966. 173 с.
17. Русин А. И., Краснобаев А. А., Русин И. А., Вализер П. М., Медведева Е. В. Щелочно-ультраосновная ассоциация Ильменских-Вишневых гор // Матер. Всерос. совещ. Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 222–227.
18. Скублов С. Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.
19. Тарарин И. А., Бадрединов З. Г., Чубаров В. М., Шарова О. И. Гротит гранат-слюдистых кристаллических сланцев шихтинской свиты Срединнокамчатского массива // ДАН. 2011. № 6. С. 1–4.
20. Fall A., Bodnar R. J., Szaby C., & Pál-Molnár, E. Fluid evolution in the nepheline syenites of the Ditrău Alkaline Massif, Transylvania, Romania // Lithos, 2007. Vol. 95. No. 3. P. 331–345.
21. Hetzel R., Glodny J. A crustal-scale, orogen-parallel strike-slip fault in the Middle Urals: age, magnitude of displacement, and geodynamic significance // International Journal of Earth Sciences. 2002. Vol. 91. No. 2. P. 231–254.
22. Millhollen G. L. Melting of nepheline syenite with H₂O and H₂O+CO₂, and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting // American Journal of Science. 1971. Vol. 270. No. 3. P. 244–254.
23. Passchier C. W., Simpson C. Porphyroclast systems as kinematic indicators // Journal of Structural Geology. 1986. V. 8. № 8. P. 831–843.
24. Trouw R. A. J., Passchier C. W., Wiersma D. J. Atlas mylonites and related microstructures. Springer, 2010. 322 p.

References

1. Bazhenov A. G. *K voprosu o genezise miaskitov. Geokhimiya, petrologiya, mineralogiya i genezis shchelochnykh porod.* (The question of the Genesis of miaskites. Geochemistry, Petrology, Mineralogy and Genesis of alkaline rocks). Geochemistry, petrology, mineralogy and genesis of alkaline rocks. Collection of Abstracts of the All-Russian Meeting. Miass: UB RAS, 2006, pp. 21–25.
2. Gintov O. B. Isay V. M. *Tektonofizicheskie issledovanie razlomov konsolidirovannoy zemnoy kory* (Tectonophysical study of faults of the consolidated earth's crust) Kiev: Nauk. Dumka, 1988, 228 pp.
3. Dubinina E. V., Valizer P. M. Mineralogiya skapolitsoderzhashchih porod Il'menogorskogo kompleksa na Yuzhnom Urale (Mineralogy of scapolite-bearing rocks from Ilmenogorsky complex in the southern Urals). Uralskij mineralogicheskij sbornik, 2009, No. 16, pp. 86–95.
4. Evdokimov M. D. Fenity Tur'inskogo shchelochnogo kompleksa Kol'skogo poluostrova (mineral'nye associacii i geohimicheskie osobennosti) (Fenites Turinsky alkaline complex, Kola Peninsula (mineral associations and geochemical features)). Ed. A. Kухarenko. Leningrad: LSU, 1982, 248 pp.
5. Zavaritskiy A. N. *Geologicheskij i petrograficheskij ocherk Il'menskogo mineralogicheskogo zapovednika i ego kopey* (Geological and petrographic sketch of the Ilmensky Mineralogical Reserve and its mines). Moscow: Main Directorate for Reserves, 1939, 196 pp.
6. Kirmasov, A. B. *Osnovy strukturnogo analiza* (Basis of structural analysis). Moscow: World of Science, 2011, 346 pp.
7. Krasnobaev A. A., Valizer P. M., Busharina S. V., Medvedeva E. V. *Tsirkonologiya miaskitov Il'menskih gor (Yuzhnyy Ural)* (Zirconology of miaskites of the Ilmensky mountains (South Ural)). Geokhimiya, 2015, No. 9, pp. 797–813.
8. Kuleshevich L. V., Anitonina V. D., Ruf A. Kh. *Ba-Sr-P-Ti-TR-polevoshpatovoe syr'e elisenvaarskogo shchelochnogo kompleksa (Kareliya): geokhimiya i mineralogiya redkozemel'nykh elementov* (Ba-Sr-P-Ti-TR-feldspar raw material of the Elisenvaar alkaline complex (Karelia): geochemistry and mineralogy of rare earth elements). *Uchenye zapiski Petrozavodskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2014, No. 4, pp. 67–70.

9. Levin V. Ya., Ronenson B. M., Samkov V. S., Levina I. A., Sergeev N. S., Kiselev I. P. *Shchelochno-karbonatitovye komplekсы Urala* (Alkaline-carbonatite complexes of the Urals). Ekaterinburg: Urageolkom, 1997, 244 pp.
10. Levitskiy V. I. *Petrologiya i geokhimiya metasomatoza pri formirovanii kontinental'noy kory* (Petrology and geochemistry of metasomatism in the formation of the continental crust). Novosibirsk: Geo, 2005, 340 pp.
11. Medvedeva E. V., Nemov A. B., Kotlyarov A. V. *Milonitizirovannye porody il'menogorskogo kompleksa (Yu. Ural)* (Mylonized rocks of the Ilmenogorsky complex (Yu. Ural)). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2013, No. 11, pp. 7–10.
12. Medvedeva E. V., Nemov A. B., Kotlyarov A. V. *Metasomatity osnovnogo i srednego sostava iz Nyashevskogo serpentinitovogo massiva (Il'menskie gory, Yuzhnyy Ural)* (Metasomatites of mafic and dioritic composition from Nyashevsky serpentinite massif (Ilmen Mountains, South Ural)). *Litosfera*, 2015, No. 6, pp. 53–68.
13. Nedosekova I. L., Vladikin N. V., Pribavkin S. V., Bayanova T. B. *Il'meno-Vishnevogorskiy miaskit-karbonatitovyy kompleks: proiskhozhdenie, rudonosnost', istochniki veshchestva (Ural, Rossiya)* (Ilmeno-Vishnevogorsk miaskite-carbonatite complex: origin, ore content, sources of matter (Ural, Russia)). *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 2009, V. 51, No. 2, pp. 157–181.
14. Nemov A. B., Medvedeva E. V., Kotlyarov V. A. *Sandyity i porody montsonitovogo sostava Il'menogorskogo miaskiovogo massiva (Yuzhnyy Ural)* (Sandyites and rocks of monzonite composition of the Ilmenogorsky miaskite massif (Southern Urals)). *Litosfera*, 2017, No. 3, pp. 87–101.
15. *Petrograficheskiy kodeks Rossii. Magmaticheskie, metamorficheskie, metasomaticheskie, impaktnye obrazovaniya* (Petrographic codex of Russian. Magmatic, metamorphic, metasomatic, impact formation). Saint Petersburg: 2008, VSEGEI, 200 pp.
16. Ronenson B. M. *Proiskhozhdenie miaskitov i svyaz' s nimi redkometal'nogo orudneniya* (The origin of miaskites and the connection with them of rare metal mineralization). Moscow: Nedra, 1966, 173 pp.
17. Rusin A. I., Krasnobaev A. A., Rusin I. A., Valizer P. M., Medvedeva E. V. *Shchelochno-ul'traosnovnaya assotsiatsiya Il'menskikh–Vishnevykh gor* (Alkaline-ultrabasic association of the Ilmen-Vishnevsky mountains). Proceedings of conference Geochemistry, petrology, mineralogy and genesis of alkaline rocks. Miass: IM UB RAS, 2006, pp. 222–227.
18. Skublov S. G. *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v porodoobrazuyushchikh metamorficheskikh mineralakh* (Geochemistry of rare-earth elements in rock-forming metamorphic minerals). St. Petersburg: Science, 2005, 147 pp.
19. Tararin I. A., Badredinov Z. G., Chubarov V. M., Sharova O. I. *Grotit granat-slyudistykh kristallicheskikh slantsev shikhtinskoy svity Sredinnokamchatskogo massiva* (Grotite garnet-micaceous crystalline schists schitinsky suite of the Sredinokamchatsky massif). *Doklady Akademii Nauk*, 2011, No. 6, pp. 1–4.
20. Fall A., Bodnar R. J., Szaby C., Pál-Molnár E. Fluid evolution in the nepheline syenites of the Ditrău Alkaline Massif, Transylvania, Romania. *Lithos*, 2007, V. 95, No. 3, pp. 331–345.
21. Hetzel R., Glodny J. A crustal-scale, orogen-parallel strike-slip fault in the Middle Urals: age, magnitude of displacement, and geodynamic significance. *International Journal of Earth Sciences*, 2002, V. 91, No. 2, pp. 231–254.
22. Millhollen, G. L. Melting of nepheline syenite with H₂O and H₂O+CO₂, and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting. *American Journal of Science*, 1971, V. 270, No. 3, pp. 244–254.
23. Passchier C. W., Simpson C. Porphyroclast systems as kinematic indicators. *Journal of Structural Geology*. 1986, V. 8, No.8, pp. 831–843
24. Trouw R. A. J., Passchier C. W., Wiersma D. J. *Atlas mylonites and related microstructures*. Springer, 2010, 322 pp.



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ—КРИСТАЛЛ В РАСТВОРЕ KNO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Кряжев, Д. В. Камашев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kryazhev@geo.komisc.ru

С помощью рамановской спектроскопии исследуется фазовый переход жидкость—кристалл, метастабильная область в районе точки насыщения и предкристаллизационные кластеры в водно-солевом растворе KNO_3 . Показано существование довольно широкой метастабильной области раствора при изменении температуры, а сдвиги и уширения линий на рамановских спектрах связаны с наличием кластерных ассоциаций при фазовом переходе жидкость—кристалл.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия растворов, фазовый переход, предкристаллизационные кластеры.

STUDY OF LIQUID-CRYSTAL PHASE TRANSFORMATION IN KNO_3 SOLUTION BY RAMAN SPECTROSCOPY

A. A. Kryazhev, D. V. Kamashev

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Liquid-crystal phase transformation, metastable area around saturation point and precrystallization clusters in water-salt KNO_3 solution are investigated by Raman spectroscopy. We presented the existence of a quite wide solution metastable area in case of the temperature change, and also line shifts and broadenings in the Raman spectra are related to the presence of cluster associations during liquid-crystal phase transformation.

Keywords: Raman spectroscopy of solutions, phase transformation, precrystallization clusters.

Введение

В настоящее время рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является мощным инструментом для исследования различных веществ. Свое широкое распространение она получила благодаря возможности неразрушающего изучения разнообразных объектов в различных агрегатных состояниях. КР спектроскопия с успехом используется в геологии и минералогии, геммологии, биологии и медицине, криминалистике, а также в различных отраслях промышленности.

Цель данной работы заключалась в исследовании фазового перехода жидкость—кристалл, определении метастабильной области в районе точки насыщения и выявлении предкристаллизационных кластеров в водно-солевом растворе в рамках кватерной концепции самоорганизации вещества [1].

В качестве модельного объекта использовался основной раствор KNO_3 как чистый, так и смешанный с дополнительным раствором NaCl в пропорции 1:1. Выбор данных веществ обусловлен появлением мощных дополнительных пиков на спектре основного раствора в области от 500 см^{-1} до 1500 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями аниона NO_3^- и отсутствием полос в этой области у дополнительного раствора. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Схема эксперимента

В данной работе все спектры комбинационного рассеяния света были получены при использовании модернизированного спектрометра ДФС-24 фирмы ЛОМО. Несмотря на некоторые недостатки, он обладает качественной оптической частью и, соответственно, высоким разрешением, не уступающим современ-

ным приборам и идеально подходит для исследования жидкостей. Используемый спектрометр представлял собой двойной монохроматор со сложением дисперсии. Диспергирующими элементами служили две одинаковые дифракционные решетки-реплики, с числом штрихов 1200 на 1 мм, вследствие чего вдвое увеличивалась линейная дисперсия и повышалась чистота спектра. На входе спектрометра устанавливалась осветительная система, предназначенная для работы с жидкими образцами. Геометрия осветительной системы позволяла установить дополнительное оборудование рядом с исследуемыми объектами.

Оптико-кинематическая схема спектрометра обеспечивала практически равномерную развертку спектра по длинам волн с точностью $<0.01\text{ нм}$. Для калибровки счетчика длин волн использовалась зеленая линия спектра ртутной лампы низкого давления с длиной волны 546.074 нм . С целью устранения эффекта нелинейности отсчета длин волн и повышения точности дополнительно вводились калибровочные поправки по нескольким известным длинам волн ртутной лампы. При использовании зеленого лазера такими точками калибровки служили линии ртути с длинами волн 531.669 нм , 567.586 нм , 607.264 нм . Результатом являлась калибровочная функция, с помощью которой рассчитывалась поправка для необходимого интервала длин волн.

В качестве источника возбуждающего излучения использовался зеленый полупроводниковый лазер 532 нм мощностью 50 мВт , обладающий полушириной спектральной линии $<0.1\text{ нм}$. Для подавления некогерентного излучения лазер проходил через три ирисовые диафрагмы, установленные до исследуемого образца. После прохождения диафрагм излучение лазера фокусировалось на исследуемом объекте. При исследовании

жидкостей в луч лазера вводилась кювета с вертикальным капилляром объемом 0.04 мл. Так же, непосредственно на кювету был приклеен цифровой термодатчик DS18B20, а на основание установлен автоматический PID регулируемый нагревательный элемент. Это позволяло поддерживать необходимую температуру исследуемой жидкости в интервале от комнатной до 80 °C с точностью $\leq 0.1^\circ\text{C}$. Оптическая схема представлена на рис. 1.

Затем, рассеянное от образца излучение собиралось оптическими элементами и фокусировалось на входной щели первого монохроматора, далее проходя через центральную и выходную щели второго монохроматора. На выходе спектрометра установлен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), сигнал с которого через усилитель регистрировался с помощью ЭВМ. От качества источника возбуждающего излучения, ширины щелей и скорости сканирования зависит разрешение спектрометра. Оно может достигать $<1\text{ см}^{-1}$ при использовании одномодовых, одночастотных лазеров, малых скоростей сканирования и точной юстировке.

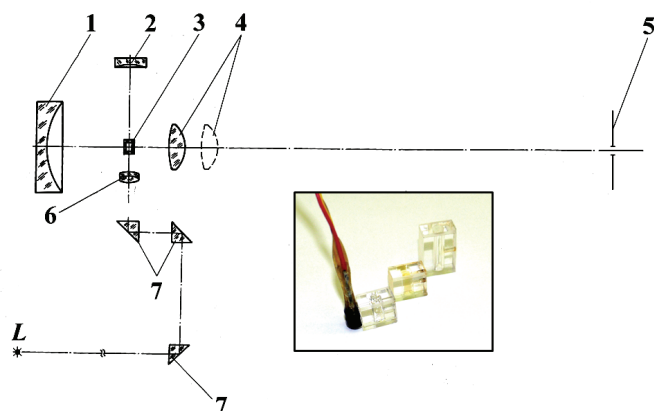


Рис. 1. Оптическая схема съемки КР спектра для жидкостей. 1, 2 — вогнутые отражатели, 3 — кювета с жидкостью, 4 — фокусирующая на щель линза, 5 — входная щель, 6 — фокусирующая на объект линза, 7 — 90° призмы ввода лазера, L — лазер

Fig. 1. Optical scheme for Raman spectroscopy of liquids. 1, 2 — concave reflectors, 3 — basin with liquid, 4 — slit focusing lens, 5 — entrance slit, 6 — object focusing lens, 7 — laser input 90° prisms, L — laser

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перед выбором модельного объекта дополнительно были исследованы различные жидкости: дистиллированная вода, растворы солей, водный раствор аммиака, спирты, тетраэтоксисилан (ТЭОС) и др. для оценки влияния компонент и температуры растворов на общий вид спектров. Так КР спектр дистиллированной воды, полученный при температуре $T = 21.7^\circ\text{C}$, состоит из нескольких хорошо разрешимых пиков. Основными из них являются: деформационная полоса с максимумом около 1640 см^{-1} , ассоциативная полоса с максимумом около 2130 см^{-1} и валентная полоса ОН-групп с максимумом около 3420 см^{-1} [2, 3]. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному сдвигу и изменению формы валентной полосы, что связано с ослаблением водородных связей и увеличением частоты симметричных валентных колебаний [3].

Растворение в воде различных солей может значительно менять КР спектр. Например, NaCl слабо влияет на общую форму спектра, в то время как NaNO_3 вызывает появление мощных дополнительных пиков в области от 500 до 1500 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями аниона NO_3^- . В области валентных колебаний воды простой катион Na^+ оказывает такое же слабое влияние, как и в случае с NaCl. В растворе аммиака сложный катион NH_4^+ , наоборот, оказывает влияние именно в области валентных колебаний воды. Если растворить соединение, состоящее из двух сложных ионов, то значительно изменятся обе области валентных колебаний.

Органические жидкости обычно имеют сложный КР спектр, состоящий из множества колебательных полос. Так, например, в спектре этилового спирта содержатся полосы деформационных колебаний групп С-С-О, валентных колебаний С-С и С-О, других видов колебаний молекул спирта, а также наиболее интенсивные полосы валентных симметричных колебаний CH_2 , валентных симметричных и асимметричных колебаний CH_3 и небольшую валентную полосу ОН-группы. Добавление воды в спирт приводит к сильному перераспределению интенсивности полос СН и ОН-групп в спектре, благодаря чему можно определять концентрацию спирта с высокой точностью [4]. КР спектры различных спиртов сильно отличаются друг от друга, что дает возможность идентифицировать даже изомеры. Например, изопропиловый спирт имеет сложный спектр, на котором отдельно выделяется самый мощный пик С-С-С, при этом спектр его изомера — пропанола сильно отличается, обладая одинаковым с ним химическим составом.

После анализа спектров различных жидкостей в качестве модельного объекта для исследования фазового перехода жидкость—кристалл был выбран водный раствор KNO_3 . Необходимо было оценить влияние изменения температуры на форму линий в спектре модельного объекта и его исходных веществ, чтобы выяснить, связаны ли эти изменения только с температурой или с процессом кристаллизации. Так же, в качестве примеси, вводился дополнительный раствор NaCl, чтобы определить влияние “чужих” ионов на форму спектра.

Основной раствор KNO_3 подготавливался путем взвешивания перекристаллизованной ХЧ соли и разбавлением в воде таким образом, чтобы точка его насыщения соответствовала температуре 20 и 40°C . Затем соль полностью растворялась в дистиллированной воде при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$. Аналогично подготавливался и дополнительный раствор NaCl, точка его насыщения соответствовала $T = 20^\circ\text{C}$. Подготовленные растворы вводились в кювету через шприцевой фильтр с диаметром пор $0.2\text{ }\mu\text{m}$ для фильтрации от возможных грубых загрязнений, при этом кювета и растворы предварительно нагревались до температуры $\sim 80^\circ\text{C}$ чтобы избежать кристаллизации в процессе ввода. Измерения проводились при охлаждении одно- и двухкомпонентных растворов и их исходных веществ в интервале температур от ~ 60 до $\sim 23^\circ\text{C}$, с шагом $\sim 10^\circ\text{C}$ по 5-ти различным значениям температуры в массиве (рис. 2).

Спектр кристаллического KNO_3 состоит из трех основных пиков, главным из которых является пик 1049 см^{-1} , причем перекристаллизация значительно улучшает качество исходного вещества. Для пригото-

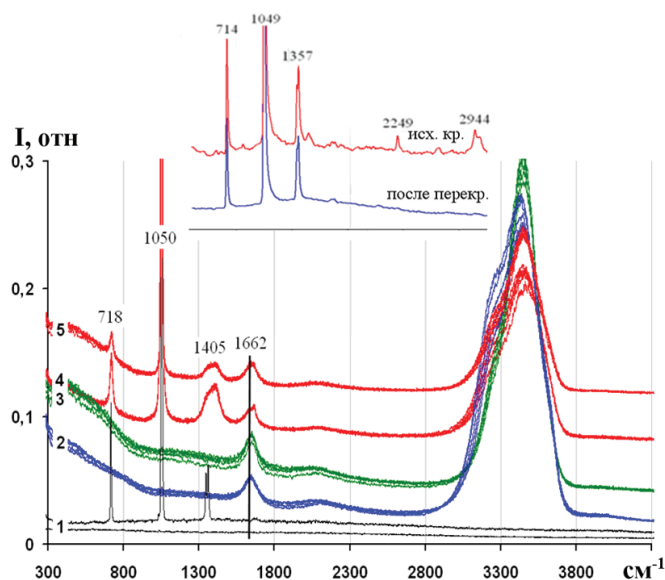


Рис. 2. КР спектры исходных веществ. 1 — кристаллические NaCl, KNO₃; 2 — H₂O, 3 — раствор NaCl, 4 — раствор KNO₃, 5 — смесь 1:1 растворов NaCl и KNO₃. Температура растворов: T ~ 23, 30, 40, 50, 61 °C. На врезке спектры KNO₃ до и после перекристаллизации.

Fig. 2. Raman spectra of initial substances. 1 — NaCl, KNO₃ crystals; 2 — H₂O, 3 — NaCl solution, 4 — KNO₃ solution, 5 — 1:1 proportion mix of NaCl and KNO₃ solutions. Solutions temperature: T ~ 23, 30, 40, 50, 61 °C. Picture insert is KNO₃ spectra before and after recrystallization.

ления исследуемого раствора использовалась именно перекристаллизованная соль. На КР спектре кристаллического NaCl вообще отсутствуют пики в исследуемом интервале длин волн. Изменение температуры от ~ 24 до ~ 61 °C не влияет на КР спектры дистиллированной воды, кроме незначительного сдвига и изменения формы валентной полосы OH-групп в районе 3420 см⁻¹. Спектры растворов NaCl и KNO₃, точка насыщения которых соответствовала 20 °C, также практически не меняются с ростом температуры. При смешивании основного раствора KNO₃ с точкой насыщения 40 °C и дополнительного раствора NaCl в пропорции 1:1, произошел сдвиг точки насыщения основного раствора и процесс кристаллизации не был достигнут даже при температуре ниже 30 °C. В итоге, изменение температуры и присутствие простых примесных ионов NaCl никак не отразилось на наиболее интересной области спектра 500 ÷ 1500 см⁻¹ основного раствора.

После получения спектров исходных веществ и оценки температурного вклада был подготовлен следующий раствор KNO₃ с точкой насыщения 40 °C. Измерения проводились при его охлаждении в интервале температур 56.7 ÷ 18.5 °C с шагом ~ 5 °C до появления кристаллов внутри кюветы, что свидетельствовало о фазовом переходе, который привел к существенному изменению формы и сдвигу полос КР спектра. Была снята серия спектров для следующих температур (°C): 56.7, 50.5, 45.6, 40, 35.1, 30.8, 21.8, 18.5; при этом спектры разделились на два основных массива (рис. 3). Сначала раствор находился в недосыщенном, а потом в пересыщенном состоянии до температуры 30.8 °C. Фазовый переход жидкость-кристалл происходил при дальнейшем понижении температуры и сопровождался сдвигами в область высоких частот и сужением основных пиков.

На спектрах имеют место незначительные внутри-массивные сдвиги OH полос, связанные с изменением температуры. Пик 1662 см⁻¹ не меняет свое положение, т.к. он не относится к аниону NO₃⁻. Основной пик аниона NO₃⁻ (1050 см⁻¹) имеет ярко выраженную асимметрию, что говорит о наличии нескольких компонент в его составе, которые могут характеризоваться присутствием разупорядоченных (ионы) и упорядоченных (кластеры) ассоциаций [5]. Пик 1405 см⁻¹ претерпевает значительные изменения в процессе фазового перехода. При температуре 30.8 °C его форма представляет собой слияние «кристаллической» и «некристаллической» компонент, что свидетельствует о наличии кластерных образований в растворе (рис. 4). Валентная полоса OH-групп воды значительно сдвигается при переходе к точке насыщения, что связано с их освобождением из-за агрегации вещества (рис. 5).

Особый интерес представляет основной пик 1050 см⁻¹, который был снят отдельно в высоком разрешении, т.к. на его положение не влияет изменение температуры раствора. При температуре 50 и 60 °C пик обладает хорошей симметрией. Снижение темпера-

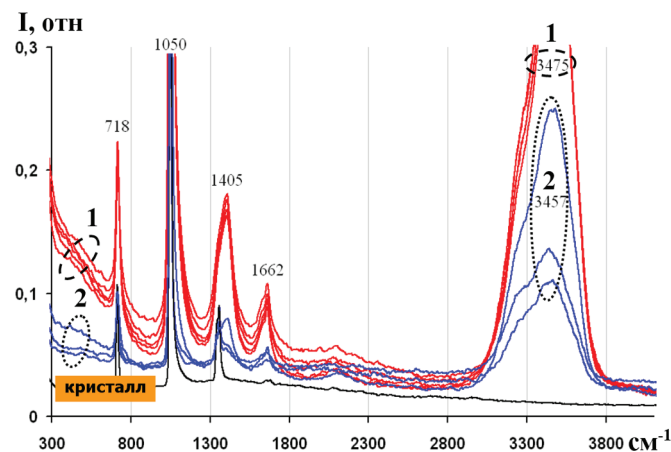


Рис. 3. КР спектры водного раствора KNO₃ (насыщение при T = 40 °C). Температура: 1 — T = 56.7 ÷ 35.1 °C, 2 — T = 30.8 ÷ 18.5 °C

Fig. 3. Raman spectra of KNO₃ water solution (saturation at T = 40 °C). Temperature: 1 — T = 56.7 ÷ 35.1 °C, 2 — T = 30.8 ÷ 18.5 °C

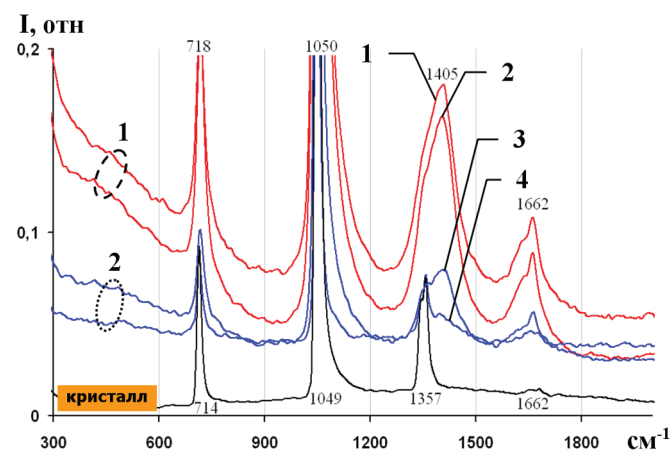


Рис. 4. КР спектры водного раствора KNO₃ (область колебаний аниона NO₃⁻). Температура: 1 — T = 56.7 °C, 2 — T = 35.1 °C, 3 — T = 30.8 °C, 4 — T = 21.8 °C.

Fig. 4. Raman spectra of KNO₃ water solution (NO₃⁻ anion fluctuation area). Temperature: 1 — T = 56.7 °C, 2 — T = 35.1 °C, 3 — T = 30.8 °C, 4 — T = 21.8 °C.

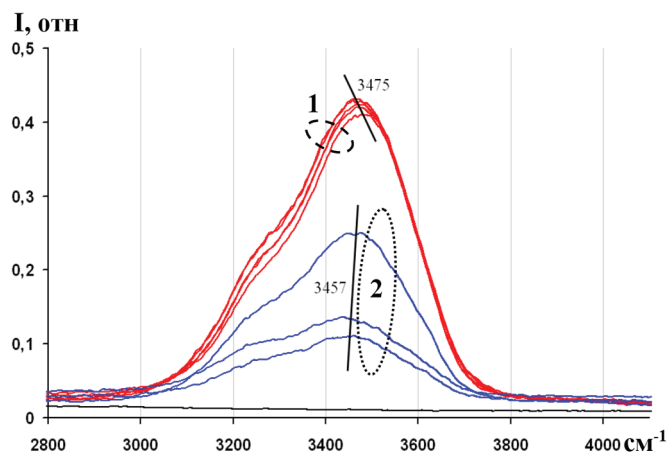


Рис. 5. КР спектры водного раствора KNO_3 (область колебаний ОН-групп воды). Температура: 1 — $T = 56.7 \div 35.1^\circ\text{C}$, 2 — $T = 30.8 \div 18.5^\circ\text{C}$

Fig. 5. Raman spectra of KNO_3 water solution (ОН-groups fluctuation area). Temperature: 1 — $T = 56.7 \div 35.1^\circ\text{C}$, 2 — $T = 30.8 \div 18.5^\circ\text{C}$

туры увеличивает асимметрию в сторону высоких частот, которая максимально проявляется в точке насыщения $T = 40^\circ\text{C}$ (рис. 6). В каждом случае дополнительно контролировался источник возбуждающего излучения для соблюдения чистоты эксперимента.

Анализ показал наличие трех компонент в составе пика, которые относятся к колебаниям свободных, гидратированных и объединенных в кластеры ионов NO_3^- . При температуре превышающей точку насыщения раствора, симметрия пиков и их смещение в сторону низких частот ОН-групп говорят о преобладании гидратированных и свободных ионов. При достижении точки насыщения увеличивается вклад высокочастотной компоненты, что свидетельствует об агрегации вещества в предкристаллизационные кластеры и, судя по скачку между массивами спектров, увеличению их количества. В метастабильной области, при дальнейшем

понижении температуры наращивание кластеров идет незначительными темпами и увеличивается их размер, т. к. освобождаются ОН-группы. После фазового перехода спектр представляет собой свертку спектров кристаллического вещества и насыщенного раствора, в котором так же есть кластеры.

Выводы

Таким образом, в исследуемом интервале температур происходят незначительные изменения деформационной, валентной и остальных полос воды, использующейся в качестве растворителя. Исследования также показали слабое влияние данного интервала температур на форму областей спектра как валентных колебаний аниона NO_3^- , так и ОН-групп основного раствора KNO_3 , не испытывающего фазовый переход. Отсутствие уширений и сдвигов полос в спектрах одно- и двухкомпонентного растворов с минимальной точкой насыщения дает право утверждать, что наличие таких изменений в спектрах раствора, испытывающего фазовый переход, связаны не с влиянием температуры, а с наличием кластерных ассоциаций при фазовом переходе жидкость—кристалл. Полученные результаты показывают существование довольно широкой метастабильной области раствора KNO_3 , составляющей $\sim 10^\circ\text{C}$ в диапазоне выбранных температур. В этой области будут проводиться дальнейшие исследования для определения не только наличия предкристаллизационных кластеров, но и их физических параметров. Анализ основного пика раствора в высоком разрешении показал присутствие нескольких частотных компонент в его составе. Появление компоненты с более высокой частотой при увеличении насыщения раствора (за счет снижения температуры) можно объяснить нарастающей агрегацией вещества в предкристаллизационные кластеры.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Геонаука» и финансовой поддержке программы РАН № 18-5-5-44.

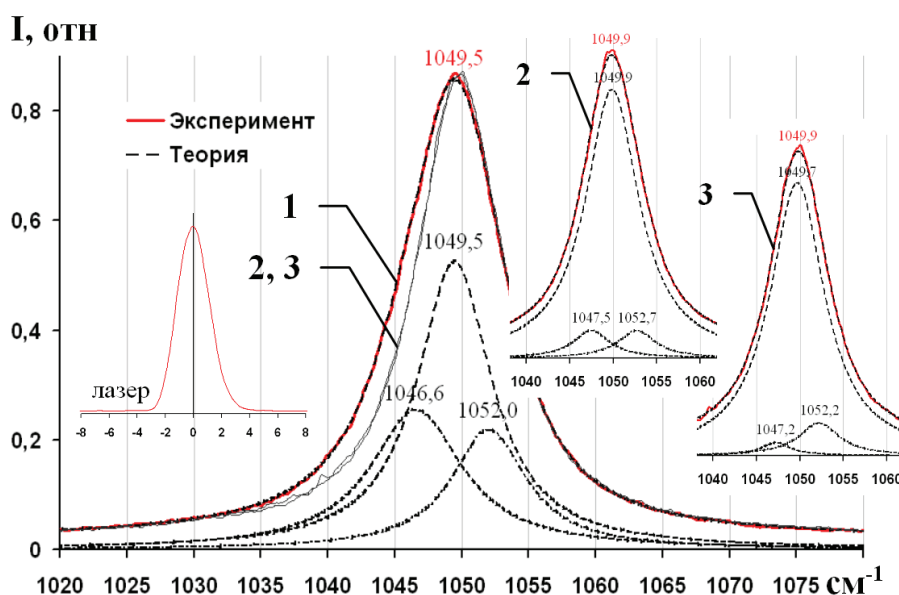


Рис. 6. КР спектры основного пика водного раствора KNO_3 с раскладкой на три Лоренцевых компоненты (насыщение при $T = 40^\circ\text{C}$). На врезке симметричный основной пик возбуждающего лазера 532 нм. Температура: 1 — $T = 40^\circ\text{C}$, 2 — $T = 50^\circ\text{C}$, 3 — $T = 60^\circ\text{C}$.

Fig. 6. Main peak Raman spectra of KNO_3 water solution with peak fitting by three Lorentz components (saturation at $T = 40^\circ\text{C}$). Picture insert is symmetric main laser peak 532 nm. Temperature: 1 — $T = 40^\circ\text{C}$, 2 — $T = 50^\circ\text{C}$, 3 — $T = 60^\circ\text{C}$.



Литература

1. Асхабов А. М., Рязанов М. А. Кластеры «скрытой» фазы — кватароны и зародышеобразование // Докл. РАН, 1998. Т. 362. № 5. С. 630—633.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 279 с.
3. Буриков С. А., Доленко Т. А., Карпов Д. М. Вклад резонанса Ферми в формирование валентной полосы спектра комбинационного рассеяния воды // Оптика и спектроскопия, 2010. Т. 109. № 2. С. 306—312.
4. Буриков С. А., Доленко Т. А., Пацаева С. В., Южаков В. И. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана, 2009. № 11. С. 1082—1088.
5. Rusli I. T., Schrader G. L., Larson M. A. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system — solute clustering in supersaturated solutions // Journal of Crystal Growth, 1989. V. 97. P. 345—351.

References

1. Askhabov A. M., Ryazanov M. A. *Klastery «skrytoj» fazy — kvatarony i zarodysheobrazovanie* («Hidden» phase clusters — kvatarons and nucleation). Doklady Earth Sciences, 1998, V. 362, No. 5, pp. 630—633.
2. Eizenberg D., Kaucman V. *Struktura i svojstva vody* (Structure and properties of water). Leningrad: Gidrometeoizdat, 1975, 279 pp.
3. Burikov S. A., Dolenko T. A., Karpov D. M. *Vklad rezonansa Fermi v formirovanie valentnoj polosy spektra kombinacionnogo rasseyaniya vody* (Fermi resonance contribution to formation of a valent water strip on the Raman spectrum). Optika i spektroskopiya, 2010, V. 109, No. 2, pp. 306—312.
4. Burikov S. A., Dolenko T. A., Pacaeva S. V., Yuzhakov V. I. *Diagnostika vodno-ethanol'nyh rastvorov metodom spektroskopii kombinacionnogo rasseyaniya sveta* (Water-ethanol solutions diagnostic by Raman spectroscopy). Optika atmosfery i okeana, 2009, No.11, pp. 1082—1088.
5. Rusli I. T., Schrader G. L., Larson M. A. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system — solute clustering in supersaturated solutions. Journal of Crystal Growth, 1989, V. 97, pp. 345—351.



ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ ТРУБКИ БОТУОБИНСКАЯ

В. А. Петровский¹, А. Е. Сухарев¹, Е. А. Васильев², А. В. Антонов³

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

²Санкт-Петербургский горный университет,

³Всероссийский научно-исследовательский геологический институт
им. А. П. Карпинского, Санкт-Петербург

В статье приводятся результаты исследования четырех поликристаллов алмаза с зональным строением из трубки Ботубинская. Из кристаллов были выпилены пластины толщиной около 0.4 мм. Регистрацию спектров поглощения в ИК диапазоне проводили на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000. Помимо концентрации дефектов А и В1, определяли коэффициент поглощения в полосе В2, положение ее максимума, а также коэффициент поглощения в полосе 3107 см⁻¹. Выделены три типа низкотемпературной и поликристаллической оболочки в соответствии с ее структурными особенностями. Оболочка первого типа состоит из ориентированных микроблоков, содержит большое количество карбонатных и сульфидных включений. Оболочка второго типа имеет равномерное строение, в ней меньше включений. Прозрачная оболочка третьего типа состоит из ламелей с тангенциальным механизмом роста, пространство между которыми заполнено алмазом без четких структурных особенностей.

Ключевые слова: микрокристаллы алмаза, тр. Ботубинская, спектроскопия.

INTERNAL STRUCTURE OF SOME DIAMOND POLYCRYSTALS FROM THE BOTUOBINSKAYA TUBE

V. A. Petrovsky¹, A. E. Sukharev¹, E. A. Vasilev², A. V. Antonov³

¹ Institute of Geology Komi SC RAS, Syktyvkar

² Saint Petersburg Mining University,

³ A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg

The article presents the results of study of four polycrystals of diamond with a zonal structure from the Botuobinskaya tube. Plates about 0.4 mm in thickness were cut out from the crystals. The registration of the absorption spectra in the IR range was carried out by a Bruker VERTEX-70 Fourier spectrometer with a Hyperion1000 microscope. In addition to the concentration of defects A and B1, the absorption coefficient in the B2 band, the position of its maximum, and the absorption coefficient in the 3107 cm⁻¹ band were determined. Three types of low-temperature and polycrystalline shells were distinguished in accordance with its structural features. The shell of the first type consisted of oriented microblocks, contained a large number of carbonate and sulfide inclusions. The shell of the second type had a uniform structure with less inclusions. The transparent shell of the third type consisted of lamellas with a tangential growth mechanism, the space between them was filled with a diamond without clear structural features.

Keywords: microcrystals of diamond, tube Botuobinskaya, spectroscopy.

Введение

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 [4, 5, 8]. Их генезис пока до конца не ясен, но считается, что они кристаллизывались в особых условиях, характеризовавшихся аномально высоким уровнем пересыщения флюидов углеродом [12]. Микрополикристаллические оболочки на таких алмазах содержат большое количество минеральных и флюидных микровключений [11], которые могут быть отнесены как к эклогитовому, так и перидотитовому парагенезису [8]. В работах [7, 9] время образования оболочек скоррелировано со временем кимберлитового магматизма, т. е. алмазная фаза в оболочках считается гораздо моложе подоболочечного алмаза. Изотопные исследования [10] показали, что некоторые фибриллярные алмазы образуются из смешанного флюидного источника как астеносферной, так и литосферной природы. Таким образом, поликристаллические образования являются уникальным источником информации о термодинамических параметрах среды, помогают оценить продуктивность различных этапов образования алма-

зов, содержат включения, раскрывающие особенности химического и фазового состава среды кристаллизации. Техника ИКС дает возможность количественно оценивать концентрацию структурных азотных дефектов в алмазе, степень и формы агрегирования дефектов, продолжительность роста, температурные условия посткристаллизационного отжига [6].

Алмазы с оболочками (IV разновидность по Ю. Л. Орлову) встречаются в большинстве кимберлитовых месторождений, но очень неравномерно — их доля в балансе алмазов колеблется от единичных кристаллов в трубках Мир и Интернациональная до 10 % в трубках Айхал и Нюрбинская. Такие алмазы весьма характерны и для трубки Ботубинской, в которой их доля достигает 7 % [2]. Условия образования таких кристаллов «в рубашке» до сих пор дискуссионны, однако, понятно, что оболочка нарастает на последнем этапе кристаллогенеза. Случаи нарастания монокристаллического алмаза на «рубашку» нам не известны. В центральной, затравочной области кристаллов, часто встречаются зоны роста без четкой кристаллографической ориентации, что является свидетельством высокого пересыщения на начальном этапе алмазообразования. Нормальный механизм роста обычно приписывается кубическим кристаллам, а тангенциальный — октаэдрическим.



Нормальный механизм роста может быть характерен как для начальных стадий роста кристаллов в условиях высокого пересыщения, так и для конечных стадий, когда формируется поликристаллическая «рубашка». Рост кристаллов по этому механизму (в зависимости от скорости роста) может приводить как к формированию неровных граней куба, так и к появлению концентрической зональности, которая не проявляется во внешней морфологии.

Объекты исследований

В статье приводятся результаты детальных исследований четырех алмазов с оболочками разного типа из трубки Ботуобинская — двух с поликристаллической оболочкой (Я4, Я5) и двух поликристаллических агрегатов (Я6, Я7). Из кристаллов были выпилены пластины толщиной около 0.4 мм. При изготовлении пластин на их поверхности проявился концентрический рельеф, иногда возникающий при распиливании кристаллов по направлениям, близким к плоскостям спайности и не имеющий отношения к природным неоднородностям кристаллов (рис. 1).

Методы исследований

Регистрацию спектров поглощения в ИК-диапазоне проводили на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000. Спектры регистрировали с участков размером 50×50 мкм с разрешением 4 см⁻¹ (в отдельных случаях 1 см⁻¹) и при усреднении от 32 до 500 сканов в зависимости от формы и прозрачности образца. Полученные спектры оптической плотности нормировали по собственному двухфоновому поглощению. Концентрацию азота вычисляли с использованием программы визуального подбора по эталонным спектрам поглощения на центрах С, А и В1 с использованием коэффициентов пропорциональности. Относительная погрешность определения концентраций дефектов А и В1 не превышала 10 % и зависела от формы, толщины пластин, наличия включений

и качества поверхности. Помимо концентрации дефектов А и В1, определяли коэффициент поглощения в полосе В2, положение ее максимума, а также коэффициент поглощения в полосе 3107 см⁻¹.

Результаты исследования

Образец Я4. Алмазный индивид имеет монокристалльное ядро и поликристаллическую оболочку, насыщенную включениями. В катодных лучах (КЛ-изображение) выявляется блочное строение оболочки, подчиняющееся кристаллографическим направлениям (рис. 2). Такое строение оболочки мы обозначаем как тип I. В ней диагностируется структурный азот в форме С-дефектов с концентрацией до 120 г/т и в форме А-дефектов с концентрацией до 200 г/т. В соответствующих спектрах (рис. 3) присутствуют полосы ИК-поглощения карбонатов (730, 868, 880, 1440 см⁻¹), силикатов (920–1100 см⁻¹), ОН группировок (1650, 3450 см⁻¹), что является типичным для оболочек именно такого типа [1]. В центральной монокристалльной области рассматриваемого образца концентрация азота изменяется в пределах 430–510 г/т, степень его агрегации изменяется от 38 до 35 %. Коэффициент поглощения в полосе 3107 см⁻¹ не превышает 0.6 см⁻¹.

Образец Я5. Этот кристалл был распилен так, что пластина (рис. 1, В) почти не включает оболочечной части. Поэтому исследование оболочки проводилось на оставшейся после распиловки «горбушке» (рис. 4). В монокристалльной части образца концентрация азота колеблется в пределах 500–800 г/т. Доля азота в форме В1-дефектов достигает 40 %, в приграничной области монокристалла эта доля снижается до 15 %. ИК-поглощение в полосе 3107 см⁻¹ находится на уровне 0.2–0.4 см⁻¹ и не коррелируется с изменением общей концентрации азота и степенью его агрегации. В спектрах, полученных по оболочке с желтой окраской, регистрируются полосы ИК-поглощения на С- и А-центрах, концентрация которых составляет соответственно 545 и 50 г/т. Кроме того, в этих спектрах,

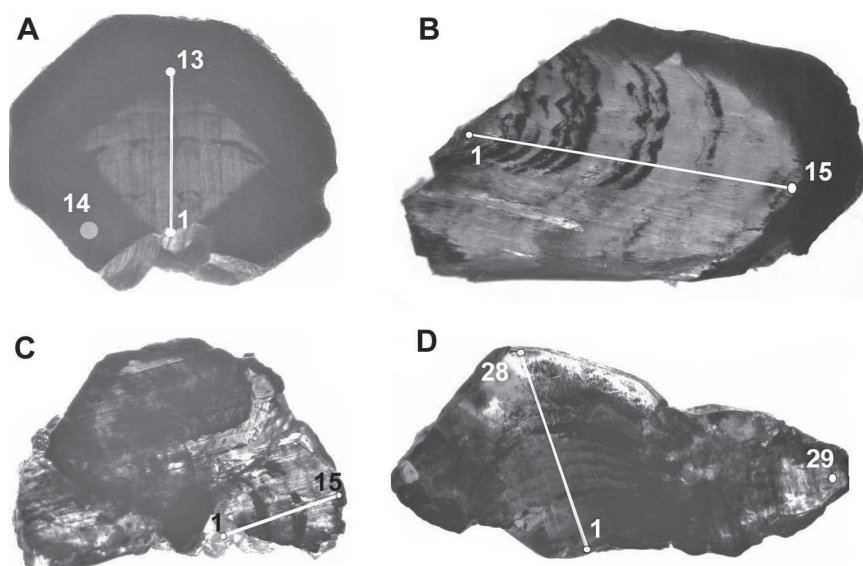


Рис. 1. Фотографии пластин, выпиленных из исследованных кристаллов. Показаны профили, по которым проводились измерения, положение первых и последних точек. Темные волнистые зоны обусловлены, по-видимому, текстурированием поверхности при вырезании пластин.

Fig. 1. Photos of plates cut from the crystals studied. The profiles are shown, by which the measurements were made, the position of the first and last points. Dark wavy zones are due, apparently, to the texturing of the surface when cutting the plates. A — sample Ya4, B — sample Ya5, C — sample Ya6, D — sample Ya7

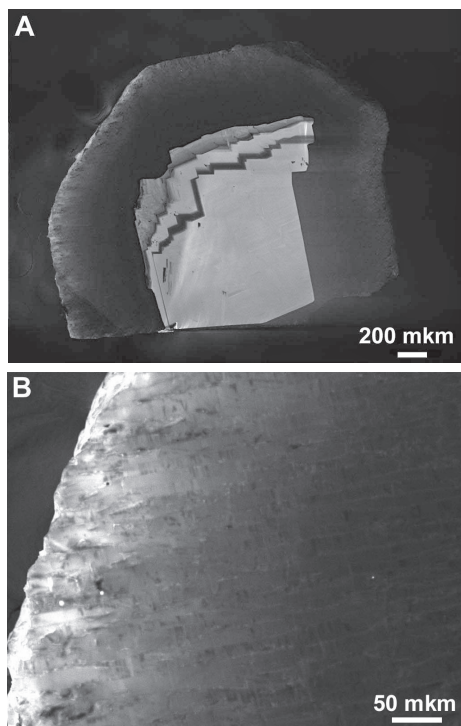


Рис. 2. КЛ изображение пластины Я4 и увеличенное изображение фрагмента оболочки с блочным строением (тип I)

Fig. 2. CL image of the plate Ya4 and an enlarged image of a shell fragment with a block structure (type I)

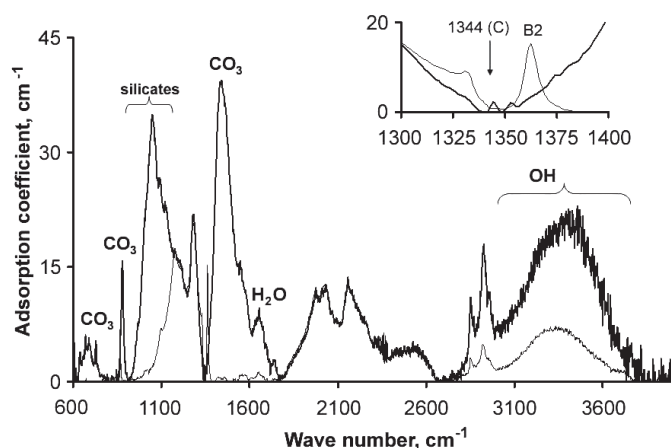


Рис. 3. Спектры поглощения центральной части кристалла Я4 и оболочки

Fig. 3. Absorption spectra of the central part of the crystal Ya4 and the shell

аналогично выше описанным спектрам от образца Я4, присутствуют полосы поглощения на карбонатах (730, 880, 1440 cm^{-1}), силикатах (1015, 1042, 1093 cm^{-1}) и ОН-группах (1650, 3450 cm^{-1}).

Образец Я7. В поликристалле удлиненной формы трудно выделить центральную часть, поэтому профиль исследования был проведен перпендикулярно к визуально диагностируемым зонам (рис. 5). Распределение концентрации азота по этому профилю неоднородно — вначале выявляется безазотная область, затем концентрация структурного азота резко повышается до 2000 г/т, а в приповерхностной части опять сокращается до нуля. Распределение степени агрегации азота контролируется изменением его концентрации. В этом образце при регистрации спектров поглощения с разрешением 1 cm^{-1} коэффициент поглощения в полосе 3107 превышает 80 cm^{-1} , а при спектральном разрешении 4 cm^{-1} снижается до 42 cm^{-1} . При этом интенсивность ИК-поглощения в рассматриваемой полосе симбатна валовой концентрации структурного азота. По характеру распределения концентрации азота и степени его агрегации рассматриваемый образец, как и образец Я5, обладает существенной ростовой асимметрией, но ростовой центр при этом не выявляется.

Образец Я6. В этом кристалле наблюдается равномерное снижение общей концентрации азота от 2000 до 1000 г/т в направлении от центра к периферии. В центральной части доля азота в форме В1-дефекта достигает 40 %, в периферийной части регистрируются только С-дефекты, концентрация которых достигает 200 г/т. Коэффициент поглощения в полосе 3107 cm^{-1} находится на уровне 2–5 cm^{-1} и не коррелируется с изменением валовой концентрации азота и степени его агрегации. В спектрах той части кристалла, где не проявляется поглощение на В1- и В2-дефектах, регистрируются полосы при 3211 и 3237 cm^{-1} .

Самым интересным из полученных результатов является выявление в образце Я6 текстурированной периферийной желтой области с С-дефектами (рис. 6, А, В). В ней наблюдаются участки роста по тангенциальному механизму, разделенные участками без четкой ростовой зональности (рис. 6, С). Область ростового центра насыщена микровключениями графита, азотные дефекты в ней не регистрируются. На границе центральной зоны выделяются новые разориентированные центры роста, контрастно визуализирующиеся в картинах катодолуминесценции (рис. 6, С), а также участки с

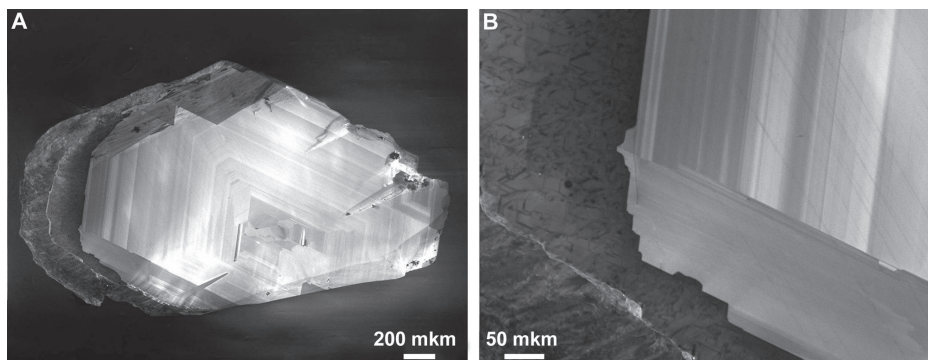


Рис. 4. КЛ изображение всей пластины Я5 и увеличенное изображение фрагмента оболочки. Видно два сменяющихся типа оболочки — внутренняя с блочным строением (тип I) и внешняя без видимых ориентированных слоев и блоков (тип II)

Fig. 4. CL picture of the whole plate Ya5 and an enlarged image of the shell fragment. There are two alternating types of shell — the inner one with the block structure (type I) and the outer one without visible oriented layers and blocks (type II)

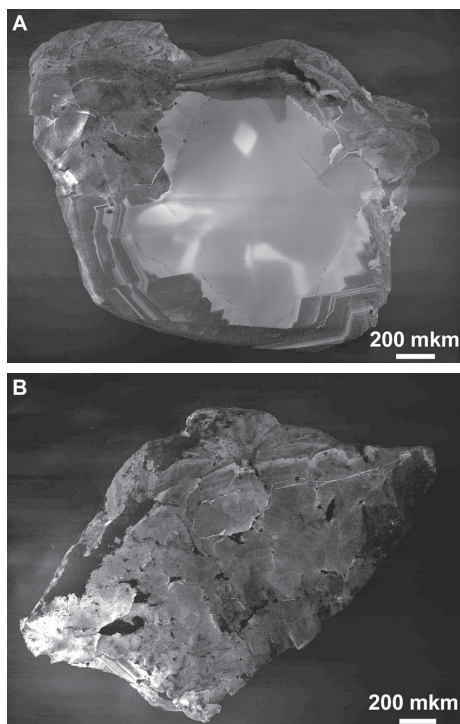


Рис. 5. КЛ изображение пластин образца Я7: А) через центр кристалла; В) сечение по приповерхностной части

Fig. 5. CL image of the plates of sample Ya7 A) through the center of crystal B) the cross-section along the near-surface part

концентрической зональностью. Центральная зона, насыщенная включениями, сменяется областью с осциллирующей октаэдрической зональностью (рис. 6, D). Периферийная часть этого образца пронизана секторами роста в направлении $\langle 111 \rangle$, однако его поверхность соответствует граням (100). Концентрация азота в рассматриваемом образце находится на уровне 1400 г/т, доля азота в форме В1-дефектов снижается от 26 % в средней части до нуля в желтой зоне. Коэффициент поглощения в полосе В2-центра в средней части кристалла составляет 8 см^{-1} , а при переходе к желтой зоне уменьшается. Коэффициент поглощения в полосе

3107 см^{-1} в этих зонах находится на уровне $3.5\text{--}4 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, по распределению активных в ИК-поглощении дефектов не обнаруживается значительных изменений при переходе от бесцветной части с октаэдрической зональностью к желтой текстурированной зоне. Распределение систем ФЛ при возбуждении лазером с $\lambda = 488 \text{ нм}$ показывает, что в центральной зоне доминирует широкая полоса с максимумом 700 нм, в бесцветной области ФЛ слабая, а в желтой зоне сильно проявляется система 638 нм (NV⁻) и 3Н. По аналогии с композитными материалами можно предполагать, что алмаз Я6 обладает особыми физическими и механическими характеристиками.

Анализ распределения общей концентрации азота и его доли в форме В1-дефектов показывает, что при кристаллизации образцов Я4, Я5, Я6 происходило снижение модельной температуры в направлении от центра к краям прозрачной части кристаллов (рис. 7). Это может указывать как на длительные множественные перерывы в истории образования кристаллов (следов которых, впрочем, не видно в картинах катодолуминесценции), так и на рост алмазов в условиях резкого снижения температуры. В образце Я7 с самой высокой долей азота в форме дефектов В1 и, соответственно, самой высокой модельной температурой все точки в объеме кристалла расположились вдоль одной изотермы.

Выводы

Выделены три типа поликристаллической оболочки у кристаллов алмаза IV разновидности по Ю. Л. Орлову. Тип I имеет мелкоблочное строение с ориентированными преимущественно по $\{111\}$ границами. Тип II в катодных лучах характеризуется неоднородностью без четких границ и направлений. Оболочки типа III прозрачны в видимом диапазоне, не содержат ксеноминеральных включений и отличаются наличием лагемелевидных участков с четкой октаэдрической зональностью, разделенных участками типа II. Возможно такие оболочки представляют собой своеобразный композит участков с разным механизмом роста алмаза.

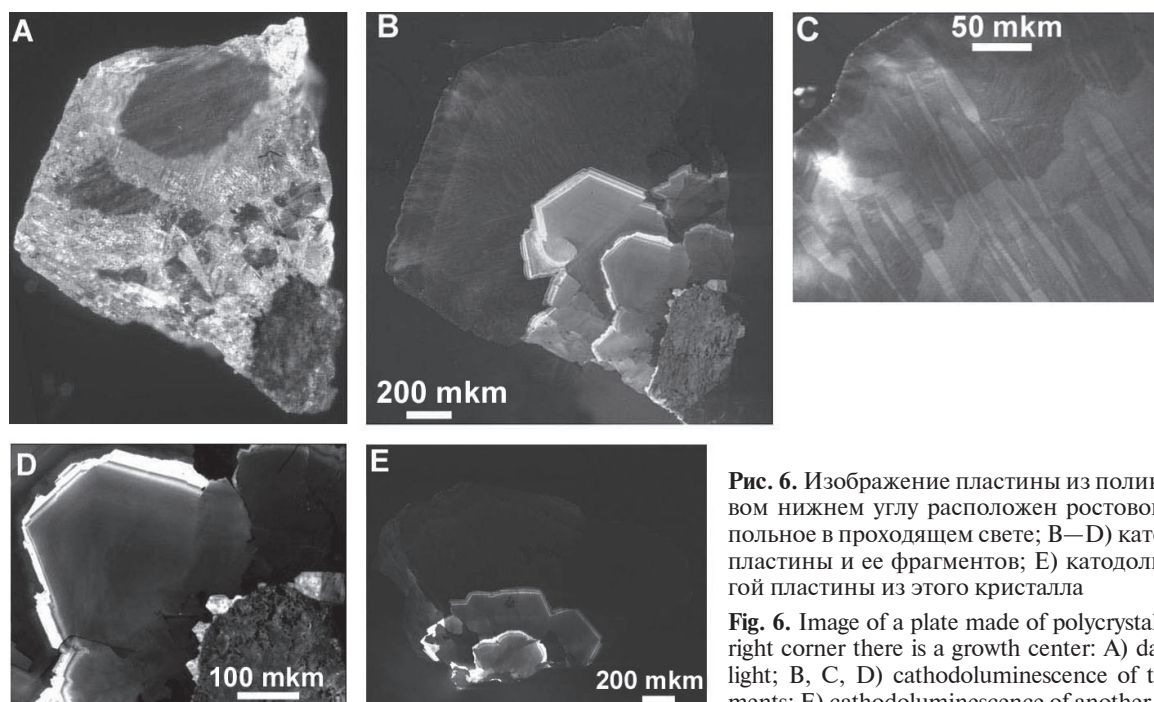


Рис. 6. Изображение пластины из поликристалла Я6 (в правом нижнем углу расположен ростовой центр): А) темнопольное в проходящем свете; В—D) катодолуминесценция пластины и ее фрагментов; Е) катодолуминесценция другой пластины из этого кристалла

Fig. 6. Image of a plate made of polycrystalline Ya6, in the lower right corner there is a growth center: A) darkfield in transmitted light; B, C, D) cathodoluminescence of the plate and its fragments; E) cathodoluminescence of another plate from this crystal

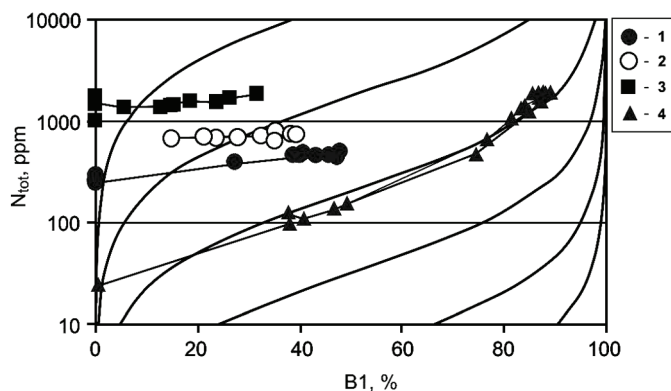


Рис. 7. Распределение соотношения азотных дефектов в объеме исследованных образцов. На диаграмму вынесены модельные изотермы. 1 — обр. Я4, 2 — обр. Я5, 3 — обр. Я6, 4 — обр. Я7

Fig. 7. Distribution of ratio of nitrogen defects in the volume of the samples studied. On the diagram are model isotherms. 1 — sample Ya4, 2 — sample Ya5, 3 — sample Ya6, 4 — sample Ya7

Литература

1. 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.
2. Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. 603 с.
3. Макеев А. Б., Криулина Г. Ю., Лютеев В. П., Иванников П. В. Особенности кубоидов алмаза из трубки Архангельской // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2011. № 3. С. 2—6.
4. Петровский В. А., Васильев Е. А., Скворцова В. Л., Козлов А. В. Внутреннее строение природных поликристаллов алмаза // Материалы минералогического семинара с международным участием «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры». Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 167—169.
5. Петровский В. А., Сухарев А. Е., Васильев Е. А., Антонов А. В. Особенности некоторых поликристаллов алмаза из трубки Ботуобинская // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб, 2017. Т. 2. С. 297.
6. Хачатрян Г. К. Типизация алмазов из кимберлитов и лампроитов по распределению азотных центров в кристаллах // Руды и металлы, 2010. № 2. С. 46—60.
7. Araujo D. P., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. et al. Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis // Lithos, 112 (supplement 2), 2009, 724—735.
8. 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.
9. 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.
10. Klein-BenDavid O., Pearson D. G., Nowell G. M. et al. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by

constrained by Sr—Nd—Pb—C—N isotopes and trace elements // Earth and Planetary Science Letters. 289, 2010, 123—133.

11. 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.

12. Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution // 9IKC, Extended Abstract No. 9IKC-A-00121, 2008.

References

1. Zedgenizov D. A., Rogozin A. L., Shackij V. S. *Osobennosti sostava sredy almazobrazovaniya: po dannym izucheniya mikrovklucheni v prirodnyh almazah* (Features of composition of diamond formation environment: according to the study of microinclusions in natural diamonds). Proceedings of RMS, special issue, St. Petersburg: Nauka, 2007, 304 pp.
2. Zinchuk N. N., Koptil V. I. *Tipomorfizm almazov Sibirskoy platformy* (Diamond typomorphism of Siberian Platform). Moscow: Nedra—Biznescentr, 2003, 603 pp.
3. Makeev A. B., Kriulina G. Ju., Ljutov V. P., Ivannikov P. V. *Osobennosti kuboidov almaza iz trubki Arhangel'skoy* (Features of diamond cuboids from the Arkhangelskaya tube). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2011, No.3, pp. 2—6.
4. Petrovsky V. A., Vasil'ev E. A., Skvorcova V. L., Kozlov A. V. *Vnutrennee stroenie prirodnyh polikristallov almaza* (The internal structure of natural polycrystals of diamond). Materials of the mineralogical seminar with international participation «Crystalline and solid non-crystalline state of mineral matter: problems of structuring, ordering and evolution of structure» (4—7 June 2012). Syktyvkar: Geoprint, 2012, pp. 167—169.
5. Petrovskiy V. A., Suharev A. E., Vasilev E. A., Antonov A. V. *Osobennosti nekotoryh polikristallov almaza iz trubki Botuobinskaya* (Features of some polycrystals of diamond from the Botuobinskaya tube). Materials of the Jubilee Congress of the Russian Mineralogical Society «200 years of the RMS». St. Petersburg, 2017, V. 2, p. 297.
6. Hachatrian G. K. *Tipizaciya almazov iz kimmerlitov i lamproitov po raspredeleniju azotnyh centrov v kristallah* (Typification of diamonds from kimberlites and lamproites in the distribution of nitrogen centers in crystals). Ores and metals, 2010, No. 2, pp. 46—60.
7. Araujo D. P., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. et al. Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis. Lithos, 112 (supplement 2), 2009, 724—735.
8. 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.
9. 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.
10. Klein-BenDavid O., Pearson D. G., Nowell G. M. et al. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by constrained by Sr—Nd—Pb—C—N isotopes and trace elements. Earth and Planetary Science Letters. 289, 2010, 123—133.
11. 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.
12. Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution. 9IKC, Extended Abstract No. 9IKC-A-00121, 2008.



СТРОЕНИЕ ВЕРХНЕЛОХКОВСКОЙ (НИЖНИЙ ДЕВОН) ОРГАНОГЕННОЙ ПОСТРОЙКИ ЛОПЬЮ-КЫРТА (Р. ИЛЫЧ, СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

Е. С. Пономаренко

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

Изученные породы разреза скалы Лопью-Кырта на р. Илыч (Северный Урал) представлены в основном биогермными известняками, а также известняковыми песчаниками, гравелито-песчаниками и брекчиями. Среди биогермных известняков преобладают строматолитовые разности, более редки коралловые, фистулеллово-микробиальные или строматопорово-микробиальные. Составление профилей и их взаимная корреляция позволили установить ландшафтно-морфологическую зональность постройки Лопью-Кырта, выделить внешний склон и рифовое плато. В строении последнего элемента участвуют гребень рифа, песчано-гравийные отмели, центральная и тыловая зоны рифового плато. В целом строматолитовый состав каркаса и характерная рифовая зональность позволяют отнести Лопью-Кырту к специфическому типу построек — строматолитовому рифу, своей зональностью резко отличающемуся от микробиальных холмов. Установлено, что Лопью-Кырта имеет много общего с современным микробным рифом Хайбёрн Кэй (на Большой Багамской банке). Стратиграфически и географически более близкие к Лопью-Кыртинской постройке верхнесилурийские строматолитовые рифы Северного Урала и Аляски значительно отличаются по архитектуре каркасов.

Ключевые слова: нижний девон, лохковский ярус, строматолитовые рифы, палеоландшафтно-морфологический профиль, архитектура каркасов.

STRUCTURE OF UPPER LOCHKOVIAN (LOWER DEVONIAN) LOP'YU KYRTA ORGANIC BUILDUP (ILYCH RIVER, NORTHERN URALS)

E. S. Ponomarenko

IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Studied rocks from Lop'yu Kyrta rock at the Ilych River (Northern Urals) are represented mainly by biohermal limestones, lime sandstones, gravelite-sandstones and breccias. Among Biohermal limestones stromatolitic ones are predominate, coral, *Fistulella*-microbial, and stromatoporoid-microbial ones are rarer. The comparison and correlation of transect series allow us to establish the landscape-morphological zonation of Lop'yu Kyrta buildup, an outer slope and a reef-flat are distinguished. The reef-flat was differentiated into the reef-crest, gravel-sand shoals, a reef core and a back-reef. In general, the stromatolite structure of framework and the characteristic reef zonation can attribute Lop'yu Kyrta to a specific type of buildups — a stromatolite reef. It was established that the Lop'yu Kyrta stromatolite reef had much in common with the modern microbial Highburne Cay reef at the Great Baham Bank. Stratigraphically and geographically similar Upper Silurian stromatolite reefs from the Northern Urals and Alaska are considerably different by their frameworks architecture from Lop'yu Kyrta buildup.

Keywords: Lower Devonian, Lochkovian, stromatolite reefs, palaeolandscape-morphological transect, a framework architecture.

В палеозойской истории карбоната накопления на Печорском Урале выделены несколько этапов развития органогенных сооружений, среди которых сандбийско-раннеэмский имел наиболее сложную историю [1]. Одним из удивительнейших эпизодов на данной территории является раннедевонский, характеризующийся пиком рифообразования с большим разнообразием ископаемых сообществ [1, 8, 10] в прагиене-раннем эмсе, и который происходил на фоне позднесилурийско-раннедевонского так называемого «*протяженного рифового кризиса*» [13], регистрируемого по всему миру. Однако, первые девонские рифогенные образования появились ещё в позднелохковское время. Наиболее известным примером является Усинский рифовый массив на р. Б. Уса в районе устья р. Нияю [1, 8], но сильная доломитизация пород дает мало данных о его строении.

Другим примером верхнеохковских органогенных построек является разрез Лопью-Кырта на р. Илыч (рис. 1, а). Краткие сведения о строении этой постройки имеются в работах А. И. Антошкиной [1], фаунистическая характеристика дана В. С. Цыганко [8], интересные наблюдения над морфологией колоний кораллов сделаны И. И. Пархетой с соавторами [5]. Автором она изучалась во время полевых работ 2015 г. Изучение

разреза сопровождалось прохождением ряда профилей (рис. 1, б). Определения условий залегания (по ватерпасам, залеганию кораллов и ориентировке биокластового материала) показали, что на большей части разреза породы падают на юго-запад под углом 30°. Хорошая обнаженность и слабая степень эпигенетических изменений пород позволяют достаточно детально изучить строение и структуру органогенной постройки Лопью-Кырта, провести палеогеографический анализ. Целью работы является анализ полученных данных и обоснование генезиса этого органогенного тела.

1. Строение разреза

Разрез Лопью-Кырта (обн. 144; по [4]) вскрывается на правом берегу р. Илыч, ниже устья р. Лопью (рис. 1, а). Обнажение представляет собой длинные выходы невысоких скал, преимущественно находящихся в лесу, на протяжении 0.3 км.

1.1. Основные типы пород

Органогенная постройка сложена биогермными известняками, но не редки здесь известняковые песчаники, гравелито-песчаники и брекчии.

Биогермные породы в основном представлены строматолитоидными и строматолитовыми разностями (рис. 2, а). Из-за отсутствия хорошо отмытых по-

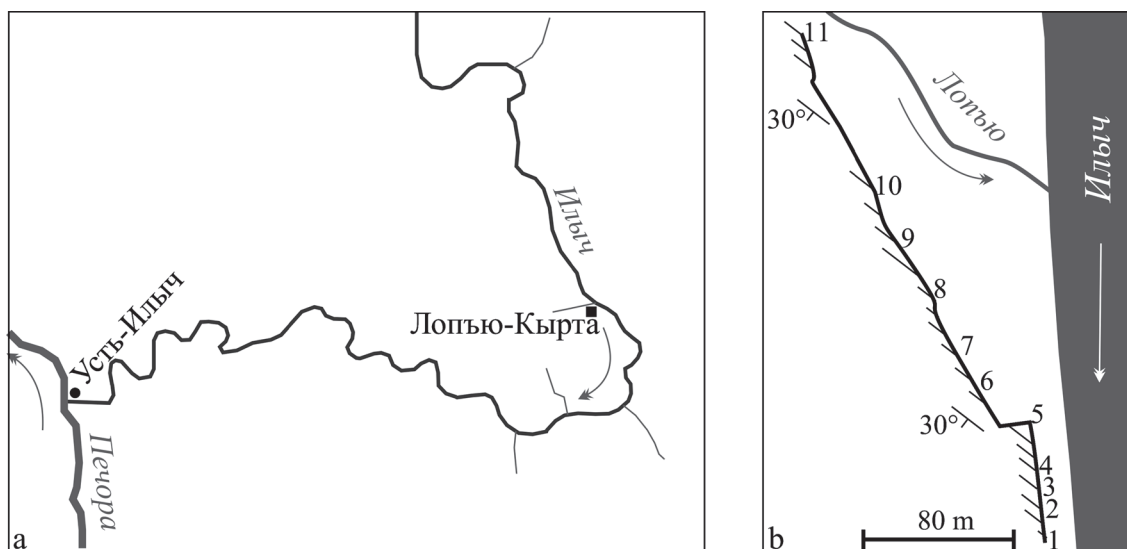


Рис. 1. а. Расположение разреза Лопью-Кырта. **б.** Карта-схема обнажения Лопью-Кырта с расположением пройденных профилей
Fig. 1. а. Location of the Lop'yu Kyrta section. **б.** A schematic map of the Lop'yu Kyrta outcrop with transects location

верхностей сложно определить размеры и морфологию строматолитов; только в шлифах отмечаются мелкие куполовидные (до 1.0 см в диаметре) и столбчатые (0.4—10 мм шириной и 0.8—20 мм высотой) морфотипы. Не исключается, что эти сложности здесь обусловлены большими размерами строматолитов. Так, например, в строении лудловского рифа Дрейк (Аляска, террейн Александра) описаны строматолитовые маты, достигающие в длину более 30 м [1]. Микроскопически строматолиты спонгиозстроматовые, в них наблюдается чередование тонких более светлых и более темных слоев (0.2—1.0 мм), сложенных тонкозернистым кальцитом (0.007—0.036 мм), в которых иногда отмечаются теневые нитчатые образования 0.02—0.06 мм диаметром и 0.4—0.6 мм длиной (рис. 2, б). Поростроматовые структуры (рис. 2, с) отмечаются участками и представлены скоплениями (0.2—4.0 мм) цианобактерий, напоминающих *Renalcis* (?). Пространство между строматолитами (1.0—2.0 мм шириной и 0.4—1.0 см длиной) в основном залечено инкрустационным радиально-фибровым (корки 0.1—0.2 мм) и друзовым спаритовым кальцитом. Незначительными компонентами (до 5 %) этих пород является биокластовый и литокластовый материал разного размера (от 0.1 мм до 0.1 м).

Известняки биогермные фистулеллово-микробийальные и микробийально-строматопоровые распространены участками, слагают пятна от 0.1 до 0.5 м в диаметре и выделяются по обилию цементирующей массы (рис. 2, д). Каркас здесь, как правило, сложен колониями метазой, инкрустированных цианобактериями (до 2.0 мм). Пространство между ними частично заполнено литокластовым и биокластовым материалом, но в основном — радиально-фибровым инкрустационным и друзовым спаритовым кальцитовыми цементами (рис. 2, е).

Интерпретация. Строматолитовое строение пород является результатом жизнедеятельности микробийальных матов со сложной биогеохимической и бактериальной зональностью [3]. Микро-тонкозернистый кальцит в них появился, по всей видимости, при тафономических преобразованиях цианобактериальных пленок и матов, [16], свидетельством чему служат тени их нитей.

Редкие биокласты среди тонкослоистого известняка микробийального происхождения являются результа-

том улавливания цианобактериальными матами мелких частиц карбонатного материала песчаной размерности. Последующая минерализация экстраполимерной субстанции (гликокаликса), слагающего большую часть мата, приводила к появлению твердых участков, на которых после гибели цианобактериального сообщества селились многоклеточные организмы. Об этом свидетельствует пятнистый характер распространения биогермных пород с остатками скелетов многоклеточных организмов. Их небольшие поселения мешали развиваться в ближайших окрестностях цианобактериальному сообществу, вероятно, из-за затенения поверхности субстрата, приводившего к локальному уменьшению жизнедеятельности фототрофных бактерий.

Известняковые песчаники и гравелито-песчаники (рис. 3, а) слагают слои среди биогермных разностей и имеют мощность от первых миллиметров до 2.0 м. Слоистая текстура обусловлена ориентировкой зерен, реже — вариациями их размеров. Литокласты (0.2—0.5 мм), как правило, представлены обломками пелитоморфных известняков. В редких случаях, когда размеры дебриса достигают 2.0—5.0 мм, в их составе отмечаются фрагменты среднезернистых литокластовых известняковых песчаников, сгустковых и строматолитовых микробийальных известняков и фистулелловых известняков. Органогенный материал представлен обломками членников криноидей, раковин брахиопод и остракод. Реже отмечаются фрагменты щитков трилобитов, раковин гастропод, веточек фистулелл, колоний красных водорослей, цианобактерий, табулят (аулопорида, фавозитиды), ругоз и строматопороидей. Цемент — друзовый спаритовый кальцит; крайне редко отмечаются радиально-фибровые оторочки или пелитоморфный кальцит.

Интерпретация. Эти известняки являются результатом осадконакопления в активной среде, о чем свидетельствуют кристаллические цементы и преимущественная сортировка зерен. Иногда проявляющаяся градиционная слоистость также указывает на влияние периодических течений (вероятно, приливно-отливных). Широкое развитие обломков пелитоморфных известняков свидетельствует либо о размыве этих пород, либо о сильной микритизации обломков с образованием пеллоидов-багамитов [12], что указывает на крайне мелко-

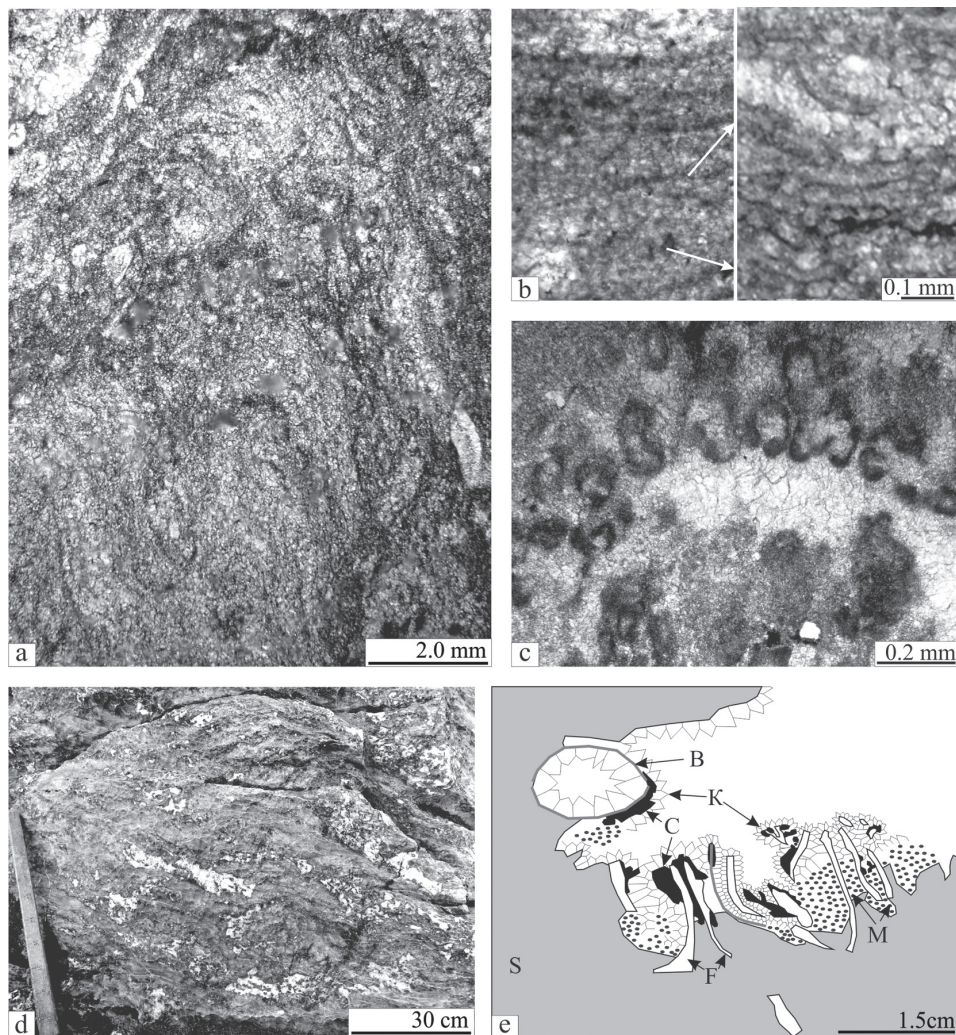


Рис. 2. Биогермные породы. **а.** Известняк строматолитовый перекристаллизованный. Отмечается теневая неясно-слоистая текстура с мелкими «прилипшими» биокластами. Шлиф П-Ил144/29. **б.** Теневые нитчатые микроструктуры в строматолите (слева; шлиф П-Ил144/6) и нити цианобактерий в обломке строматолита в склоновых турбидитах валганской свиты (справа; шлиф П-Ил113/1). Стрелки указывают на близкую толщину нитей. **в.** Колонии цианобактерий, напоминающие *Renalcis*(?). Шлиф П-Ил144/13. **д.** Участки с обилием цемента (светлое) во вмещающих микробиальных строматолитовых перекристаллизованных известняках. Фотография хорошо отмытой глыбы у уреза воды напротив профиля 7. **е.** Зарисовка взаимоотношения строматолитовых и фистулелловых разностей. S — биогермные строматолитовые известняки; F — *Fistulella*; M — межкаркасное заполнение мелким био- и литокластовым материалом; C — инкрустации цианобактерий; K — цементные корки; B — фрагменты и раковины брахиопод. Шлиф П-Ил144/46

Fig. 2. Biohermal rocks. **a.** A recrystallized stromatolitic limestone. Note a relict of unclear-laminated structure with small «adherent» bioclasts. Thin section П-Ил144/29. **b.** Relicts of filamentous microtextures into stromatolite (at the left; thin-section П-Ил144/6) and cyanobacterial filaments in a stromatolite clast from the Valganskaya Fm turbidites (at the right; П-Ил113/1). Arrows show an approximately thickness of filaments. **c.** Cyanobacterial colonies which are similar to *Renalcis*(?). Thin section П-Ил144/13. **d.** Areas with abundant cements (light) in hosting recrystallized microbial stromatolite limestones. The photo shows a well-washed large boulder near the water-line of the Ilych River opposite transect 7. **e.** The sketch of a stromatolite and *Fistulella* relationship. S — stromatolite boundstones; F — *Fistulella*; M — an inter-framework filling with small bio- and lithoclasts; C — cyanobacterial encrustations; K — crusts of cements; B — fragments and shells of brachiopods. Thin section П-Ил144/46

водные и прогреваемые морские воды. Биокластовый материал имеет местное происхождение, так как не несет следов окатанности.

Известняковые брекчии слагают линзовидные прослои и участки до 0.8 м в диаметре (рис. 3, б). Это серые пятнистые породы, состоящие из обломков пород (70—80 %) и доломитового матрикса (20—30 %). Обломки (от 1.0 мм до 0.1 м) не окатаны, имеют угловатые очертания со слабоокругленными и вогнутыми краями. Часто в них встречаются впадинки и более мелкие карманы (рис. 3, с). Состав обломков, хоть и гетерогенный, но включает те типы пород, которые окружают брекчии. В основном это фрагменты известняков биогермных строматолитоподобных (17—76 %) и/или био-ли-

токластовых песчаников (12—44 %). Реже отмечаются обломки известняков ступковых (0—14 %), цианобактериальных (7—20 %), фистулелловых (0—13 %) и перекристаллизованных или цементных корок (7—13 %). Матрикс микро-тонкозернистый (0.007—0.08 мм) глинистый доломит (рис 3, d) с незначительным содержанием биокластов (0.2—1.1 мм), представленных обломками члеников криноидей, а также целыми раковинками мелких брахиопод. Важно отметить, что во вмещающих породах на границах с брекчиями часты структуры, похожие на *Palaeomicrocodium*.

Интерпретация. Эти брекчии представляют собой продукт разрушения органогенного сооружения и накопления обломков в понижениях рельефа. Линзовидные

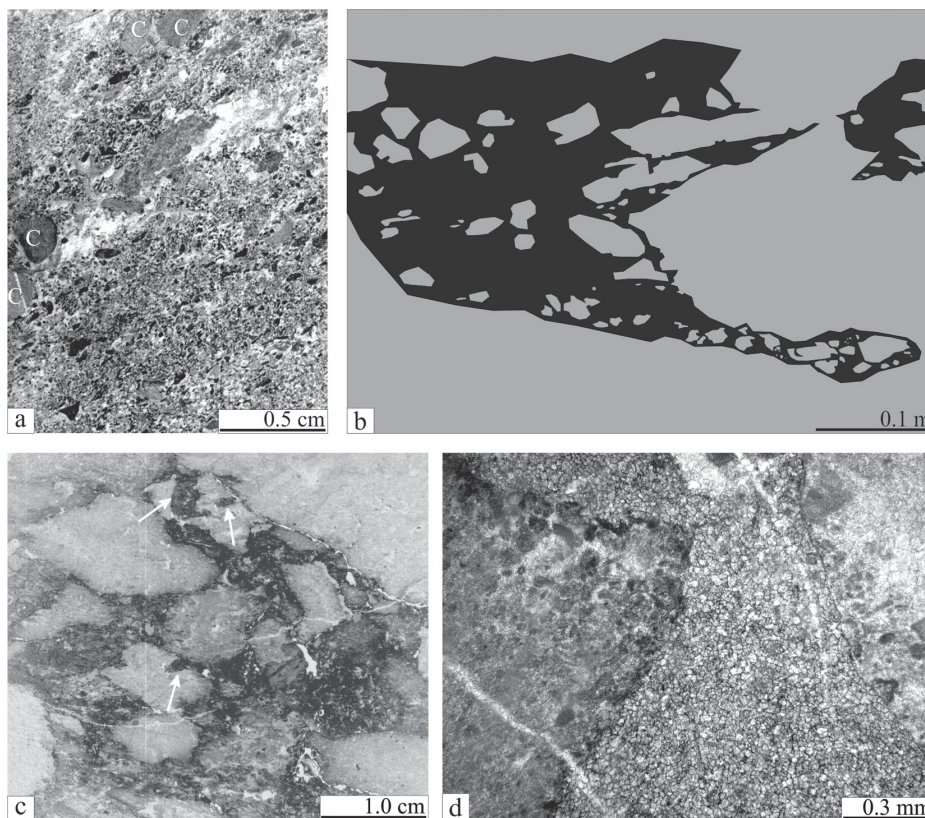


Рис. 3. Обломочные породы. **a.** Известняковый песчаник с тонким прослоем известнякового гравелито-песчаника. С — членики криноидей. Шлиф П-Ил144/22. **b.** Положение известняковых брекчий в разрезе Лопью-Кырты. Полевая зарисовка с указанием наиболее крупных обломков. Профиль 7, верхняя часть. **c.** Известняковая брекчия с глинисто-доломитовым цементом. Стрелки указывают на карманы, интерпретируемые как следы растворения. Шлиф П-Ил144/11. **d.** Глинисто-доломитовый матрикс между обломками. Шлиф П-Ил144/11

Fig 3. Clastic rocks. **a.** The calcareous sandstone with thin layer of the calcareous gravelite-sandstone. С — crinoids ossicles. Thin section П-Ил144/22. **b.** Locations of calcareous breccias into the Lop'yu Kyrta section. A field sketch which marked largest clasts. The upper part of the transect 7. **c.** Calcareous breccias with clayey-dolomite matrix. Arrows point to small cavities that interpreted as traces of dissolution. Thin section П-Ил144/11. **d.** A clayey-dolomite matrix between clasts. Thin section П-Ил144/11

прослои могут являть собой поперечные и косые сечения системы каналов. Однако, некоторые участки брекчий могут иметь карстовое происхождение. Об этом свидетельствуют структуры *Palaeomicrocodium* во вмещающих породах (результат жизнедеятельности грибов и актиномицетов, развивавшихся в условиях субаэрального воздействия [2]), а также впадинки и карманы с рваными краями на обломках, интерпретируемые как следы растворения.

1.2. Особенности строения постройки

При описании разрезов профилей (рис. 4, а) внимание уделялось строению пород, распространению основных групп органических остатков и раннедиагенетических цемента.

Самые нижние «слои» органогенной постройки Лопью-Кырты описаны на северной оконечности скалы в *профиле 11*. Это светло-серые массивные биогермные известняки преимущественно строматолитовые, со скоплениями строматопороидей и фистулелл. В нижней части породы брекчированы. Видимая мощность пород в профиле — 7.5 м.

На расстоянии около 120 м на Ю-ЮВ отмечают крупноглыбовые развалы биогермных известняков. Между профилями 10 и 11 не обнажено около 12.5 м по мощности. *Профиль 10* вскрывает светло-серые биогермные пятнистые известняки, строматопороидно-строматолитовые в нижней части и фистулеллово-кораллово-микробияльные — в верхних 1.5 м. Видимая мощ-

ность вскрытых пород (включая не обнаженные интервалы) — 9.5 м.

Профиль 9 расположен в 25 м к ЮЮВ от профиля 10, при этом нижние 2.1 м профиля 9 соответствуют верхней части профиля 10. Биогермные строматопороидно-строматолитовые известняки сменяются по латерали известняками темно-серыми биогермными микробияльными и известняковыми гравелито-песчаниками мощностью 2.0 м в нижней части профиля 9. В остальном здесь вскрыты массивные пятнистые темно-серые биогермные строматолитовые известняки с участками строматопорово-строматолитовых (более редки) и фистулеллово-строматолитовых (более часты) разностей. Видимая мощность — 11.8 м.

Профиль 8 в 20 м к ЮЮВ в небольшом выходе биогермных известняков, видимой мощностью 2.5 м, соответствует средней части профиля 9. Здесь вскрыты в основном строматолитовые известняки. Участками развиты скопления колоний кораллов табулат и фистулеллы. К гидроидным разностям приурочено развитие раннедиагенетических цемента.

Профиль 7 находится в 20 м к ЮЮВ от предыдущего. Здесь вскрыты слои, нарастающие биогермные отложения профиля 9. Нижний 1.0 м профиля 7 слагают известняковые био-литокластовые песчаники, а верхнюю часть — биогермные известняки, характеризующиеся, кроме развития строматолитов, обилием участков с табулятами и фистулеллами с большим вкла-



дом раннедиагенетической цементации. В верхней части отмечаются небольшие (до 0.2 м) участки известняковых брекчий. Видимая мощность — 5.5 м.

Профиль 6 расположен в 20 м к ЮЮВ, и его нижняя часть соответствует верхнему 1.0 м интервалу профиля 7. Здесь также отмечается фаціальное замещение биогермных разностей известняковыми гравелито-песчаниками. Выше залегают биогермные известняки с большим количеством фистулеллово-микробияльных, коралловых разностей и раннедиагенетических цементов. В известняковых песчаниках широко развиты участки известняковых брекчий. Видимая мощность пород — 9.0 м.

Профиль 5 (в 30 м к ЮВ) своей верхней частью соответствует профилю 6. Здесь отмечается сложное че-

редование известняков биогермных, известняковых песчаников гравелито-песчаников и брекчий. В биогермных известняках, по сравнению с предыдущим профилем, уменьшается роль метазойных организмов; они хоть и разнообразны, но встречаются преимущественно как обломки. Из-за широкого развития механических осадков уменьшена роль и строматолитов. Преобладают обломки членков криноидей и раковин брахиопод. Роль раннедиагенетических цементов незначительна. Видимая мощность пород — 9.0 м.

Профиль 4 описан в 20 м к Ю. Нижние 2.0 м его соответствуют верхней части профиля 5 и показывают латеральное замещение сложного чередования пород 1.5-метровым слоем известняковых гравелито-песчаников. Верхние 11 м профиля 4 сложены в основном

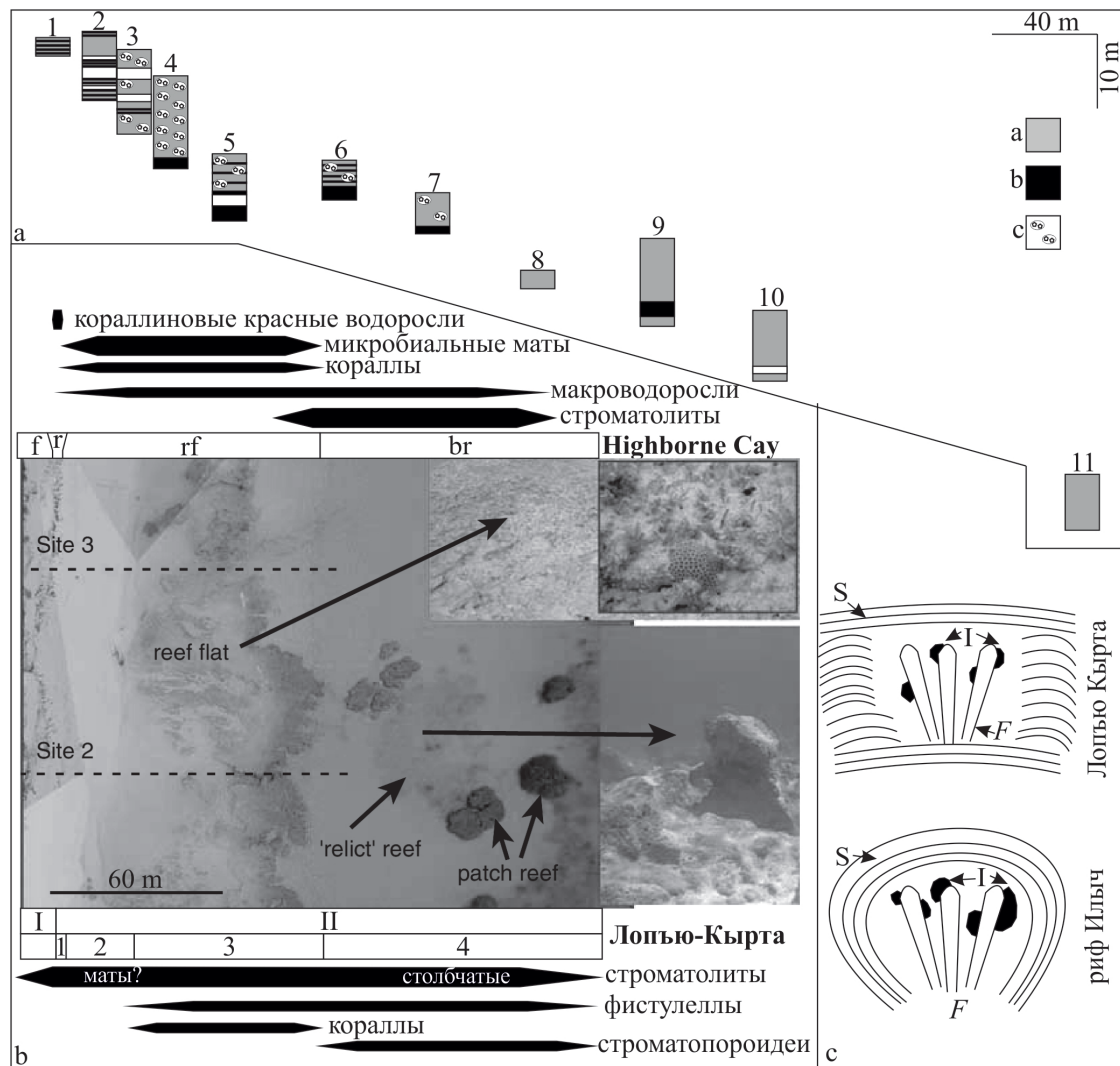


Рис. 4. Строение разреза Лопъю-Кырта. **а.** Вертикальные и латеральные взаимоотношения профилей в скале Лопъю-Кырта. **а** — биогермные известняки; **б** — известняковые гравелито-песчаники; **с** — известняковые брекчий. **б.** Сравнение ландшафтно-морфологической зональности и распространения организмов верхнелохковского строматолитового рифа Лопъю-Кырта и вероятного современного аналога. **Highborne Cay:** f — фронт рифа; c — гребень рифа; rf — рифовое плато; br — зарифовая область. Аэрофотоснимок рифа Highborne Cay [по: 17]. Строматолитовый риф **Лопъю-Кырта:** I — предриф-флет; II — рифовое плато (1 — гребень рифа; 2 — песчано-гравийные отмели; 3 — центральная зона; 4 — тыловая зона). **с.** Схема фистулеллово-микробияльных взаимоотношений в верхнелудловском рифе Илч и верхнелохковском строматолитовом рифе Лопъю-Кырта. F — *Fistulella*, I — инкрустаторы, S — строматолитовые корки.

Fig. 4. A composition of the Lop'yu Kyrta section. **a.** Vertical and lateral relationships of transects. **a** — biohermal boundstones; **b** — calcareous gravelite-sandstones; **c** — calcareous breccias. **b.** The comparison of the landscape-morphological zonation and organisms distribution of Upper Lochkovian Lop'yu Kyrta stromatolite reef and the modern Highborne Cay microbial reef. **Highborne Cay:** f — reef front; r — reef crest; rf — reef-flat; br — back-reef area. The aerial photograph of the Highborne Cay [After: 17]. The **Lop'yu Kyrta:** I — forereef-flat; II — reef-flat (1 — algal ridge; 2 — gravel-sand shoals; 3 — central part; 4 — back-reef). **c.** A scheme of the *Fistulella*-microbial relationships in the Upper Ludlovian reef on the Ilych River and in Upper Lochkovian Lop'yu Kyrta stromatolite reef. F — *Fistulella*, I — encrusters; S — stromatolite crusts

биогермными строматолитовыми породами с незначительным количеством фистулелл. Табуляты в основном представлены обломками колоний. Широко развитие участков известняковых брекчий. Видимая мощность — 12.5 м.

Породы в *профиле 3*, в 12 метрах южнее, большей частью соответствуют профилю 4 за исключением верхних 3.5 м и показывают в целом похожее строение. Изменения заключаются в уменьшении количества известняковых брекчий. Известняковые песчаники развиты в виде незначительных прослоев (от первых мм до 3—4 см). Видимая мощность — 11.4 м.

Профили 1 и 2 расположены в 25 и 11 м к Ю соответственно. Они сложены, в целом, известняками строматолитовыми с прослоями (до первых сантиметров мощностью) известняковых песчаников. Известняковые брекчии не отмечены. Видимая мощность разреза в профиле 2 — 9.3 м, а в профиле 1 — 2.5 м.

2. Обсуждение материала

В строении рифогенных образований выделяют вертикальные (экологическая сукцессия) и латеральные (ландшафтно-морфологические) изменения. Вариации пород, изученных по профилям в разрезе Лопъю-Кырта, могут отражать как сукцессионные, так и морфологические изменения. Однако, в некоторых соседних профилях, частично вскрывающих стратиграфически одни и те же уровни, отмечается четкая латеральная смена фаций. Поэтому, вероятно, в данном случае будет правильно интерпретировать их с палеоландшафтной позиции.

2.1. Палеоландшафтный профиль

Согласно [7], поперечный профиль рифа представлен внешним склоном (I), рифовым плато (II) и внутренним (лагунным) склоном рифа. В изученном разрезе можно выделить первые два элемента (I и II).

I. Внешний склон органогенной постройки Лопъю-Кырта выражен слабо. Здесь можно условно выделить зону предриф-флета [7]. К этой зоне можно предположительно отнести отложения, изученные в профилях 1 и 2. Хотя для этой зоны обычно нехарактерно накопление обломочного материала, в разрезе Лопъю-Кырта отмечаются тонкие прослои с обильными карбонатными песчинками, которые, видимо, были уловлены цианобактериальными матами и в дальнейшем вошли в состав минерализованной экстраполимерной субстанции.

II. Риф-флет или рифовое плато представляет собой субгоризонтальную поверхность. Нами в его строении выделяются: (1) гребень, (2) песчано-гравийные отмели, (3) центральная зона рифового плато, и (4) тыловая зона рифового плато.

1. *Гребень рифа* — часть рифа, находящаяся в полосе бурунов [7]. К этой зоне, вероятно, можно отнести отложения, изученные в профилях 3 и 4, характеризующиеся развитием биогермных строматолитовых известняков. Обилие участков с известняковыми брекчиями, по всей видимости, свидетельствует о частом выводе его выше уровня моря, хотя часть этих участков вполне могут быть и отложениями прибойных каналов.

2. *Песчано-гравийные отмели* рифового плато широко развиты как в современных, так и в ископаемых рифах [7]. Они диагностированы в нижнепалеозойских рифах Урала [1]. В разрезе Лопъю-Кырта эта зона изучена в профилях 5 и 6, в которых выделяется по широ-

кому развитию известняковых песчаников и гравелито-песчаников.

3. *Центральная зона рифового плато* изучена в профилях 7-9 и характеризуется, как и в ископаемых рифах Урала [1], широким развитием биогермных разностей, наибольшим разнообразием организмов и обилием раннедиагенетических цементов. Однако, несмотря на разнообразие здесь каркасостроителей, в количественном отношении преобладают биогермные строматолитовые разности.

4. *Тыловая зона рифового плато* изучена в профилях 10 и 11. Здесь снова начинают преобладать биогермные строматолитовые разности с небольшими участками биогермных разностей другого состава (пэтч-риф). Эта зона, по всей видимости, уже является переходной к зарифовым лагунным отложениям.

2.2. Тип постройки Лопъю-Кырта

Одним из удобных принципов классификации органогенных сооружений является их разделение на мелководные рифы и холмы, развивавшиеся преимущественно в спокойных водах [14]. Для последних, как правило, характерны бактериальные образования. С этих позиций, разрез Лопъю-Кырта представляет уникальную возможность увидеть органогенное сооружение с палеоландшафтно-морфологическими характеристиками рифов, но со структурой сообщества, больше характерного для микробиальных холмов. Преобладающее строматолитовое строение, мелководность и присутствие рифовой зональности позволяет отнести рифогенное образование Лопъю-Кырта к специфическому типу — строматолитовому рифу [6].

2.3. Сравнительный анализ

Обычно одной из важнейших характеристик ископаемых рифов считают их размеры. Так, нижнепалеозойские рифы имеют мощность от 147 м (верхнеордовикский риф Большая Косью [9]) до 1200 м (пражско-нижнеэзский риф на р. Лемва [1]), но в среднем — 300—500 м. Другой критерий обычно слабее освещен в литературе — это ширина рифа. Так, например, по схематическим картам [1] можно предположить ширину нижнепалеозойских рифов в первые километры. По сравнению с ними строматолитовый риф Лопъю-Кырта относительно небольшой: видимая мощность оценивается в 65—70 м. По одному пересечению органогенной постройки нет возможности установить истинную ширину строматолитового рифа. Однако, даже если предположить, что пересечение было сделано перпендикулярно палеоландшафтным зонам, то ширину строматолитового рифа можно оценить примерно в 270 м. Если же учесть преимущественно субмеридиональное простираание фациальных поясов на севере Урала, то ширина постройки Лопъю-Кырта может быть оценена не более чем в 130 м.

Современные рифы преимущественно метазойные, за исключением единичных примеров, известных на островной цепи Экзума Кэйс (Exuma Cays) в центральной части Большой Багамской банки [11]. Здесь риф Хайбёрн Кэй (Highborne Cay) имеет ширину до первых сотен метров (рис. 4, b) и, в целом, сходное со строматолитовым рифом Лопъю-Кырта строение. В обоих случаях постройки сложены микробиальными образованиями. Для Хайбёрн Кэй характерно развитие микробных матов на рифовом плато и столчатых строматолитов в зарифовой области. В строении Лопъю-



Кырта ясно выраженное строматолитовое строение имеет тыловая часть рифового плато, а для центральной части, предположительно, также характерны микробиальные маты. Важные различия касаются строения гребня рифа и пэтч-рифов. Рифовый гребень (reef crest) Хайбёрн Кэй сложен красными кораллиновыми водорослями, а в постройке Лопъю-Кырта этот элемент представлен микробиальными образованиями. Пэтч-риф Хайбёрн Кэй сложен исключительно строматолитами, а в позднелохковском аналоге кроме строматолитов в них развиты перекристаллизованные ценостеумы строматопороидей. Приуроченность колоний кораллов в обоих случаях ограничена исключительно рифовым плато, а распространение проблематичных гидроидов *Fistulella* в строматолитовом рифе Лопъю-Кырта совпадает с распространением макроводорослей на рифе Хайбёрн Кэй (см. рис. 4, б). Макроводоросли в Хайбёрн Кэй разнообразны [15], широко развиты на рифовом плато и колонизируют вершины строматолитовых пэтч-рифов. По всей видимости, фистулеллы играли функционально ту же роль, что и макроводоросли — колонизаторы твердых поверхностей.

Этот факт выявляет различия в архитектуре метазойно-микробиальных каркасов позднего лохкова и лудлова (верхний силур). Верхнесилурийские строматолитовые рифы Аляски стали широко известны всему миру благодаря исследованиям К. Соджа и А. И. Антошкиной [17, 18]. Однако в их строении [1] не удалось «опознать» зональности, подобной Лопъю-Кырте. В строении же строматолитовых известняков лудловских рифов формации Хекета неоднократно подчеркивается, что метазойные организмы часто «...являются как бы ядрами концентров внутри строматолитовых матов» [1, с. 104]. Архитектуру основных типов каркасов верхнесилурийского рифа Илыч можно представить следующим образом (рис. 4, с): а) основу каркаса составляют фистулеллы, на которые нарастают губки-афросальпингиды и различные цианобактерии; б) каркас обволакивается толстой (от первых миллиметров до 1.0 см) коркой строматолитовых карбонатов; в) межкаркасные полости заполняются биокластовым материалом, либо (чаще) залечиваются различными типами цемента. В таком случае, метазойные организмы и цианобактерии можно отнести к «гильдии конструкторов» [12], тогда как строматолитовые корки — явно к «гильдии склеивателей».

Иная картина складывается в архитектуре каркасов строматолитового рифа Лопъю-Кырта. Здесь строматолиты большей частью сами являются и конструкторами, и склеивателями. Фистулеллы, в лучшем случае, можно отнести к «гильдии улавливателей», либо к «гильдии жителей» (Dweller Guild). Фистулеллы, подобно современным морским травам на Хайбёрн Кэй, колонизировали поверхность микробиальных матов, в том числе и на поверхности строматолитов, создавая затененные участки поверхности рифа и препятствуя дальнейшему развитию фототрофных цианобактериальных сообществ. Конечно, в итоге микробные сообщества снова одерживали верх: либо после смерти метазойных организмов, либо в силу более быстрого роста. Как результат — образование множества участков с обилием цемента на месте бывших фистулелловых поселений (рис. 2, d, e).

Причины таких различий функциональной роли фистулелл пока сложно объяснить. Сейчас можно

лишь констатировать факт, что основная каркасообразующая роль в позднем силуре принадлежала метазойм, а в начале девона (поздний лохков) роль метазой (строматолитовый риф Лопъю-Кырта) отошла на «вторые планы», а основную каркасообразующую роль взяли на себя микробные сообщества.

Заключение

Изучение верхнелохковской (нижний девон) органической постройки Лопъю-Кырта показало, что:

1. В строении постройки играют важную роль строматолитовые образования, реже метазойные различия, а также известняковые песчаники, гравелито-песчаники и брекчии. На основании преобладания строматолитовых различий в строении Лопъю-Кырта постройка отнесена к специфическому для палеозоя типу строматолитовых рифов.

2. В строматолитовом рифе выделено два палеоландшафтных элемента: внешний склон и рифовое плато. В составе последнего элемента выделяются 4 зоны: гребень рифа, песчано-гравийные отмели, центральная и тыловая зона рифового плато.

3. Изученная постройка значительно уступает в размерах другим нижнепалеозойским рифам. Видимая мощность Лопъю-Кырта определяется 65—70 м, в сравнении со средней мощностью верхнеордовикско-нижнедевонских рифов в 300—500 м. Поперечные размеры строматолитового рифа оцениваются между 130 и 270 м, тогда как для рифов они составляют первые километры.

4. Вероятным современным аналогом Лопъю-Кырта может быть преимущественно микробиальный риф Хайбёрн Кэй, расположенный в центральной части Большой Багамской банки. Они сходны по размерам, морфологическим элементам и распространению палеосообществ. Удивительна одинаковая приуроченность проблематичных гидроидов *Fistulella* в строматолитовом рифе Лопъю Кырта и макроводорослей на рифе Хайбёрн Кэй. Это указывает на функционально одинаковую их роль.

5. С другой стороны, казалось бы, стратиграфически и географически более близкие верхнесилурийские строматолитовые рифы Северного Урала и Аляски отличаются от Лопъю-Кырта архитектурой каркаса и ролью метазойных и бактериальных сообществ. Основная каркасообразующая роль в позднем силуре принадлежала метазойм, тогда как строматолитовые образования играли роль склеивателей. Однако, в позднелохковской постройке Лопъю-Кырта функциональная роль метазой отошла на «вторые планы», а основную каркасообразующую роль взяли на себя бактериальные сообщества.

Работа проводилась в рамках Госпрограммы № AAAA-A17-117121270034-3 и при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-5-5-31.

Литература

1. Антошкина А. И. Рифообразование в палеозое (север Урала и сопредельные области). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 303 с.
2. Антошкина А. И. Палеомикробиология: новый взгляд на их генезис // Палеонтологический журнал, 2014. № 4. С. 15—31.
3. Бактериальная палеонтология / Под ред. А. Ю. Розанова. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.



4. Варсановьева В. А. Геологическое строение территории Печоро-Илычского государственного заповедника // Тр. Печоро-Илычского заповедника, 1940. Вып. 1. С. 5—214.
5. Пархета И. И., Гатовский Ю. А., Пономаренко Е. С., Архипова Е. В. Анализ условий обитания палеозойских биоценозов Северного Урала в районе бассейна р. Илыч // Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна» / Сер. «Естественные и инженерные науки», 2016. № 3 (35). С. 36—43.
6. Пономаренко Е. С. Строматорифы в палеозойской истории Северного Урала и Южного Тимана // Водоросли в эволюции биосферы: Мат-лы II Палеоальгологической конференции. Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2016. С. 125—128.
7. Современные и ископаемые рифы. Термины и определения. Справочник / И.Т. Журавлева, В. Н. Космынин, В. Г. Кузнецов и др. М.: Недра, 1990. 184 с.
8. Цыганко В. С. Девон западного склона севера Урала и Пай-Хоя (стратиграфия, принципы расчленения, корреляция). Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 355 с.
9. Шмельова Л. А. Литолого-палеоэкологическая характеристика верхнеордовикского рифа Большая Косью (бассейн р. Илыч, Северный Урал) // Литосфера, 2016. №1. С. 154—162.
10. Шуйский В. П. Известковые рифообразующие водоросли нижнего девона Урала. М.: Наука, 1973. 155 с.
11. Andres M. S., Reid R. P., Bowlin E., Gaspar A. P., Eisenhauer A. Microbes versus metazoan as dominant reef builders: insights from modern marine environments in the Exuma Cays, Bahamas // Perspectives in Carbonate Geology / Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ., 2009. V. 41. P. 149—165.
12. Flügel E. Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 2004. 976 p.
13. Flügel E., Kiessling W. Patterns of Phanerozoic reef crises // Phanerozoic Reef Patterns (Ed. by W. Kiessling, E. Flügel, J. Golonka) / SEPM Special Publication, 2002. V. 72. P. 691—733.
14. James N. P., Bourque P. A. Reefs and Mounds // Ed. R. G. Walker, N. P. James // Facies Models-Response to Sea Level Change / Geol. Assoc. Can. 1992. P. 323—347.
15. Littler D. S., Littler M. M., Macintyre I. G. et al. Guide to the dominant macroalgae of the stromatolite fringing-reef complex, Highborne Cay, Bahamas // Atoll. Res. Bull., 2005. V. 531—542. P. 67—91.
16. Pratt B. R. The origin, biota and evolution of deep-water mud-mounds. // Carbonate Mud Mounds. Their origin and evolution. (Ed. by C. L. V. Monty, D. W. J. Bosence, P. H. Bridges, B. R. Pratt) / Spec. Publ. Int. Assoc. Sedim., 1995. V. 23. P. 49—123.
17. Soja C. M. Origin of Silurian reefs in the Alexander terrane of southeastern Alaska // Palaios, 1991. V. 6. P. 111—126.
18. Soja C. M., Antoshkina A. I. Coeval development of Silurian stromatolite reefs in Alaska and the Ural Mountains: implications for the paleogeography of the Alexander terrane // Geology, 1997. V. 25. P. 539—542.

References

1. Antoshkina A. I. *Rifobrazovanie v paleozoe (sever Urala i sopredel'nye oblaski)* (Reef formation in the Paleozoic (northern part of the Urals and adjacent areas). Ekaterinburg: UrO RAN, 2003. 303 p.
2. Antoshkina A. I. *Paleomicrocodii: novyy vzglyad na ih genesis* (Palaeomicrocodium: A New View on Its Origin). Paleontologicheskij zhurnal, 2014, No.4, pp. 15—31.
3. *Bakterial'naya paleontologiya* (Bacterial paleontology). Eed. A.Yu. Rozanov. Moscow: PIN RAS, 2002, 188 pp.
4. Varsanofieva V. A. *Geologicheskoe stroenie territorii Pechoro-Ilychskogo gosudarstvennogo zapovednika* (Geologic construction of Pechora-Ilych national reserve). Proceedings of Pechora-Ilych reserve, 1940, 1, pp. 5—214.
5. Parcheta I. I., Gатовский Yu. A., Ponomarenko E. S., Arhipova E. W. *Analiz uslovij obitanija paleozoiskih biocenozov Severnogo Urala v rajone bassejna r. Ilych* (A habitation conditions analysis from Paleozoic biocenoses of the Northern Urals at the Ilych River area). *Vestnik Mezhdunarodnogo universiteta prirody, obshchestva i cheloveka «Dubna»*. Estestvennyye i inzhenernyye nauki, 2016, No.3 (35), pp. 36—43.
6. Ponomarenko E. S. *Stromatorify v paleozoiskoj istorii Severnogo Urala i Yuzhnogo Timana* (Stromatolite reefs in the Paleozoic history of the Northern Urals and Southern Timan). Vodorosli v evolucii biosfery. Proceedings of conference. Novosibirsk: INGG SB RAS, 2016, pp.125—128.
7. *Sovremennyye i iskipajemye rify. Terminy i opredeleniya. Spravochnik* (Modern and fossil reefs. Terms and definitions. Manual). I.T. Zhuravljova, V.N. Kosmynin, V.G. Kuznetsov et al. Moscow: Nedra, 1990, 184 p.
8. Tsyganko V. S. *Devon zapadnogo sklona severa Urala i Pai-Hija* (stratigrafija, principy raschlenenija, korreljaziya) (Devonian Western slope of the Northern Urals and Pay-Khoy (stratigraphy, separation principles, correlation). Ekaterinburg: UB RAS, 2011, 355 p.
9. Shmel'jova L. A. *Litologo-paleoecologicheskaya charakteristika verhneordovikskogo rifa Bol'shaja Koc'yu (bassein r. Ilych, Severnyj Ural)* (A lithologic-palaeoecologic characteristic of the Upper Ordovician Bol'shaya Koc'yu reef (Ilych River basin, Northern Urals). Litosfera, 2016, No.1, pp. 154—162.
10. Shujskij V. P. *Izvestkovyye rifoobrazujushchije vodorosli nizhnego devona Urala* (Lime reef-buildings algae from Lower Devonian of the Urals). Moscow: Nauka, 1973, 155 p.



ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ: МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Е. Г. Ожогина¹, О. Б. Котова², О. А. Якушина¹

¹ВИМС им. Н. М. Федоровского, Москва

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Вынужденное хранение огромного количества отходов, их удаление в отвалы, экологические риски свидетельствуют о неблагоприятном положении в вопросе комплексного использования минерального сырья. В статье эта проблема рассмотрена с позиции технологической минералогии в рамках «Стратегии развития промышленности России по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года». Для разных видов отходов используется индивидуальный комплекс методов минералогического анализа. Показано, что для горнопромышленных отходов присущи минералогические характеристики (минеральный и (или) фазовый состав, форма нахождения полезного компонента, морфоструктурные особенности и характер распределения, реальный состав и строение), определяющие в дальнейшем стратегию и тактику его вторичного использования.

Ключевые слова: горнопромышленные отходы, технологическая минералогия, минералогические характеристики, технологии утилизации.

MINING INDUSTRIAL WASTE: MINERALOGICAL FEATURES

E. G. Ozhogina¹, O. B. Kotova², O. A. Yakushina¹

¹VIMS named after N. M. Fedorovsky, Moscow

²Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktывkar

Forced storage of a huge amount of wastes, their removal to dumps, environmental risks testify to a very unfavorable situation in the complex use of mineral raw. Our paper considers this problem from the point of view of technological mineralogy within the framework of «Strategy for the Development of Russian Industry for Processing, Utilizing and Neutralizing Production and Consumption Wastes up to 2030». An individual complex of mineralogical analysis methods is used for each type of the wastes. We show that mineralogical characteristics (mineral and (or) phase composition, mode of occurrence of a useful component, morphostructural features and character of distribution, real composition and structure) are inherent for the mining wastes, which subsequently determine the strategy and tactics of its secondary use.

Keywords: mining wastes, technological mineralogy, mineralogical characteristics, recycling technologies.

Введение

Переработка отходов является «отдельной масштабной задачей для нашей промышленности ... По сути, речь идет о создании новой отрасли, которая позволит вовлекать во вторичный оборот дополнительные ресурсы и, конечно, должна снизить объемы захоронений таких промышленных отходов, поскольку это тоже часто приводит к неблагоприятным экологическим последствиям» [5].

Техногенное сырье в виде отходов добычи и переработки руд и горных пород всегда по составу и особенностям строения отличается от природных полезных ископаемых. Вскрышные, вмещающие породы, отходы сухой переработки сырья по составу и свойствам в определенной степени можно сопоставлять с природными аналогами и в большинстве случаев использовать в тех же направлениях, что и природные. Отходы металлургических, теплоэнергетических, химических производств (шлаки, шламы, золошлаки, горелые породы, пиритные огарки и пр.) существенно отличаются от природного сырья.

Минералогическими характеристиками техногенного сырья, в том числе горнопромышленных отходов, являются гранулярный состав, сложные взаимоотношения минеральных и (или) техногенных фаз, в том числе наличие эвтектических колоний или структур распада твердых растворов, незначительное количество одного или нескольких полезных минералов, полиминеральные (полифазные) агрегаты, присутствие минералов изоморфных рядов и политипных модифика-

ций, вторичные изменения, связанные в основном с процессами гипергенеза.

Изучение состава, строения и технологических свойств горнопромышленных отходов, базирующееся на современном научном, методическом, техническом и инструментально-аппаратурном обеспечении исследований техногенного сырья, позволяет прогнозировать возможность вовлечения его во вторичную переработку, включая ликвидацию экологических последствий промышленной переработки [6]. Получить необходимую минералогическую информацию возможно комплексом минерало-аналитических методов. Для разных видов отходов используется индивидуальный комплекс методов минералогического анализа, позволяющий получать полную и достоверную информацию, включающую сведения о фазовом составе техногенных образований, в том числе форме нахождения полезных элементов, гранулярном составе, морфометрических параметрах, характере локализации конкретных фаз.

Следует отметить, что при минералогическом изучении, например, вскрышных и вмещающих пород, как правило, руководствуются методическими документами, разработанными для природного минерального сырья. В то время как специальных методик минералогического анализа большей части горнопромышленных отходов (шлаки, шламы, отходы мокрых способов обогащения, золошлаки и пр.) не существует. Как правило, исследование таких объектов носит междисциплинарный характер, обусловленный разумным сочетанием методов анализа, заимствованных из различных областей

знаний и адаптированных к решению минералого-технологических и минералого-экологических задач.

Наиболее распространенный способ утилизации отходов — получение материальных ресурсов для индустрии. Например, в работе [2, 9] показана возможность получения из золы уноса ТЭЦ (Печорский угольный бассейн) сорбентов типа цеолитов по комбинированной магнитно-термохимической схеме. Изучение минерального состава продуктов на различных стадиях синтеза цеолитов проводилось комплексом минералогических методов (рентгенографический, электронно-микроскопический и микрорентгеноспектральный). Синтезированы несколько новых видов цеолитов, которые не были получены ранее из этого типа сырья: анальцим, цеолиты типа фожазита и жисмондина, которые оказались активными сорбентами для тяжелых металлов и радиоактивных элементов (рис. 1) [10].

Основной объем горнопромышленных отходов — это отходы горнодобывающих производств. Среди отходов перерабатывающих производств лидирующее положение занимают металлургические шлаки, в которых сосредоточено значительное количество полезных компонентов, нередко превышающее их содержание в природных рудах. Поэтому в последнее время шлаки представляют практический интерес, так как возможность извлечения из них рудных фаз может способствовать расширению минерально-сырьевой базы благородных, цветных, редких, черных металлов.

Основной целью статьи является выявление в разнотипных горнопромышленных отходах особенностей минералогических характеристик (минеральный и(или) фазовый состав, форма нахождения полезного компонента, морфоструктурные особенности и характер распределения, реальный состав и строение), определяющих в дальнейшем стратегию и тактику их вторичного использования.

Объекты и методы исследования

В качестве примера минералогического изучения горнопромышленных отходов с точки зрения их технологической оценки рассмотрим техногенные отложения хвостохранилища железорудной фабрики ОАО «Краснокаменское рудоуправление», представленные отходами переработки руд месторождений Маргоз, Одинокое, Рудный каскад [1, 7, 8] и отвальные никельсодержащие шлаки Южного Урала [4]. Исследования проведены комплексом методов минералогического анализа (оптическая и электронная микроскопия, рентгенографический, рентгенотомографический, микро-рентгеноспектральный анализы) в соответствии с методическими документами Научного совета по методам минералогических исследований (НСОММИ).

Результаты и обсуждение

Лежалые хвосты железорудной фабрики представлены отложениями пляжной зоны (рыхлый песчано-глинистый материал) и пруда-отстойника (плотные илистые образования) (рис. 2, а, б).

Главным полезным элементом является железо Fe (27.7—30.4 %) Породообразующие компоненты представлены SiO_2 (39.5—41 %), Al_2O_3 (5.99—9 %) и MgO (0.28—0.59 %).

В хвостах четко выделяются рудная и количественно преобладающая нерудная составляющие. В отмытых пробах явно доминируют рудные минералы и агрегаты (рис. 2, с, д).

Типичный характер взаимоотношения рудообразующих фаз в полиминеральных агрегатах формирующих пробы, прослеживается на их томограммах (рис. 3). В агрегатах преобладают порообразующие минералы, образуя матрицу, в которой неравномерно распределены рудные минералы, что характерно для техногенных отходов данной категории. Подобное распре-

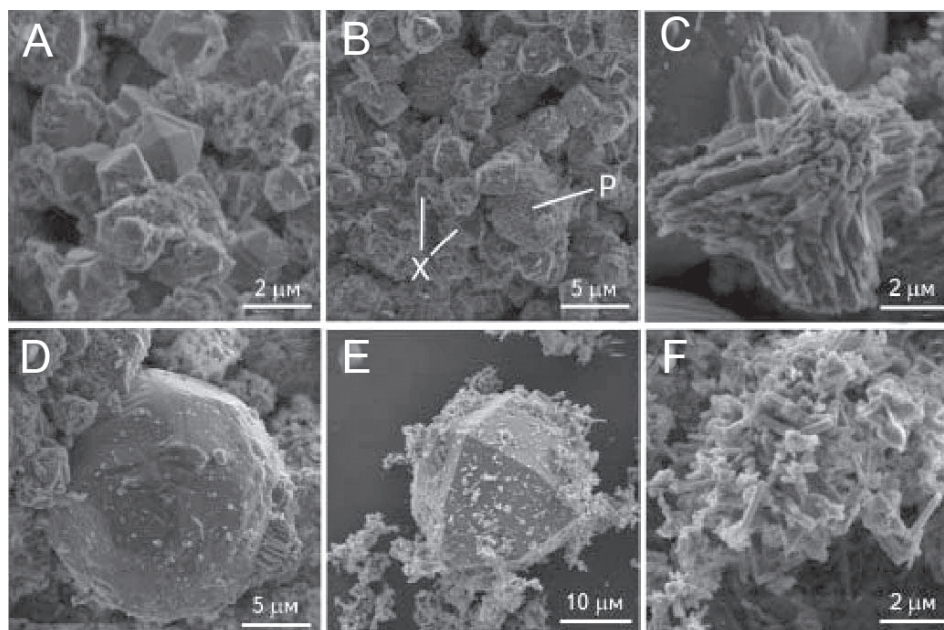


Рис. 1. Продукты гидротермальной реакции, полученные при температурах 95 °C (A, B), 140 °C (C, D) и 180 °C (E, F): A — скопление кристаллов цеолита X; B — кристаллы цеолитов X и P; C — единственный кристалл цеолита P; D — кристаллы анальцима и цеолита P; E — единственный кристалл анальцима; F — скопление кристаллов канкринита

Fig. 1. The products of the hydrothermal reaction obtained at temperatures of 95 °C (A, B), 140 °C (C, D) 180 °C (E, F): A — accumulation of the zeolite crystals X; B — zeolites crystals X and P; C — a single crystal of P zeolite; D — crystals of P analcime and zeolite; E — a single crystal of analcime; F — accumulation of cancrinite crystals

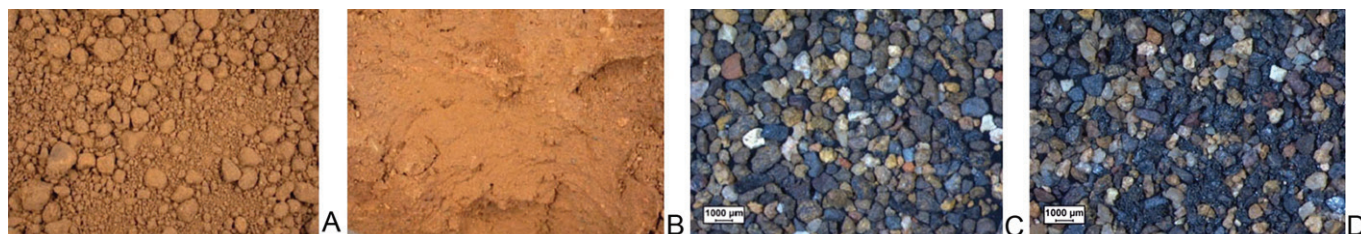


Рис. 2. Лежалые хвосты железорудной фабрики. Общий вид исходной пробы: А — зона пляжа; В — зона пруда. Общий вид проб после отмучивания, класс крупности $-1+0.5$ мм: С — пляж; D — пруд

Fig. 2. Stale tailings of the Iron ores mining processing plant. Initial sample, general view: А — beach zone; В — pond area of the. Sample after laundering, general view, class size $-1 + 0.5$ mm: С — beach zone; D — pond

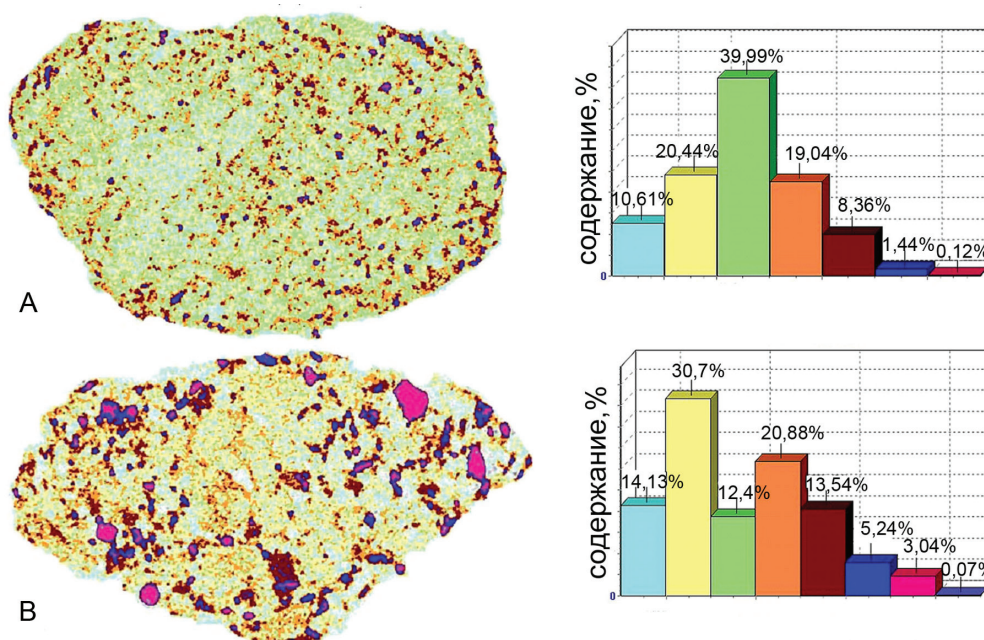


Рис. 3. Лежалые хвосты обогащения, исходная проба, размер обломков 1×1.5 см. А — зона пляжа, В — пруд, μРТ, слева направо: томограмма; сегментация по TomAnalysis, гистограмма выделенных фаз, в %. Слоистые алюмосиликаты — голубое, кварц — желтое, полевые шпаты и карбонаты — зеленое, гидроксиды железа (гетит) — оранжевое, гематит — коричневое, магнетит-2 — синее, магнетит-1 — малиновое

Fig. 3. Stale tailings, Initial sample, fragments size 1×1.5 cm. А — beach zone; В — pond area, RT, left to right: μXCT, segmentation by TomAnalysis, histogram of the selected phase, in %. Layered aluminosilicates — blue, quartz — yellow, feldspar and carbonates — green, iron hydroxides (goethite) — orange, hematite — brown, magnetite-2 — blue, magnetite-1 — crimson

ление рудных и породообразующих фаз в значительной степени будет влиять как на методы рудоподготовки, так и на технологию их обогащения.

Главными рудными минералами являются магнетит (10–13 %) и гетит (8–13 %), в подчиненном количестве присутствует гематит (7 %). Из породообразующих минералов встречаются кварц (30–32 %), полевой шпат (4 %), слоистые алюмосиликаты (35 %). В качестве акцессорных минералов постоянно отмечаются пирит, халькопирит, гранат, пироксен, эпидот, рутил, кальцит. Лежалые хвосты можно отнести к гематит-магнетит-гетитовому и гематит-гетит-магнетитовому минеральным типам.

Магнетит — главный рудный минерал, содержание которого в магнитных фракциях достигает 80 %. Большей частью зерна минерала сохраняют кристаллографическую огранку (октаэдры, реже ромбодекаэдры), но встречаются также фрагменты кристаллов и окатанные зерна. Электронно-микроскопическими исследованиями установлены срастания октаэдрических кристаллов магнетита, поверхность которых обычно отличается высокой микропористостью и ми-

кротрещиноватостью. Форма и размер пор и трещин различные. Структурное преобразование поверхности зерен магнетита связано с гипергенными процессами. Интенсивное воздействие природных факторов на лежалые хвосты в целом и магнетит в частности привело к образованию вторичных коллоидноподобных выделений, обнаруженных на кристаллах магнетита. Рентгеноспектральным микроанализом установлено, что они отличаются более высокими содержаниями марганца, титана, кремния, алюминия, фосфора. Грани одного зерна магнетита могут быть изменены в различной степени, что также фиксируется электронно-микроскопическими исследованиями.

Магнетит неравномерно гематитизирован (мартитизирован). Гематит развивается по магнетиту в виде пятен различных форм и размеров, каемок. Нередко магнетит полностью замещен гематитом, гетитом и гидрогетитом с сохранением формы зерен (рис. 4).

Неоднородность магнетита связана не только с мартитизацией, но и с широко развитыми в нем структурами распада. Структуры распада свойственны магнетиту, обогащенному титаном (рис. 5). Прослеживаются

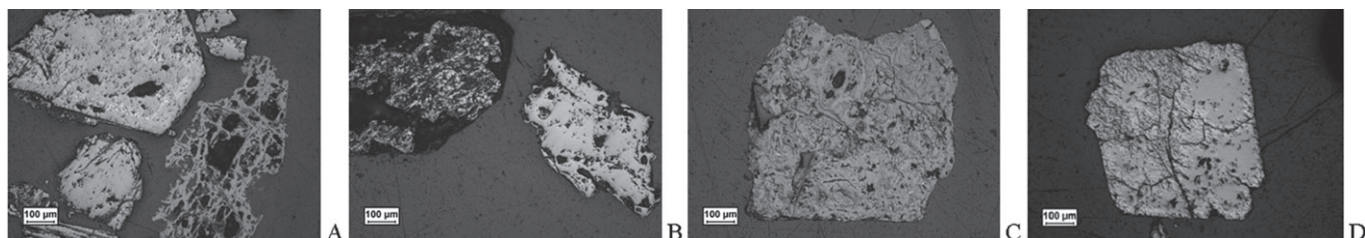


Рис. 4. Строение зерен магнетита (отраженный свет, николи параллельны): А — различные стадии изменения зерен магнетита; В — неизмененный магнетит и магнетит, практически полностью замещенный гематитом; С — зерно магнетита, полностью замещенное гетитом и гидрогетитом; D — зерно магнетита с каймами и прожилками гематита

Fig. 4. The structure of magnetite grains (the reflected light, Nicols II): А — different phase changes of magnetite grains; В — unaltered magnetite and magnetite being almost completely replaced by hematite; В — magnetite grain being completely replaced by goethite and hydrogoethite; D — magnetite grain with edges and veins of hematite

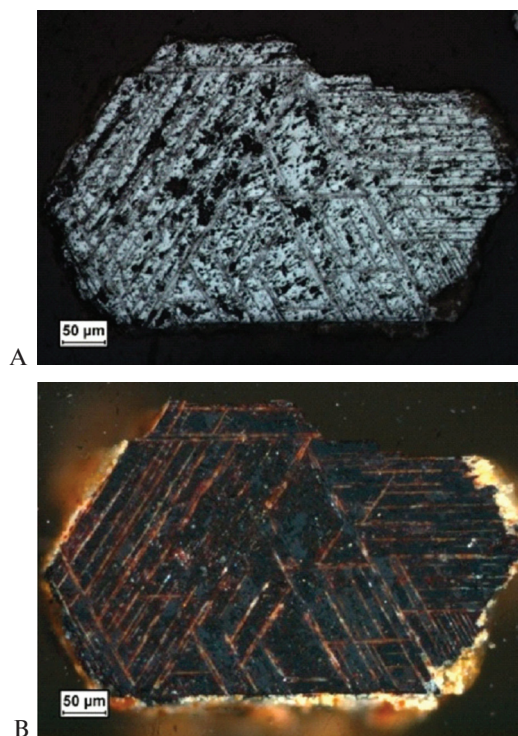


Рис. 5. Структуры распада в магнетите, отраженный свет: А — николи параллельны, В — николи скрещены

Fig. 5. Decay structures in the magnetite, the reflected light: А — Nicols ||; В — crossed Nicols

сетчатые и решетчатые структуры распада. Вдоль направлений октаэдрической отдельности магнетита присутствует гематит.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в магнетите блочного микростроения структуры распада нередко ориентированы субпараллельно плоскостям микроблоков (рис. 6). Наблюдаются хорошо сохранившиеся несколько измененные субпараллельные микроблоки, характеризующиеся слабо повышенными концентрациями Mn, Ti, что подтверждено данными рентгеноспектрального микроанализа, и разделяющие их микрозоны, сформированные тонкодисперсным агрегатом, состоящим из слоистых алюмосиликатов, рутила и анатаза. Неоднородное строение магнетита в целом негативно влияет на его магнитные и плотностные характеристики.

Гематит преимущественно является продуктом изменения магнетита, минерал встречается в тесном срастании с последним. Отмечаются частичные и полные псевдоморфозы гематита по магнетиту, при этом, как

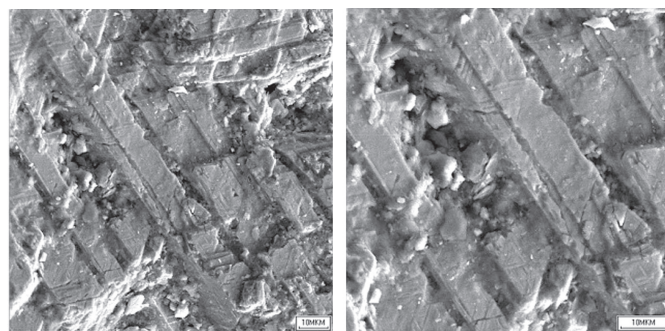


Рис. 6. Структуры распада, ориентированные субпараллельно плоскостям микроблоков магнетита, РЭМ

Fig. 6. Decay structures in the magnetite, oriented subparallel to the planes of magnetite microblocks, SEM

правило, сохраняется октаэдрическая и кубическая форма зерен. Сложный характер срастания гематита и магнетита позволяет рассматривать их в качестве единого полиминерального рудного агрегата, который невозможно селективно разделить на конкретные минеральные фазы. Однозначно можно говорить о негативном влиянии гематитизации на процессы селективного выделения магнетита. Содержание свободных зерен гематита весьма незначительно, поэтому вопрос выделения гематита в самостоятельный продукт не представляет практической значимости и не рассматривается.

Гетит и гидрогетит при рудоподготовке и дальнейших обогащательных операциях будут переизмельчаться и концентрироваться в хвостах, что обусловлено их морфоструктурными характеристиками и тесной ассоциацией с одной стороны с главными рудными минералами, а с другой стороны — со слоистыми алюмосиликатами.

Кварц является главным породообразующим минералом, его содержание в немагнитных фракциях достигает 80 %. Более 50 % кварца концентрируется в легких фракциях хвостов. Минерал встречается в виде окатанных обломков псаммитовой и алевритовой размерности, кристаллов удлиненного облика, зерен неправильной формы, а также образует сростки, в том числе и с рудными минералами.

Минералогические особенности лежалых хвостов позволяют сделать выводы о характерных признаках минералов, определяющих технологические свойства сырья. Гематитизация, микроблочность, микротрещиноватость и микропористость магнетита, наличие структур распада, а также присутствие изоморфных примесей в минерале приводит к снижению его плотностных и магнитных свойств. Микроблочное строение магнети-



та может способствовать повышению коэрцитивной силы и флуокулляции мелких зерен минерала. Основываясь на результатах изучения гранулярного состава хвостов, характера раскрытия сростков рудных минералов и их распределении по классам крупности, а также поведении лежалых хвостов в процессах дезинтеграции с последующей магнитной сепарацией, в качестве основных методов обогащения можно рекомендовать гравитационный и магнитный.

Никельсодержащие шлаки сформированы неоднородным материалом (рис. 7), гранулярный состав которого варьируется в значительном интервале, но в целом преобладают агрегаты крупностью более 0.5 мм (58 %). Шламообразующие элементы представлены Fe (22.60 %), Si (18.85 %), Ca (7.89 %), Mg (5.7 %). Потенциально ценными металлами являются Ni (0.14 %), Co (0.05 %), Cr (0.94 %).

Шлаки почти на 95 % состоят из аморфной фазы, сформированной оливиновым стеклом. Кристаллические фазы представлены хромитом (3 %), фаялитом (1.0 %), пирротинном (0.5 %), пентландитом (менее 0.5 %), вюститом (0.3 %) и фазой металла со структурой железа. Фазы, формирующие шлак, могут быть как природными, так и техногенными, поэтому их состав и свойства отличаются от природных аналогов.

Шлакообразующая матрица (стекло) неравномерно насыщена точечными, сыпьевидными выделениями (рис. 8), сформированными округлыми, изометрическими и продолговатыми рудными зернами (рис. 9, 10), в т. ч. металлов, размером менее 30 мкм.

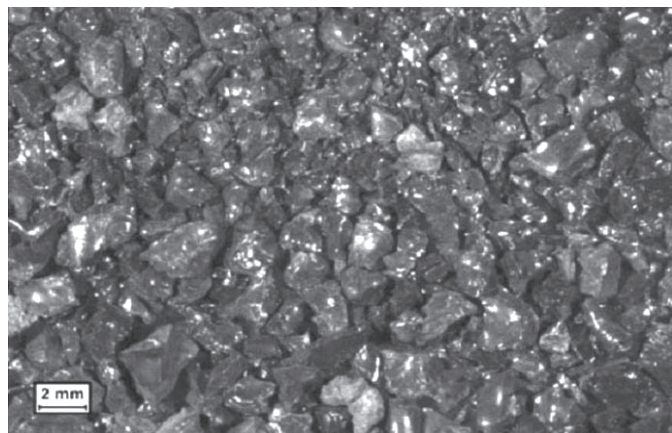


Рис. 7. Никельсодержащий шлак, общий вид

Fig. 7. Nickel-bearing slag, general view

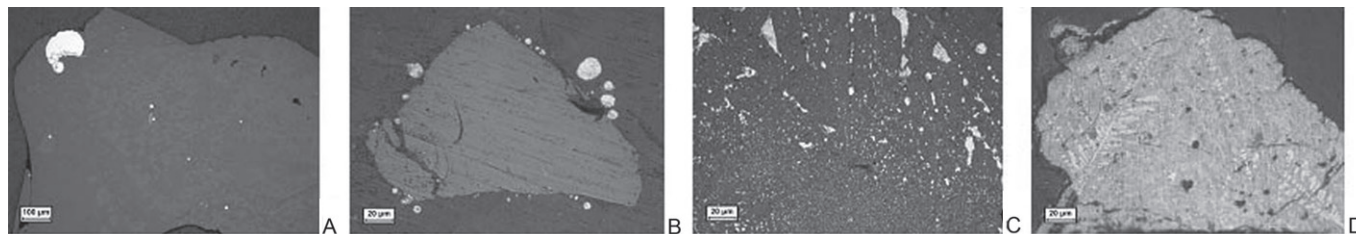


Рис. 8. Никельсодержащие шлаки, формы выделения и детали строения рудных фаз; искусственные полированные шлифы, отраженный свет, николи параллельны, *ув. см рис.* А — неоднородность шлака, вкрапления округлых выделений пентландита (светлое) и угловатых включений хромита (серое); В — включение хромита, по границам которого расположена вкрапленность пентландита, С — тонкая вкрапленность пентландита в хромите; D — фрагмент дендритов роста металлической фазы — Fe:Ni:Co в соотношении 11:6:1

Fig. 8. Nickel-bearing slags, ore phases forms of presence and structure details; artificial polished sections, the reflected light, Nicols II, magnification see Figure. A — heterogeneity of slag, rounded inclusions of pentlandite (light) and angular inclusions of chromite (gray); B — inclusion of chromite, there is a pentlandite impregnation along chromite boundaries, C — a thin impregnation of pentlandite inside chromite; D — a fragment of dendrites of the metal phase—Fe:Ni:Co, the ratio content of 11:6:1

Хромит — главный рудный минерал, присутствует в виде индивидуализированных неоднородных зерен гипидиоморфной формы, по границам которых присутствует пентландит (табл. 1). Последний имеет размер менее 0.1 мм.

Пентландит присутствует в виде округлых и овальных выделений переменного состава, содержание никеля в нем варьируется от 30.0 до 58.94 %, присутствует изоморфная примесь кобальта от (0.65—1.34 %) (табл. 2). Пентландит образует с пирротинном двухфазные эвтектические колонии.

Пирротин присутствует в виде единичных зерен изометрической и округлой формы (табл. 3, рис. 8, 9), диагностирован РФА. Формирует двухфазные эвтектические колонии с пентландитом.

Вюстит — идентифицирован только методом рентгенографического фазового анализа (XPD).

Металлическая фаза — кристаллическая структура структурного типа α -Fe имеет трехфазный состав (железо+никель+кобальт). Присутствует в виде дендритов и зон нанометровой размерности в пентландите. Размеры выделений менее 1 мкм — первые нанометры (рис. 9, d).

Минералогические особенности шлаков (нанометровые размеры рудных фаз, их неоднородное строение и поликомпонентный состав, варьирующиеся содержания металлов, связанные с широкими изоморфными замещениями элементов в кристаллической структуре минералов; отсутствие электропроводности и магнитных свойств) неблагоприятны для переработки никельсодержащих шлаков методами механического обогащения. В то же время, индивидуализированная форма выделений рудных и металлических фаз, высокие содержания никеля, сопоставимые с промышленными при относительно высоком количестве изоморфного кобальта, практически полное отсутствия вредных и токсичных примесей (как изоморфных, так и механических) позволяют предположить возможность их вторичного передела химико-металлургическими методами.

Глубина минералогического изучения техногенного сырья, в том числе горнопромышленных отходов, всегда определяется конкретными задачами. Тем не менее, следует подчеркнуть, что сегодня к минералого-технологической оценке горнопромышленных отходов предъявляются серьезные требования: направленность на ресурсосбережение и повышение глубины переработки,

Таблица 1. Химический состав хромита по данным МРСА

Table 1. Chemical composition of chromite, microprobe

№	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	O	Сумма
1	5.10	5.61	0.00	0.10	0.00	38.37	0.73	16.78	0.00	0.00	0.00	0.28	31.26	98.33
2	4.44	4.59	0.16	0.20	0.11	36.94	0.46	20.09	0.18	0.19	0.00	0.00	30.50	97.86
3	4.57	4.36	0.47	0.27	0.11	37.76	0.28	18.66	0.25	0.43	0.26	0.33	30.86	98.62
4	3.63	5.96	0.00	0.12	0.17	31.51	0.27	26.87	0.01	0.00	0.00	0.00	30.17	98.70

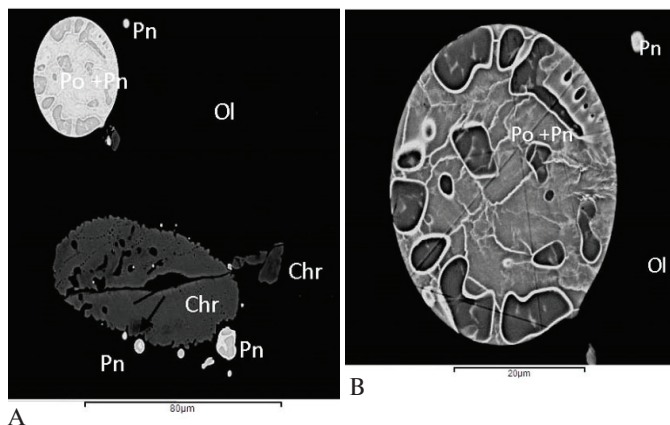


Рис. 9. Никельсодержащие шлаки, изображение в обратно рассеянных электронах. А — каплевидные неоднородные выделения сульфидов, В — эвтектические колонии пентландита и пирротина (*Ol* — оливин, *Chr* — хромит, *Pn* — пентландит, *Po* — пирротин)

Fig. 9. Nickel-bearing slags, image in back scattered electrons. A — a drop-like inhomogeneous sulfide isolations/segregations, B — pentlandite and pyrrhotite eutectic colonies (*Ol* — olivine, *Chr* — chromite, *Pn* — pentlandite, *Po* — pyrrhotite)

системный и комплексный подход, применение инновационных технических и технологических решений, достоверность, исключение субъективных факторов, экологичность используемых методов, обоснованность выводов и рекомендаций [3].

Закключение

Для горнопромышленных отходов, являющихся сегодня основными типами техногенного сырья, при- сущи минералогические характеристики (минераль-

Таблица 2. Химический состав пентландита по данным МРСА

Table 2. Chemical composition of pentlandite, microprobe

№	S	Fe	Co	Ni	Cu	Сумма
1	29.36	32.63	0.53	37.16	0.22	99.90
2	25.23	32.14	0.28	41.90	0.32	99.87
3	20.24	38.21	0.57	40.57	0.39	99.93
4	18.40	28.30	1.27	51.96	0.00	99.92
5	21.00	28.83	1.34	48.68	0.00	99.85
6	10.99	29.47	0.28	58.63	0.00	99.37
7	12.60	28.23	0.00	58.94	0.00	99.76
8	32.30	32.41	0.00	35.27	0.00	99.98

Таблица 3. Химический состав пирротина по данным МРСА

Table 3. Chemical composition of pyrrhotite, microprobe

№	S	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Сумма
1	27.95	69.81	0.86	0.07	0.22	0.32	99.00
2	28.85	69.14	0.74	0.69	0.32	0.08	99.70
3	28.56	69.38	0.83	0.57	0.94	0.00	99.71
4	53.97	45.73	0.20	0.00	0.00	0.00	99.90
5	53.76	46.01	0.10	0.00	0.00	0.00	99.87

ный и(или) фазовый состав, форма нахождения полезного компонента, морфоструктурные особенности и характер распределения, реальные состав и строение), определяющие в дальнейшем стратегию и тактику его вторичного использования:

1) как исходное сырье без переработки, например, для извлечения ценных металлов;

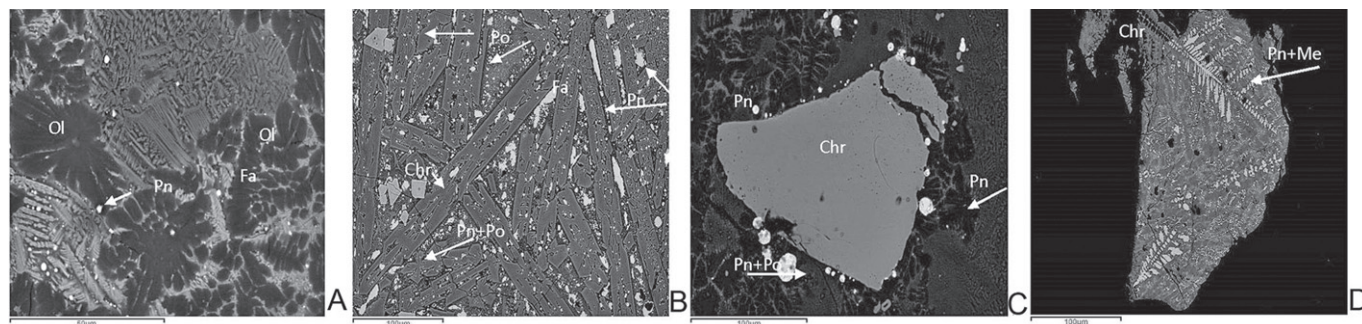


Рис. 10. Никельсодержащие шлаки, детали строения, изображение в обратно рассеянных электронах. А — пятнистая, коллоидная матрица шлака: двухфазные фаялит-оливиновые эвтектики с сыпьевидной вкрапленностью пирротина и пентландита, В — ячеистая структура рудных зерен с включениями хромита тетрагональной формы, С — хромит, ооконтуренный пирротин и пентландитом округлой формы, D — дендриты пентландита с участками выплавки металла Fe+Ni+Co (*Ol* — оливин, *Fa* — фаялит, *Chr* — хромит, *Pn* — пентландит, *Po* — пирротин, *Me* — металл)

Fig. 10. Nickel-bearing slags, structure details, image in back-scattered electrons. A — spotted to colloform matrix of the slag: two phase fayalite-olivine eutectic with disseminated pyrrhotite and pentlandite rush impregnation, B — cell-type structure of the ore grains with tetragonal-shape chromite inclusions, C — chromite, countered by pyrrhotite and pentlandite rounded-shape grains, D — pentlandite dendrites with melted metal Fe+Ni+Co areas (*Ol* — olivine, *Fa* — fayalite, *Chr* — chromite, *Pn* — pentlandite, *Po* — pyrrhotite, *Me* — metal)



2) как исходное сырье после дополнительной переработки для получения материальных ресурсов в индустрии;

3) как объект утилизации.

Это показано на конкретных объектах (лежалые железосодержащие хвосты и никельсодержащие шлаки), на долю подобных приходится основной объем промышленных техногенных отходов.

Работа выполнена по теме НИР «Научные основы эффективного недропользования, развития и освоения минерально-сырьевой базы, разработка и внедрение инновационных технологий, геолого-экономическое районирование Тимано-Североуральского региона» (ГР № АААА- А17-117121270037-4) при частичной финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 18-5-5-44).

Литература

1. Жукова В. Е., Целюк Д. И., Ожогина Е. Г., Целюк И. Н. Минералогические особенности магнетита лежалых хвостов горнорудного производства Красноярского края // Разведка и охрана недр. 2012. № 6. С. 58–60.
2. Котова О. Б., Москальчук Л. Н., Шушков Д. А., Леонтьева Т. Г., Баклай А. А. Сорбенты радионуклидов на основе промышленных отходов: физико-химические свойства и перспективы использования // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 4. С. 29–36. (doi: 10.19110/2221-1381-2017-4-29-36).
3. Ожогина Е. Г., Шадрунова И. В., Чекушина Т. В. Роль минералогических исследований в решении экологических проблем горнопромышленных районов // Горный журнал. 2017. 11. С. 105–111.
4. Ожогина Е. Г., Якушина О. А., Козлов А. П. Минералогические особенности металлургических никельсодержащих шлаков и перспективы их вторичного использования // Обогащение руд. 2017. № 3 (369). С. 49–56. (doi: 10.17580/or.2017.03.08).
5. Панов П. Отходам подготовили стратегию // Известия. 2018. 29 января. (URL: <https://iz.ru/701796/pavel-panov/otkhodam-podgotovili-strategiiu>).
6. Чантурия В. А., Ожогина Е. Г., Шадрунова И. В. Задачи экологической минералогии при освоении недр Земли // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (СО РАН) 2016. № 5. С. 193–196.
7. Целюк Д. И., Жукова В. Е., Ожогина Е. Г., Якушина О. А., Целюк И. Н. Минералого-технологические особенности хвостов мокрой магнитной сепарации железных руд и перспективы извлечения из них железа // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2013. Т. 6. № 4. С. 412–424.
8. Якушина О. А., Ожогина Е. Г., Хозяинов М. С. Микротомография техногенного минерального сырья // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 11. С. 39–44.
9. Kotova O. B., Shabalin I. L., Kotova E. L. Phase Transformations in Zeolite Synthesis Technologies from Coal Fly Ash. Sorption Properties // J. Mining Institute, 2016. V. 220, P. 526–531. (doi: 10.18454/PMI.2016.4.526).
10. Kotova O., Silaev V., Lutoev V., Vakhrushev A. Mineralogy and crystal chemistry of iron in the Timan bauxites and products of their technological processing // Materials Science and Engineering, 123 (2016) 012024 (doi:10.1088/1757-899X/123/1/012024).

References

1. Zhukova V. E., Tseluk D. I., Ozhogina E. G., Tseluk I. N. *Mineralogicheskie osobennosti magnetita lezhalikh khvostov gornorudnogo proizvodstva Krasnoyarskogo kraia* (Mineralogical features of stale tailings of magnetite ore-mining industry of the Krasnoyarsk territory). Prospecting and protection of bowels, 2012, No. 6, pp. 58–60.
2. Kotova O. B., Moskalchuk L. N., Shushkov, D. A., Leontieva T. G., Baklay A. A. *Sorbenty radionuklidov na osnove promyshlennykh othodov: fiziko-himicheskie svoystva i perspektivy ispol'zovaniya* (Radionuclide sorbents based on industrial wastes: physical and chemical properties and application potential). Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS, 2017, No. 4, pp. 29–36. (doi: 10.19110/2221-1381-2017-4-29-36).
3. Ozhogina E. G., Shadrinova I. V., Chekushina T. V. *Rol mineralogicheskikh issledovaniy v reshenii ekologicheskikh problem gornopromyshlennikh rajonov* (The role of mineralogical studies in solving environmental problems of mining areas). Gornyy Zhurnal, 2017, No. 11, pp. 105–111.
4. Ozhogina E. G., Yakushina O. A., Kozlov A. P. *Mineralogicheskiye osobennosti metallurgicheskikh nikelsoderzhashchikh sh-lakov i perspektivy ikh vtorichnogo ispol'zovaniya* (Mineralogical features of the metallurgical slag of Nickel and the prospects of their secondary use). Obogashchenie Rud, 2017, № 3 (369), pp. 49–56. (doi: 10.17580/or.2017.03.08).
5. Panov P. *Otkhodam podgotovili strategiju* (The Strategy has been prepared for Waste) // Izvestia. 2018. January 29th. (URL: <https://iz.ru/701796/pavel-panov/otkhodam-podgotovili-strategiiu>).
6. Chanturia V. A., Ozhogina E. G., Shadrinova I. V. *Zadachi ekologicheskoy mineralogii pri osvoenii nedr Zemli* (Ecological Mineralogy tasks at the development of the Earth's interior). Physical and technical problems of mineral development (SB RAS), 2016, No. 5, pp. 193–196.
7. Tseluk, D. I., Zhukova V. E., Ozhogina E. G., Yakushina O. A., Tseluk I. N. *Mineralogo-ekhnologicheskkiye osobennosti khvostov mokroi magnitnoi separatsii zheleznykh rud i perspektivy izvlecheniya iz nikh zheleza* (Mineralogical-technological features of wet magnetic separation tails of the iron ores and the prospects of iron extraction from them). J. of Siberian Federal University. Series: Equipment and technologies, 2013, V. 6, No. 4, pp. 412–424.
8. Yakushina O. A., Ozhogina E. G., Khozyainov M. S. *Microtomografiya technogennogo mineralnogo siriya* (Microtomography of technogeneous mineral matter). Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS, 2015, No. 11, pp. 39–44.
9. Kotova O. B., Shabalin I. L., Kotova E. L. Phase Transformations in Zeolite Synthesis Technologies from Coal Fly Ash. Sorption Properties. J. Mining Institute, 2016, V. 220, pp. 526–531. (doi: 10.18454/PMI.2016.4.526).
10. Kotova O., Silaev V., Lutoev V., Vakhrushev A. Mineralogy and crystal chemistry of iron in the Timan bauxites and products of their technological processing. Materials Science and Engineering 123 (2016) 012024 (doi:10.1088/1757-899X/123/1/012024).

ЮШКИНСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2018: ЭПИЗОД IV YUSHKIN MEMORIAL SEMINAR: EPISODE IV

The 4th Mineralogical Seminar with international participation «Problems and Prospects of Modern Mineralogy (Yushkin Memorial Seminar — 2018)» dedicated to the memory of Academician N. P. Yushkin took place in Syktyvkar on May, 22–24, 2018. The seminar was organized with the support of the Federal Agency of Scientific Organizations, the Russian Academy of Sciences, and the Russian Foundation for Basic Research and was held under the auspices of the Russian Mineralogical Society.

Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения—2018)» является продолжением регулярно проходящих с 1976 года на базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН минералогических совещаний. В рамках семинара решаются важные вопросы по актуальным, часто дискуссионным фундаментальным и прикладным аспектам минералогии, обсуждаются новейшие результаты и методы диагностики, междисциплинарные взаимодействия, инно-

вации и варианты развития минералогии, в частности образование новых направлений и новых взглядов на науку в целом. Особое внимание уделяется изучению месторождений полезных ископаемых, наноминералогии и биоминералогии, получению новых материалов, рациональному использованию минерального сырья и музейной тематике, касающейся проблем сохранения и приумножения геологических, минералогических и иных фондов. На основе анализа представленных докладов отмечено, что его участниками затронут широкий круг актуальных минералогических проблем.

Открытие минералогического семинара началось с презентации нового палеонтологического зала Геологического музея имени А. А. Чернова, на котором присутствовали как представители профильных министерств, именитые ученые, так и люди, которые на протяжении уже многих лет дарят и помогают с формированием коллекций и экспозиций. Торжественное символическое разрезание ленточки было доверено ВрИО директора ИГ Коми НЦ УрО РАН И.Н. Бурцеву и руководителю музея И. С. Астаховой.



Открытие зала палеонтологии
Opening of Paleontology Hall



Пленарный доклад Ю. Л. Войтеховского
Plenary report by Yu. L. Voytekhevsky



Пленарный доклад В. В. Щипцова
Plenary report by V. V. Shchiptsov



Общее фото участников семинара • Photo op with Seminar participants

Традиционно научную часть семинара открыл академик А. М. Асхабов (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), который поздравил всех присутствующих с началом семинара и рассказал о роли и вкладе Н. П. Юшкина в минералогию. Первый пленарный доклад был сделан П. П. Юхтановым (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) и посвящен минералогическим исследованиям, проводимым Институтом геологии с момента его становления. Ю. Л. Войтеховский (Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты) уделил основное внимание в своем докладе творческому наследию Н. П. Юшкина в изучении особенностей минералов, подробно рассказав о энтропии, симметрии, асимметрии, диссимметрии и антисимметрии минеральных индивидов. В завершение пленарных докладов первого дня совещания Н. И. Брянчаниновой (ГИН РАН, Москва) был сделан доклад о понятии топоминералогии и топоминералогических исследованиях, о разных и порой неверных его трактовках о роли Н. П. Юшкина как автора научного метода.

Вторая часть пленарных докладов состояла из 6 презентаций. Первый доклад «Минералогия кианитовых руд Карелии» был сделан В. В. Шипцовым (ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск). Далее выступили: Б. И. Пирогов (ФГБУ ВИМС) с докладом «Генетическая природа технологических свойств минералов руд», С. К. Кузнецов с соавторами (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Коминедра, Сыктывкар) — «Вещественный состав руд и условия формирования золотосульфидной минерализации Кожимского рудно-россыпного района (Приполярный Урал)», В. И. Ракин (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) — «Статистические модели роста и растворения кристаллов», Е. Н. Котельникова

(СПбГУ, Санкт-Петербург) — «Дискретные соединения и пределы твердых растворов в бинарных системах аминокислот».

Очное участие в работе семинара приняли более 120-ти специалистов из 22 федеральных и отраслевых научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений, производственных организаций Сыктывкара, Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Перми, Апатитов, Ухты, Петрозаводска, Иркутска, Казани. За два дня семинара было заслушано 46 докладов, в том числе 12 пленарных. В третий день состоялось выездное заседание с полевой экскурсией (специально к которой был издан путеводитель), на котором были подведены итоги прошедшего совещания, посещены гидрологические объекты и ихтиологический заказник «Каргоортский». Во все дни совещания работала стендовая сессия, в ходе которой было продемонстрировано более 122 докладов. Заочное участие в семинаре приняли около трехсот специалистов, представляющих 73 организации из 37 городов России, Украины, Таджикистана, Узбекистана, Германии, Казахстана, Белоруссии, Болгарии, Китая, Бразилии, Испании. Сборник материалов минералогического семинара, объемом 278 страниц, изданный к его началу, включает в себя 166 докладов.

Участниками совещания был отмечен его высокий уровень и поддержана необходимость дальнейшего проведения подобных мероприятий в Сыктывкаре.

Ученые секретари семинара
к. г.-м. н. Р. И. Шайбеков, к. г.-м. н. Н. В. Сокерина
Фото А. В. Понарядова, А. Ю. Лысюка



ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ • LETTER TO EDITOR

Член-корреспондент
Российской Академии Наук
Жамойда
Александр Иванович

Corresponding Member
Russian Academy of Sciences
Alexander I. Zhamoida



ВСЕГЕИ, Средний проспект, 74
199106 Санкт-Петербург Россия
Тел.: +7 (812) 3289258;

Факс: +7 (812) 3213023;

VSEGEI, Sredny Prospect, 74
199106 St. Petersburg RUSSIA

E-mail: MSK@vsegei.ru

Академику А.М. Асхабову

Глубокоуважаемый Асхаб Магомедович!

С уходом моих давних коллег практически потерял связь с Вашим Институтом. Поэтому в особенности благодарен Вам за регулярное получение номеров «Вестника», где почти всегда нахожу что-то интересное для себя.

В мартовском номере — статья Л. Р. Ждановой (к сожалению, не знаю имени, отчества) «Имена геологов в палеонтологических названиях». Такую, можно назвать, благодарную работу начал проф. ЛГУ Г. Я. Крымголец с дочерью Н. Г. Крымголец (была ученым секретарем Палеонтологического общества). Она и выпустила в 2000 г. уникальную книгу.

Л. Р. Жданова в «Сыктывкарском палеонтологическом сборнике» опубликовала небольшую, как бы заявочную, статью на эту тему (Вып. 7. 2014. С. 87–99. Тр. ИГ. Вып. 129. Почему-то в последующей статье дается ссылка на Вып. 4. Тр. ИГ. Вып. 102 с тем же 2014 г.). И вот теперь напечатан результат большой кропотливой работы, которой приходится только восхищаться: указаны в честь кого назван вид, возраст и местонахождение голотипа, № коллекции, литературный источник, дано изображение. Извлечениями из статьи может быть дополнена книга Крымгольцев.

Л. Р. Жданова кончает свою статью следующим: «В дальнейшем планируется создание полного каталога голотипов, хранящихся в геологическом музее». Если это будет осуществляться, то хвала и честь Вашему Институту.

Новых успехов Институту геологии.

Вице-президент Палеонтологического общества А. Жамойда

Highly Respected Askhab Magomedovich!

Since my longtime colleagues passed, I almost lost contact with your Institute. Therefore, I am particularly grateful to you for the regular receipt of Vestnik volumes, where I almost always find something interesting for myself.

In the March volume — a paper by L. R. Zhdanova (unfortunately I do not know her name and patronymic) «Names of geologists in the fossil names». Such a rewarding work was started by Prof. G. Ya. Krymgolets with his daughter N. G. Krymgolets (she was a science secretary of the Paleontological Society). She also published a unique book in 2000.

L. R. Zhdanova in «Syktyvkar Paleontological Proceedings» published a small, like a bidding, paper on this topic (Vol. 7. 2014, pp. 87–99. IG Proceed., Issue 129. For some reason, then the paper refers to Vol. 4 and IG Proceed. Issue 102 with the same year 2014). And now the result of a large and painstaking work has been published, which you have to admire: she specified after whom the names, age and location of the holotype were named, she specified a collection number, the literary source, and gave images. The book by the Krymgolets' can be supplemented by extracts from the paper.

L. R. Zhdanova ends her paper with the following: «In future it is planned to create a complete catalog of holotypes stored in the geological museum». If this is done, then praise and honor to your Institute.

New successes to the Geological Institute.

Vice-President of the Paleontological Society A. Zhamoyda

Ответственный за выпуск:
Ю. Е. Езимова

Редакторы издательства:
О. В. Габова,
К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:
Р. А. Шуктомов