



Вестник



Август 2018 г., № 8 (284)

Института геологии Коми научного центра УрО РАН

Научно-информационное издание, основанное академиком Н. П. Юшкиным в 1995 г.

Содержание

Научные статьи

Возраст и состав верхней части верхневизейско-нижнепермского нефтегазоносного комплекса юга Косью-Роговской впадины

А. В. Журавлев, Я. А. Вевель 3

Химическая структура углей Воркутинского района и выделенных из них гиперуглей по данным аналитического пиролиза

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, Д. В. Кузьмин, О. В. Валяева, А. А. Деревесникова, В. А. Белый 8

Сингенетические и протогенетические включения оливина в алмазах из кимберлитов Якутии по данным КР- и ИК-спектроскопии

Л. Д. Бардухинов, З. В. Специус, Р. В. Монхоров 13

Флюидный режим образования кварцевых жил Яроташорской золотороссыпной площади (Приполярный Урал)

Н. В. Сокерина, Т. П. Майорова, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко 20

Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов в апоугольных продуктах импактного метаморфизма

В. В. Уляшев, Т. Г. Шумилова, Б. А. Кульницкий, И. А. Пережогин, В. Д. Бланк 26

Кислородсодержащие дефекты в спектрах рентгенолюминесценции флюорита Сафьяновского медно-колчеданного месторождения и их типоморфное значение

Ю. В. Глухов, В. П. Лютов, Е. И. Сорока, М. Е. Притчин 34

Геолого-промышленные типы техногенных месторождений

А. Б. Макаров, А. Г. Талалай, Г. Г. Хасанова 39

Типизация неправильных пространственных разбиений

Ю. Л. Войтеховский 46

Хроника, события, факты

Онтогенез академика

(к 70-летию *А. М. Асхабова*) 51

Покоритель земных глубин

(К 50-летию *В. В. Удоратина*) 53

ИК-спектроскопия в надежных руках

(К 60-летию *М. Ф. Самотолковой*) 54

Новое поступление в фонд ископаемых

растительных остатков (Геологический музей им. *А. А. Чернова*) 55

Новые издания 56

Хроника 56

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:

А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия

М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия

И. Н. Бурцев, Сыктывкар, Россия

Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия

Ю. Л. Войтеховский, Апатиты, Россия

А. Д. Гвишиани, Москва, Россия

Н. Н. Герасимов, Сыктывкар, Россия

И. В. Козырева, Сыктывкар, Россия

М. Комак, Любляна, Словения

Р. И. Конеев, Ташкент, Узбекистан

В. А. Коротеев, Екатеринбург, Россия

С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия

С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия

М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия

Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия

Ж. К. Мелгарехо, Барселона, Испания

Ф. Мон, Пекин, Китай

П. Мянник, Таллин, Эстония

А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия

К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США

О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия

М. А. Федонкин, Москва, Россия



August, No. 8 (284), 2018

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

Age and composition of the upper part of the Upper Visean Lower Permian petroleum-bearing formation of the southern part of Kosyu-Rogovaya depression <i>A. V. Zhuravlev, Y. A. Vevel</i>	3
Chemical structure of coals of Vorkuta region and hypercoals by the data of analytic pyrolysis <i>D. A. Bushnev, N. S. Burdelnaya, D. V. Kuzmin, O. V. Valiaeva, A. A. Derevesnikova, V. A. Belyy</i>	8
Protogenetic and syngenetic inclusions of olivine in diamonds from kimberlites of Yakutia according to Raman and IR-spectroscopy <i>L. D. Bardukhinov, Z. V. Spetsius, R. V. Monkhorov</i>	13
Fluid mode of quartz vein formation of Yarotashor gold placer (Subpolar Urals) <i>N. V. Sokerina, T. P. Mayorova, S. N. Shanina, S. I. Isaenko</i>	20

Nanostructured features of carbon polyphase aggregates of after-coal impact metamorphism products <i>V. V. Ulyashev, T. G. Shumilova, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, V. D. Blank</i>	26
Oxygen-bearing defects in X-ray excited luminescence spectra of fluorite from massive sulfide ores of Safyanovskoe deposit and its typomorphic significance <i>Yu. V. Glukhov, V. P. Lutoev, E. I. Soroka, M. E. Pritchin</i>	34
About geological-industrial types of technogenic deposits <i>A. B. Makarov, A. G. Talalay, G. G. Khasanova</i>	39
Typization of irregular spatial tilings <i>Yu. L. Voytekhsy</i>	46

Chronicle, events, facts

Ontogenesis of Academician (Celebrating <i>A. M. Askhabov's 70th Jubilee</i>)	51
Conqueror of Earth depths (Celebrating <i>V. V. Udoratina's 50th Anniversary</i>)	53
IR-spectroscopy in good hands (Celebrating <i>M. F. Samotolkova's 60th Anniversary</i>)	54

New entry to the foundation of plant remains (Of the Geological museum named after <i>A. A. Chernov</i>)	55
New publications	56
Chronicle	56

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

2018 Editorial Board:

Anna I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia
Maarten A.T.M. Broekmans, Trondheim, Norway
Igor N. Burtsev, Syktyvkar, Russia
Dmitry A. Bushnev, Syktyvkar, Russia
Yury L. Voytekhsy, Apatity, Russia
Alexey D. Gvishiani, Moscow, Russia
Nikolay N. Gerasimov, Syktyvkar, Russia
Irina V. Kozyreva, Syktyvkar, Russia
Marko Komac, Ljubljana, Slovenia
Rustam I. Koneev, Tashkent, Uzbekistan
Viktor A. Koroteev, Ekaterinburg, Russia

Sergey V. Krivovichev, Saint Petersburg, Russia
Sergey K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
Maximiliano de Souza Martins, Ouro Preto, Brazil
Tatyana P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
Joan Carles Melgarejo, Barcelona, Spain
Fancong Meng, Beijing, China
Peep Mannik, Tallinn, Estonia
Alexander M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Constance M. Soja, Hamilton, NY, USA
Oksana V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
Mikhail A. Fedonkin, Moscow, Russia



ВОЗРАСТ И СОСТАВ ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ ВЕРХНЕВИЗЕЙСКО-НИЖНЕПЕРМСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО КОМПЛЕКСА ЮГА КОСЬЮ-РОГОВСКОЙ ВПАДИНЫ

А. В. Журавлев, Я. А. Вевель

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

yadviga_vevel@mail.ru, micropaleontology@gmail.com

В статье приводятся новые данные о возрасте и составе верхней части верхневизейско-нижнепермского нефтегазоносного комплекса (НГК) в пределах Интинской площади (скважины Интинская-2 и -16) и юга гряды Чернышева (р. Изъяю). По конодонтам датированы серпуховская, среднекаменноугольная и нижнепермская части разреза, сложенные преимущественно органогенно-детритовыми карбонатами. Впервые на данной территории охарактеризованы конодонтами раннеартинские карбонатные отложения. По индексам окраски конодонтов установлено, что степень катагенеза верхней части верхневизейско-нижнепермского НГК соответствует стадиям МК1-2. Для нижней части НГК предполагается стадия катагенеза АК.

Ключевые слова: стратиграфия, Тимано-Печорская провинция, Косью-Роговская впадина, карбон, нижняя пермь.

AGE AND COMPOSITION OF THE UPPER PART OF THE UPPER VISEAN – LOWER PERMIAN PETROLEUM-BEARING FORMATION OF THE SOUTHERN PART OF KOSYU-ROGOVAYA DEPRESSION

A. V. Zhuravlev, Y. A. Vevel

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktывkar

New data on age and composition of the upper part of Upper Visean – Lower Permian petroleum-bearing formation are considered. The study area comprises the Inta area (Inta-2 and Inta-16 boreholes) and the southern part of Tchernyshev Ridge (Izyayu River section). Bioclastic carbonates compose the Serpukhovian, Middle Carboniferous, and Lower Permian parts of the sequence dated with conodonts. Data on conodonts from the Lower Artinskian carbonates are considered in this region for a first time. Conodont alteration indexes suggest mesocatagenesis (MK1-2) of the upper part of Upper Visean – Lower Permian petroleum-bearing formation. The apocatagenesis (AK) is supposed for the lower part of the formation.

Keywords: stratigraphy, Timan-Pechora Province, Kosyu-Rogovaya Depression, Carboniferous, Lower Permian.

Введение

Верхневизейско-нижнепермский карбонатный нефтегазоносный комплекс (НГК) Тимано-Печорской провинции охватывает значительный стратиграфический интервал, характеризующийся преимущественно карбонатным составом отложений. Сочетание региональных и локальных особенностей осадконакопления в позднем палеозое обусловили значительную диахронность границ комплекса даже на небольших территориях, что хорошо видно на палеогеографических картах [4].

В пределах Косью-Роговской впадины стратиграфический объем позднепалеозойского карбонатного комплекса ограничивается интервалом от верхневизейского подъяруса нижнего карбона (тульский горизонт) до сакмарского яруса нижней перми в восточной части и до нижнеартинского подъяруса включительно в западной [4]. Нижняя граница комплекса определяется сменой преимущественно глинисто-терригенного осадконакопления в позднепермско-ранневизейское время карбонатным осадконакоплением в позднепермское время вследствие пермско-ранневизейской трансгрессии, снизившей поступление терригенного материала с запада. Верхняя граница комплекса проводится по замещению раннепермских карбонатов терригенно-глинистыми отложениями, источником

материала для которых являлась островная дуга или ороген на западной окраине закрывающегося Уральского палеоокеана [7].

Определение датировок верхней границы верхневизейско-нижнепермского НГК и его состава представляет интерес как для палеогеографических построений, так и для решения прогнозных задач. Цель данной статьи состоит в уточнении возраста и состава верхней части НГК в пределах Интинской площади и юга гряды Чернышева (р. Изъяю). В отличие от предшествующих работ для датировки отложений использованы конодонты, дающие по сравнению с диагностированными в случайных сечениях фузулиноидами более достоверные результаты.

Методы и подходы

Материалом для работы послужили результаты изучения естественных выходов на р. Изъяю, а также керны скважин Интинская-2 и Интинская-16 (рис. 1). Датировка отложений осуществлялась по конодонтам. Кроме того, определялись индексы окраски конодонтов (ИОК), которые характеризуют степень термального катагенеза вмещающих пород. Соотношение стадий катагенеза и ИОК принято в соответствии с ранее установленной зависимостью [2].

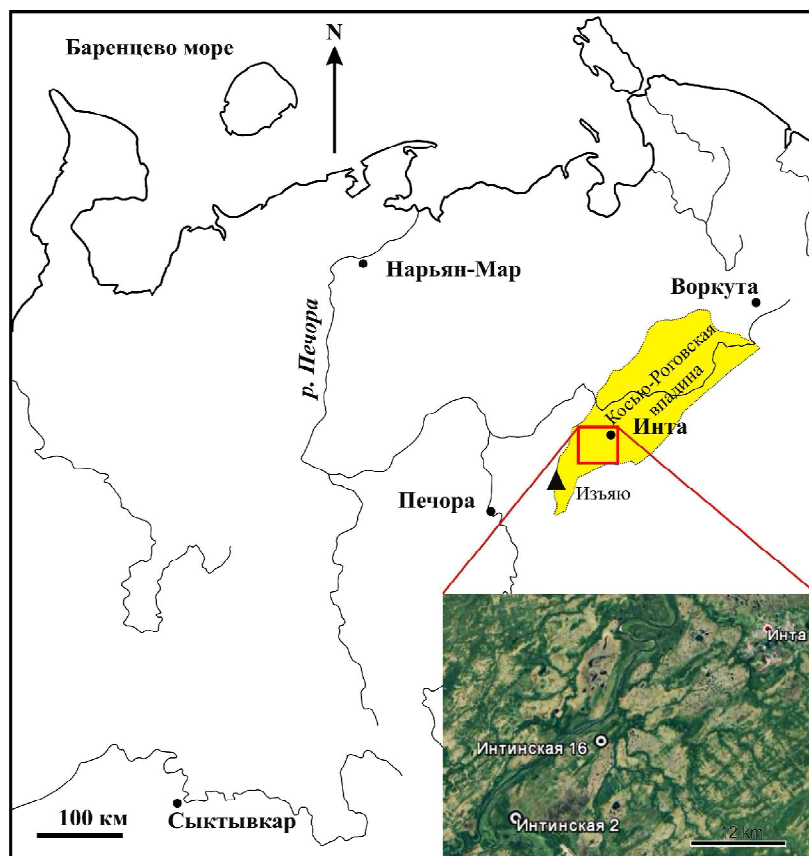


Рис. 1. Схема расположения разрезов (р. Изьяю (гряда Чернышева), скважины 1, 2 Интинской площади)

Fig. 1. Locality map (the Izyayu River section (Tchernyshev Ridge), the boreholes 1, 2 of the Inta area)

Результаты и обсуждение

Разрезы верхнего визе — нижней перми в естественных выходах были изучены на левом берегу р. Изьяю в районе ж/д станции Джинтуй (южная часть гряды Чернышева). Характеристика вскрывающихся здесь каменноугольных карбонатов дана в предшествующих работах [1, 3, 5, 6]. Они представлены преимущественно мелководными детритовыми известняками, которые только в серпуховской части разреза замещаются глинисто-карбонатными градационными циклитами [5]. Отложения раннепермского возраста на р. Изьяю представлены толщей известняков светло-серых, крупно- и среднетритовых, массивных, местами волнисто-линзовидно-слоистых, с линзовидными кремнистыми стяжениями серого цвета, многочисленными остатками криноидей, мшанок, одиночных ругоз, брахиопод, остракод, гастропод и рыб (рис. 2). В верхней части толщи найдены артинские конодонты *Sweetognathus* aff. *adjunctus* Ritter. Таким образом, на юге гряды Чернышева накопление карбонатного комплекса продолжалось как минимум до начала артинского времени. Карбонатные отложения раннеартинского возраста известны также по керну скважин на Кочмеской и Поварницкой площадях запада Косью-Роговской впадины [4].

По результатам изучения керна скважин Интинская-2 и Интинская-16, хранящегося в ООО «ТП НИЦ» (г. Ухта), в интервале глубин 2725—3000 м удалось уточнить характеристику и возраст отложений верхней части карбонатного паравтохтона, образованной верхами верхневизейско-нижнепермского НГК.

Скважины Интинская-2 и Интинская-16 были пробурены на одноименной площади в 1975—1978 гг. с поинтервальным отбором керна. Они вскрыли ряд тектонических пластин и были остановлены в позднепалеозойских карбонатных отложениях паравтохтона.

В скважине Интинская-16 паравтохтон вскрыт с отбором керна в пяти интервалах (рис. 3).

Интервал 2742.9—2750.4 м сложен известняками светло-серыми, слабоглинистыми, мелкодетритовыми до среднетритовых, волнисто-слоистыми до массивных. Текстура подчеркнута глинистыми примазками темно-серого цвета, образующими сгущения через 0.8—1 м. Присутствуют линзовидные прослои со створками брахиопод в среднетритовом матриксе мощностью до 0.3 м. В нижней части интервала известняки до средние и крупнетритовых. Отложения разбиты субвертикальными трещинами, заполненными кальцитом. В известняках рассеянная тонкая вкрапленность сульфидов, отмечаются многочисленные пластинки слюды. В верхней части интервала определены конодонты *Adetognathus paralautus* Orchard и *Sweetognathus* aff. *obliquidentatus* (Chrnkyh) (рис. 4), характерные для основания бурцевского горизонта артинского яруса. В нижней части интервала обнаружен комплекс конодонтов верхней части сакмарского яруса, включающий обломки Ра-элементов *Streptognathodus postconstrictus* Chernykh и *Adetognathus telfordi* Mei, Henderson, Wardlaw. Индексы окраски конодонтов (ИОК) равны 2, что отвечает стадии катагенеза МК1.

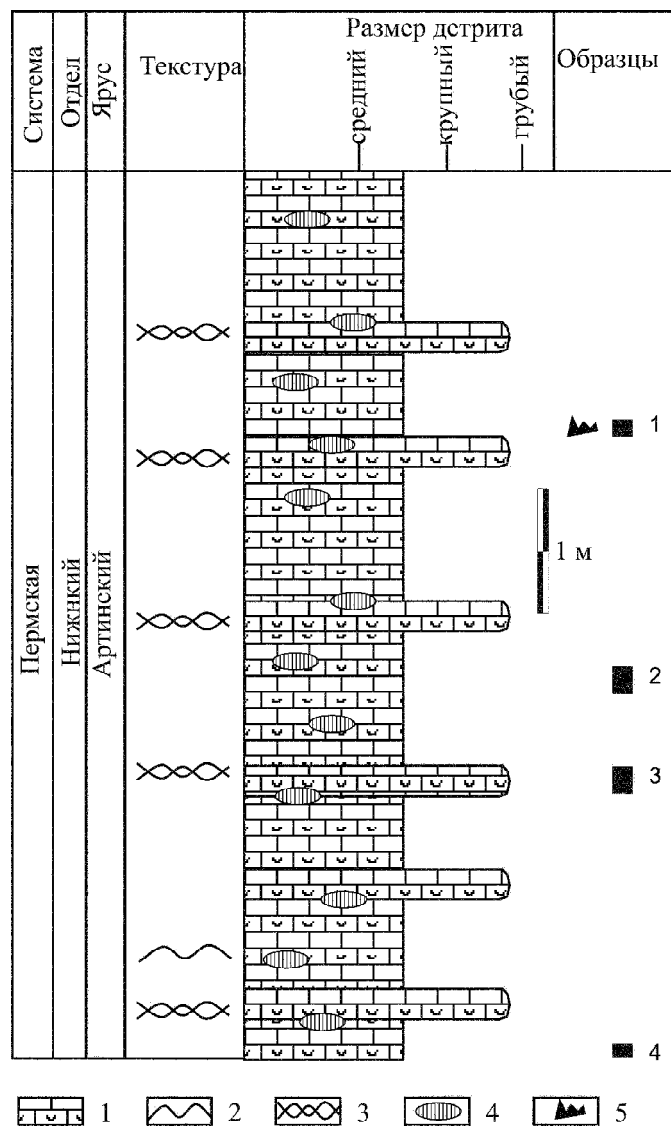


Рис. 2. Колонка разреза артинских отложений на р. Изьяю (гряды Чернышева). Условные обозначения: 1 — известняки детритовые; 2 — волнисто-слоистая текстура; 3 — линзовидно-слоистая текстура; 4 — кремнистые стяжения; 5 — находки конодонтов

Fig. 2. Log of the Artinskian part of the Izyayu River section (Tchernyshev Ridge). Legend: 1 — bioclastic limestones; 2 — wave fabric; 3 — lens-like fabric; 4 — siliceous concretions; 5 — conodonts

Интервал 2750.4—2758.9 м представлен известняками светло-серыми, коричневатыми, мелко- и среднетритовыми, чередующимися с известняками серыми, тонко-мелкодетритовыми, с волнисто-слоистой текстурой. Наблюдаются округлые выделения (4–5 см) кристаллического белого кальцита. Ниже залегают известняки светло-серые, крупно- и среднетритовые, массивные, с гнездовидным распределением крупного и грубого детрита. Детрит частично выщелочен, представлен створками брахиопод и члениками криноидей. Присутствуют разноориентированные сутурные швы, выполненные глинистым материалом, а также субвертикальные трещины, заполненные белым кальцитом. По недиагностируемым обломкам конодонтовых элементов определен ИОК = 2, что соответствует стадии катагенеза МК1.

Интервал 2821.6—2828.5 м. Чередование известняков светло-серых, тонкодетритовых, с рассеянным мелким дет-

ритом и известняков глинистых, серых, зеленоватых, тонкодетритово-пелитоморфных. Волнистая слоистость подчеркнута глинистыми примазками зеленовато-серого цвета. По разбивке ТП НИЦ интервал отнесен к ассельско-сакмарскому (указаны ассельско-сакмарские фораминиферы).

Интервал 2880.5—2889.2 м сложен известняками серыми до светло-серых, тонкодетритовыми, с рассеянным мелким детритом, прослоями с многочисленными раковинами брахиопод. В интервале определены конодонты *Declinognathodus cf. noduliferus* (Ellison & Graves), маркирующие нижнюю часть башкирского яруса. Индекс окраски конодонтов достигает 2.5 (стадия катагенеза МК1–2).

Интервал 2993.8—3000.0 м. Известняки серые, пелитоморфно-тонкодетритовые, неотчетливо пологоволнисто-слоистые, с рассеянным мелким детритом. В керне отмечены субвертикальные частично раскрытые трещины, местами заполненные кристаллическим кальцитом. В интервале обнаружен комплекс конодонтов, включающий *Gnathodus bollandensis* Higgins et Bouckaert, *Gnathodus truyolsi* Sanz-Lopez et al., *Lochriea commutata* (Branson et Mehl), *Lochriea cf. senckenbergica* Nemirovskaya, Perret et Meischner, *Hindeodus* sp. Присутствие зонального вида-индекса *Gnathodus bollandensis* в сочетании с *Gnathodus truyolsi* (рис. 4) позволяет сопоставить отложения с верхней частью серпуховского яруса. Для отложений данного интервала определен ИОК = 3, что отвечает стадии катагенеза МК2.

В скважине Интинская-2 изучена лишь среднекаменноугольная часть разреза паравтохтона. Она охарактеризована керном в трех интервалах (рис. 3).

Интервал 2927.6—2934.5 м. Известняки светло-серые, в верхней части коричневатые, мелко- и тонкодетритовые, волнисто-слоистые. Текстура подчеркнута глинистыми примазками темно-серого цвета. Вниз по разрезу количество примазок сокращается. Обнаружены среднекаменноугольные конодонты *Idiognathodus* sp.

Интервал 2945.2—2950.4 м. Доломит светло-серый, коричневатый, неотчетливо пологоволнисто-слоистый. Редкие пустоты выщелачивания, выполненные битумом.

Интервал 2978.4—2980.5 м. Известняки светло-серые тонкодетритовые, массивные до неотчетливо пологоволнисто-слоистых. В верхней части с редкими глинистыми примазками темно-серого цвета. Обнаружены среднекаменноугольные конодонты *Neognathodus symmetricus* (Lane).

По полученным данным верхняя часть серпуховского яруса (протвинский горизонт) паравтохтона Интинской площади сложена известняками серыми пелитоморфно-тонкодетритовыми, неотчетливо пологоволнисто-слоистыми, с рассеянным мелким детритом. Средний карбон представлен известняками светло-серыми, коричневатыми, мелко- и тонкодетритовыми, волнисто-слоистыми (текстура часто подчеркнута глинистыми примазками), с прослоями, обогащенными раковинами брахиопод. Мощность и, возможно, полнота разреза среднего карбона увеличиваются на рассматриваемой площади в юго-западном направлении. Залегающая на нем, вероятно с размывом, нижняя пермь сложена известняками светло-серыми глинистыми от мелко- до крупнодетритовых, волнисто-слоистыми до массивных, часто с глинистыми примазками темно-серого цвета. При этом в составе карбонатной нижней перми присутствуют как ассельско-сакмарские, так и нижеартинские (нижнебурцевские) отложения. Граница сакмарского и артинского ярусов в скважине Интинская-16 проходит на глубине 2743–2745 м.



Увеличение глинистости раннеартинских известняков в скв. Интинская-16 по сравнению с разрезами юга гряды Чернышева позволяет предполагать относительную близость зоны перехода от карбонатного к глинисто-карбонатному типу отложений. Степень катагенеза серпуховско-артинских карбонатных отложений, определенная по индексам окраски конодонтов, соответствует стадиям МК1-2 (зона образования газоконденсатов) (см. таблицу). Исходя из наблюдаемого градиента ИОК по глубине, можно предположить, что зона катагенеза АК (соответствует ИОК > 4) располагается на Интинской площади на глубинах более 3250–3300 м.

Выводы

На основе изучения верхневизейско-нижнепермского НГК в пределах Интинской площади (скважины Интинская-2 и -16) и юга гряды Чернышева (р. Изьяю) установлен раннеартинский (раннебурцевский) возраст верхней части комплекса. Раннеартинские отложения изменяются от светло-серых органогенно-детритовых известняков с линзовидными кремнистыми стяжениями на юге гряды Чернышева до светло-серых слабоглинистых известняков на юго-западе Интинской площади. Предполагается дальнейшее увеличение глинистости нижней перми

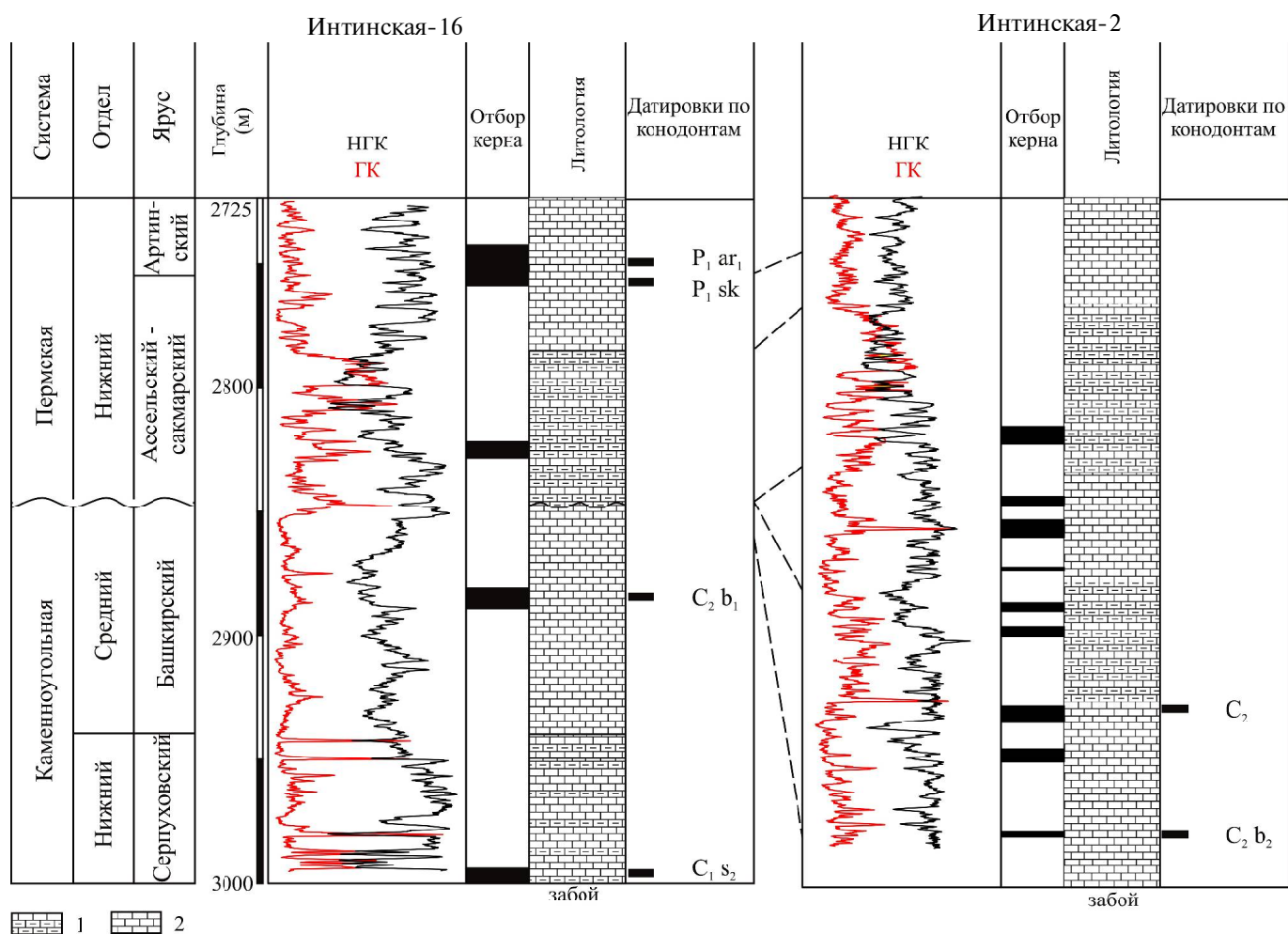


Рис. 3. Корреляция разрезов скважин Интинской площади. Условные обозначения: 1 — глинистые известняки; 2 — известняки

Fig. 3. Correlation of the boreholes of the Inta area. Legend: 1 — clayey limestones; 2 — limestones

Индексы окраски конодонтов в скважинах Интинской площади

Color indices of conodonts in boreholes of Inta site

№ скважины No. Borehole	Глубина (м) Depth (m)	Индекс окраски конодонтов Color index of conodonts	Стадия катагенеза Catagenesis stage
2	2934	3	МК2
2	2980	3	МК2
16	2743	2	МК1
16	2751	2	МК1
16	2885	2,5	МК1-2
16	3000	3	МК2

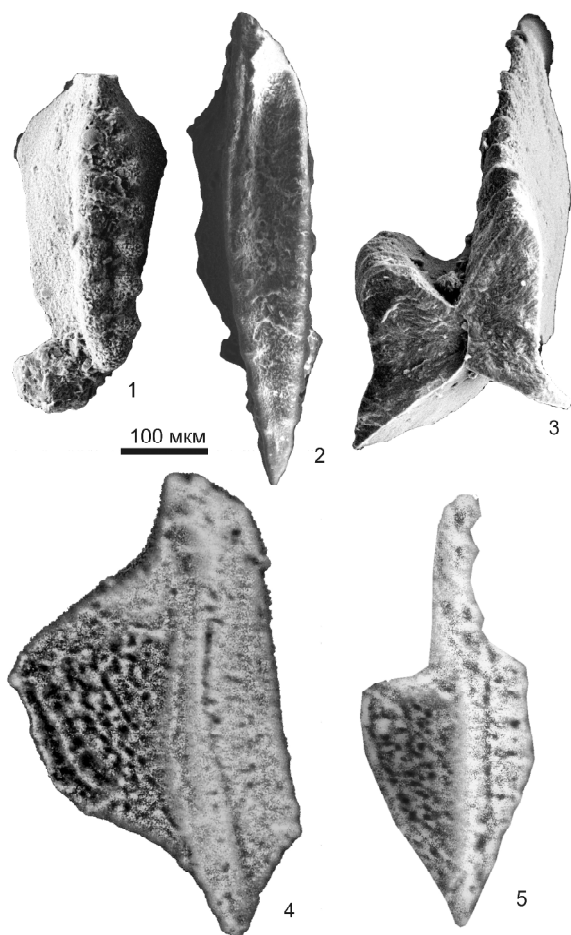


Рис. 4. Конодонты из скв. Интинская-16: 1 — *Sweetognathus* aff. *obliquidentatus* (Chrnykh), гл. 2748 м, экз. 687/5; 2 — *Adetognathus paralautus* Orchard, гл. 2748 м, экз. 687/4; 3 — *Adetognathus paralautus* Orchard, гл. 2748 м, экз. 687/6; 4 — *Gnathodus truyolsi* Sanz-Lopez et al., гл. 3000 м; 5 — *Gnathodus bollandensis* Higgins et Bouckaert, гл. 3000 м

Fig. 4. Conodonts from the borehole Intinskaya-16: 1 — *Sweetognathus* aff. *obliquidentatus* (Chrnykh), depth 2748 m, specimen 687/5; 2 — *Adetognathus paralautus* Orchard, depth 2748 m, specimen 687/4; 3 — *Adetognathus paralautus* Orchard, depth 2748 m, specimen 687/6; 4 — *Gnathodus truyolsi* Sanz-Lopez et al., depth 3000 m; 5 — *Gnathodus bollandensis* Higgins et Bouckaert, depth 3000 m

в восточном направлении. Степень катагенеза отложений верхней части верхневизейско-нижнепермского НГК отвечает стадиям МК1-2, а для нижней части НГК предполагается стадия катагенеза АК.

Исследования выполнены при частичной поддержке проекта УрО РАН 18-5-5-13 и теме НИР ГР № АААА-А17-117121140081-7.

Авторы выражают искреннюю благодарность руководству и сотрудникам ООО «ТП НИЦ» за предоставленную возможность изучения керна скважин.

Коллекция конодонтов хранится в Геологическом музее им. А.А. Чернова ИГ Коми НЦ УрО РАН под номером 687.

Литература

1. Елисеев А. И. Стратиграфия и литология каменноугольных отложений гряды Чернышева. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1963. 173 с.

2. Журавлев А. В. Оценка степени термального катагенеза палеозойских отложений севера Пай-Хойского параавтохтона по индексам окраски конодонтов // Литосфера. 2017. № 1. С. 44–52.

3. Журавлев А. В., Соболев Д. Б. Конодонты пограничных визейско-серпуховских отложений южной части гряды Чернышева (р. Изъяю) // Труды ИГ Коми НЦ УрО РАН. Вып. 102. 2000. С. 84–89.

4. Никонов Н. И., Богацкий В. И., Мартынов А. В., Ларионова З. В., Ласкин В. М., Галкина Л. В., Довжикова Е. Г., Ермакова О. Л., Костыгова П. К., Куранова Т. И., Москаленко К. А., Панкратов Ю. А., Петренко Е. Л., Попова Е. В., Сурина А. И., Шабанова Г. А. Тимано-Печорский седиментационный бассейн: Атлас геологических карт. Ухта, 2000. 67 с.

5. Отмас Н. М., Журавлев А. В. Литолого-фациальные особенности нижнесерпуховских отложений (нижний карбон) юга поднятия Чернышёва и Косью-Роговской впадины // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2/27_2016.pdf DOI: http://dx.doi.org/10.17353/2070-5379/27_2016.

6. Тимонин Н. И. Тектоника гряды Чернышева (Северное Приуралье). Л.: Наука, 1975. 130 с.

7. Юдин В. В. Орогенез севера Урала и Пай-Хоя. Екатеринбург: Наука, 1994. 285 с.

References

1. Eliseev A. I. *Stratigrafiya i litologiya kamennougolnykh otlozhenii gryady Chernysheva* (Stratigraphy and lithology of Carboniferous deposits of Chernyshev Ridge). Moscow; Leningrad, AS USSR, 1963, 173 pp.

2. Zhuravlev A. V. *Otsenka stepeni termalnogo katagenezа paleozoiskikh otlozhenii severa Pai-Hoiskogo paravtohtona po indeksam okraski konodontov* (Estimation of degree of thermal catagenesis of deposits of Northern Pay-Khoy parautochton by color indices of conodonts). *Litosfera*, 2017, No. 1, pp. 44–52.

3. Zhuravlev A. V., Sobolev D. B. *Konodonty pogranichnykh vizeisko-serpuhovskikh otlozhenii yuzhnoi chasti gryady Chernysheva (r. Iz'yayu)* (Conodonts of Visean-Serpukhovian boundary sediments of southern part of Chernyshev Ridge (Izyayu River)). *Proceedings of Institute of geology, Komi SC UB RAS*, 102, 2000, pp. 84–89.

4. Nikonov N. I., Bogatskii V. I., Martynov A. V., Lari-onova Z. V., Laskin V. M., Galkina L. V., Dovzhikova E. G., Ermakova O. L., Kostygova P. K., Kuranova T. I., Moskalenko K. A., Pankratov Yu. A., Petrenko E. L., Popova E. V., Surina A. I., Shabanova G. A. *Timano-Pechorskii sedimentatsionnyi bassejn. Atlas geologicheskikh kart* (Timan-Pechora sedimentation basin. Atlas of geological maps). Ukhta, 2000, 67 pp.

5. Otmas N. M., Zhuravlev A. V. *Litologo-fatsialnye osobennosti nizhnieserpuhovskikh otlozhenii (nizhnii karbon) yuga podnyatiya Chernysheva i Kosyu-Rogovskoi vpadiny* (Lithological and facies peculiarities of Lower Serpukhovian deposits (Lower Carboniferous of south of Chernyshev Ridge and Kosyu-Rogov depression)). *Neftgazovaya geologiya. Teoriya i praktika* (Oil and gas geology. Theory and practice), 2016, V.11, No. 3, http://www.ngtp.ru/rub/2/27_2016.pdf DOI: http://dx.doi.org/10.17353/2070-5379/27_2016

6. Timonin N. I. *Tektonika gryady Chernysheva (Severnoe Priurale)* (Tectonics of Chernyshev Ridge (Northern Urals). Leningrad: Nauka, 1975, 130 pp.

7. Yudin V. V. *Oroenez severa Urala i Pai-Hoya* (Orogenesis of North of Urals and Pay-Khoy). Ekaterinburg: Nauka, 1994, 285 pp.



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК: 550.4

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-8-12

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕЙ ВОРКУТИНСКОГО РАЙОНА И ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НИХ ГИПЕРУГЛЕЙ ПО ДАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

Д. А. Бушнев¹, Н. С. Бурдельная¹, Д. В. Кузьмин¹, О. В. Валяева¹, А. А. Деревесникова¹, В. А. Белый²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, boushnev@geo.komisc.ru

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Данная статья предполагает изучение структуры органической массы углей Воркутинского района и сопоставление её со структурой полученных гиперуглей и органического вещества остатка методами термогравиметрического анализа (ТГА) и пиролиза — хромато-масс-спектрометрии. Судя по данным ТГА, наибольшие потери веса при более низких температурах характерны для гиперуглей. Установлено, что соотношение алифатических и ароматических компонентов, входящих в состав пиролизата, неодинаково для углей и гиперуглей. Органическое вещество гиперугля продуцирует при пиролизе больше фенантронов по сравнению с нафталинами и *n*-алканами, чем исходный уголь и остаток, а для органического вещества остатка характерна наибольшая величина отношения *n*-алканы/фенантроны в продуктах пиролиза.

Ключевые слова: уголь Воркутинского района, гиперуголь, пиролиз, хромато-масс-спектрометрия, ТГА.

CHEMICAL STRUCTURE OF COALS OF VORKUTA REGION AND HYPERCOALS BY THE DATA OF ANALYTIC PYROLYSIS

D. A. Bushnev¹, N. S. Burdelnaya¹, D. V. Kuzmin¹, O. V. Valiaeva¹, A. A. Derevesnikova¹, V. A. Belyy²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Chemistry Komi SC UB RAS, Syktyvkar

This paper assumes the study of the structure of the organic mass of coals in the Vorkuta region and its comparison with the structure of the hypercoals and organic matter of the residue obtained from them by the methods of thermogravimetric analysis (TGA) and pyrolysis-chromatography-mass spectrometry. Judging by the TGA data, the largest weight loss at lower temperatures is typical for hypercoals. We found that the ratio of aliphatic and aromatic components of the pyrolyzate contents was not the same for coals and hypercoals. The organic substance of the hypercoals produces more phenanthrenes in pyrolysis compared to naphthalenes and *n*-alkanes than the original coal and residue, and for the organic matter of the residue, the greatest ratio of *n*-alkanes / phenanthrenes in pyrolysis products is characteristic.

Keywords: coal of Vorkuta region, hypercoal, pyrolysis, chromatography-mass spectrometry, TGA.

Введение

Развитие технологии получения обеззоленного угля является важным для исследований в области топливно-энергетического комплекса [3, 9, 12]. Получение так называемых гиперуглей является одним из перспективных направлений развития углехимии, в основе лежит растворение органической массы угля в органическом растворителе и механическое отделение минеральной части [8–12]. Исследование структуры гиперугля проводится с применением преимущественно спектральных методов, таких как ЯМР в твёрдом теле [1, 5, 11]. Такие работы были выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на материале углей Интинского и Воркутинского районов. Было показано, что структуры органического ве-

щества исходного угля, гиперугля и остатка близки между собой [6].

Пиролиз с хроматографическим или хромато-масс-спектральным анализом продуктов термического разложения нерастворимого органического вещества широко применяется при исследованиях ископаемого органического вещества [4]. Реконструкция структуры нерастворимого органического вещества по составу продуктов пиролиза представляет собой сложную задачу, не всегда имеющую однозначное решение. Тем не менее существуют определённые наработки, касающиеся ряда классов органических соединений пиролизата. Например, *n*-алканы и *n*-алкены-1 в продуктах пиролиза образуются при термическом разложении длинноцепочечных *n*-алкильных фраг-



ментов; алкилтиофены — это продукты разложения алкильных цепей, связанных с матрицей через сульфидный мостик; для битиофенов в качестве источника предполагается полисеросвязанный *n*-алкильный фрагмент; образование короткоцепочечных *n*-алкилтиофенов 2,5-типа замещения является следствием пиролиза полисеросвязанных остатков углеводов [2].

Методы и подходы

Для получения обеззоленных углей использовался метод термической экстракции *N*-метилпирролидоном. Детальная методика описана в работе [1].

Синхронный термический анализ (термогравиметрия — дифференциальная сканирующая калориметрия) был выполнен на приборе STA 409 PCLuxx (NETZSCH, Германия) в динамическом температурном режиме. Навеска образца (около 20 мг) помещалась в тигель из Pt-Rh-сплава диаметром 6 мм с перфорированной крышечкой, образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Термограммы были получены в атмосфере азота (20 мл/мин) в диапазоне температур 25–600 °C при скорости нагрева 5 °C/мин. Анализ термограмм проводился с использованием программного пакета NETZSCH Proteus-Thermal Analysis (Version 4.8.5).

Пиролиз исходного угля, гиперугля и остатка после экстракции осуществлялся в режиме off-line. Пиролиз проводили на специально собранной установке, включающей кварцевую трубку диаметром 1.5 см с загнутым на 90° отводным концом, помещенным в ловушку (хлороформ, охлаждаемый льдом) для продуктов пиролиза в инертной атмосфере в течение часа. Температура составляла 420 °C.

Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка HP-5: 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм (5 % фенил-, 95 % диметилполисилоксан). Температура программировалась от 110 до 300 °C, скорость 5 °C/мин. Температура инжектора — 300 °C, ионного источника — 250 °C. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30), объем пробы составлял 1 мкл. Масс-спектрометр квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Результаты и обсуждение

Термогравиметрический анализ углей широко используется для изучения их структуры. Полученные нами результаты ТГА исходного угля, гиперугля и остатка приведены на рис. 1. Как видно из графика зависимости потери веса от температуры прогрева, кривые для представленного ряда образцов несколько отличны друг от друга. Первая ступень соответствует потере влаги (так называемая сушка) и для всего ряда она происходит до 120 °C. Дальнейший диапазон температур от 120 °C и до 220–400 °C соответствует потере летучих веществ, и для каждого образца он несколько разнится: для исходного угля этот диапазон более широкий, чем для ГПУ и остатка. В этом диапазоне происходит отщепление периферийных низкомолекулярных компонентов от структуры угля, определяемых как летучие вещества; потеря веса данной группы веществ составляет порядка 10 %. Ранее в работе [7] для углей Интинского и Воркутинского районов также были получены данные по ТГА с более широким диапазоном потери летучих веществ. При более высокой температуре (570–900 °C) протекает процесс, определяемый авторами как пассивный пиролиз, при котором происхо-

дит длительное термическое разложение органической массы углей.

После 400 °C — температуры пиролиза органической массы — для гиперугля характерно интенсивное разложение, сопровождаемое потерей массы более 25 %, в то время как для исходного угля и остатка такая потеря происходит после 500 °C, что может свидетельствовать о наличии компонентов или способе связывания этих компонентов в структуре гиперугля, легко разрушаемых при более низкой температуре. Это свойство полученных гиперуглей свидетельствует о более высокой их реакционной способности по сравнению с исходными углями и представляется важным в использовании данного продукта в качестве топлива, сырья для пиролиза, газификации и ожижения [11].

Если сравнивать ТГА-кривые, полученные для разных углей, то несущественные отличия имеются только для ряда «исходный уголь — ГПУ — остаток» из ш. «Воргашорской», связанные с более низкой потерей веса ГПУ при 420 °C относительно ГПУ из других шахт.

Состав продуктов пиролиза углей Воркутинского района, выделенных из них гиперуглей, а также остатка изучался методом хромато-масс-спектрометрии. Для этого из продуктов пиролиза была выделена фракция, содержащая насыщенные, непредельные и ароматические углеводороды. Для целей количественного анализа к пиролизату были добавлены два внутренних стандарта — насыщенный углеводород (St1) и алкилтиофен (St2).

Качественный анализ продуктов пиролиза, выполненный по масс-спектрам электронного удара и по относительным временам удерживания, позволил установить присутствие широкого спектра алифатических и ароматических соединений. Основными компонентами пиролизата являются *n*-алканы и *n*-алкены-1; ароматические компоненты представлены алкилзамещёнными бензолами, нафталинами, фенантренами, дибензофуранами и бифенилами (рис. 2). Состав ароматических компонентов продуктов пиролиза угля, ГПУ и ароматических компонентов, ранее изученных в составе битумоида, выделенного из этих же углей, показал определённое сходство между ними. Например, для ароматической фракции би-

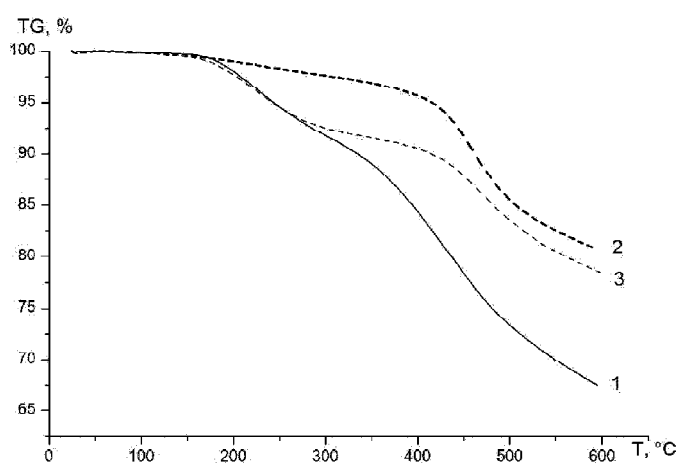


Рис. 1. Кривые ТГА образца ш. «Комсомольская»: 1 — ГПУ, 2 — исходный уголь, 3 — остаток после экстракции

Fig. 1. Curves of the TGA of the sample from the «Komsomolskaya» mine: 1 — GPC, 2 — initial coal, 3 — residue after extraction

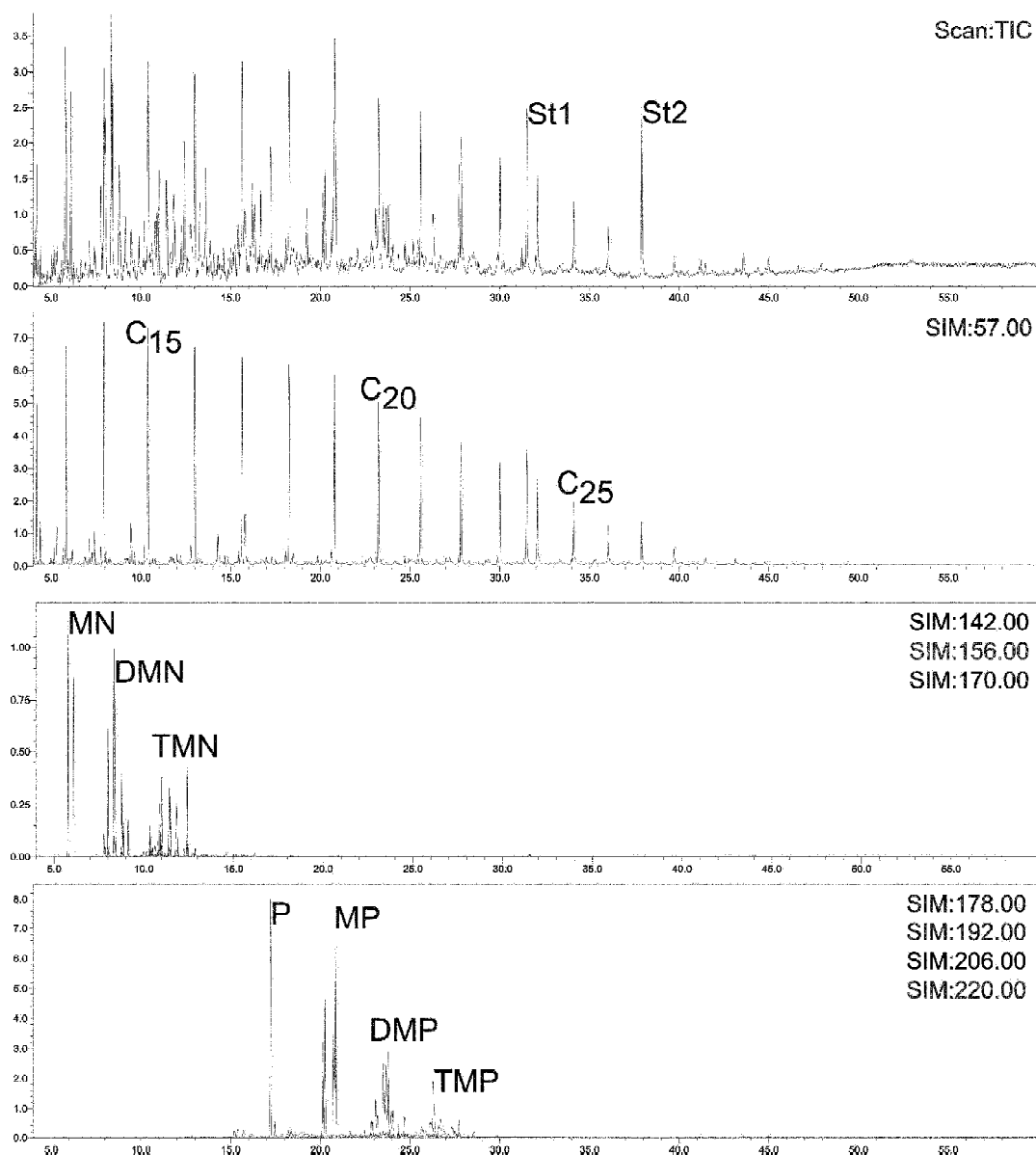


Рис. 2. Масс-хроматограммы продуктов пиролиза угля ш. «Октябрьская», гор-т 2, пласт «Мощный», 150—188 см от подошвы. TIC — общий ионный ток, St1 и St2 — стандарты, 57 — *n*-алканы, C (число атомов углерода), 142+155+170 — нафталины, 178+192+206+220 — фенантроны, MN, DMN, TMN — метилнафталины, диметилнафталины, триметилнафталины, P, MP, DMP, TMP — фенантрен, метилфенантроны, диметилфенантроны, триметилфенантроны

Fig. 2. Mass-chromatograms of coal pyrolysis products from the «Oktyabrskaya» mine, level 2, layer «Moshchny», 150—188 cm from the bottom. TIC is total ion current, St1 and St2 are standards, 57 are *n*-alkanes, C (number of carbon atoms), 142 + 155 + 170 are naphthalenes, 178 + 192 + 206 + 220 are phenanthrenes, MN, DMN, TMN — methylphenanthrenes, dimethylphenanthrenes, trimethylphenanthrenes, P, MP, DMP, TMP — phenanthrene, methylphenanthrenes, dimethylphenanthrenes, trimethylphenanthrenes

тумоида углей шахты «Воргашорская» характерно наличие высоких концентраций ретена и 2-метилретена [6]. Эта особенность состава битумоида наследуется продуктами пиролиза как самого воргашорского угля, так и выделенного из него ГПУ.

Для оценки относительного вклада алифатических и ароматических структур в состав пиролизата углей, гиперуглей и органического вещества остатка были рассчитаны выходы сумм *n*-алканов, алкилнафталинов, алкилфенантронов. Сумма ароматических УВ в продуктах пиролиза угля, ГПУ и остатка для шахт «Комсомольская» и «Октябрьская» имеют схожий порядок значений, то же самое можно сказать о выходе при пиролизе суммы *n*-ал-

канов (рис. 3). По совокупности ранее полученных данных о распределении УВ биомаркеров и элементного состава угля, отобранный для исследования из этих шахт, имеет несколько более высокий уровень метаморфизма, чем из шахты «Воргашорская» [6]. Выход сумм ароматических компонентов и *n*-алканов для угля, ГПУ и остатка шахты «Воргашорская» несколько ниже (рис. 3), чем для «Комсомольской» и «Октябрьской».

Общей закономерностью, характерной для всех изученных наборов угля/ГПУ/остаток, является то, что выход фенантронов является максимальным для гиперугля и минимальным для органического вещества остатка, для угля выход фенантронов имеет промежуточное значение.

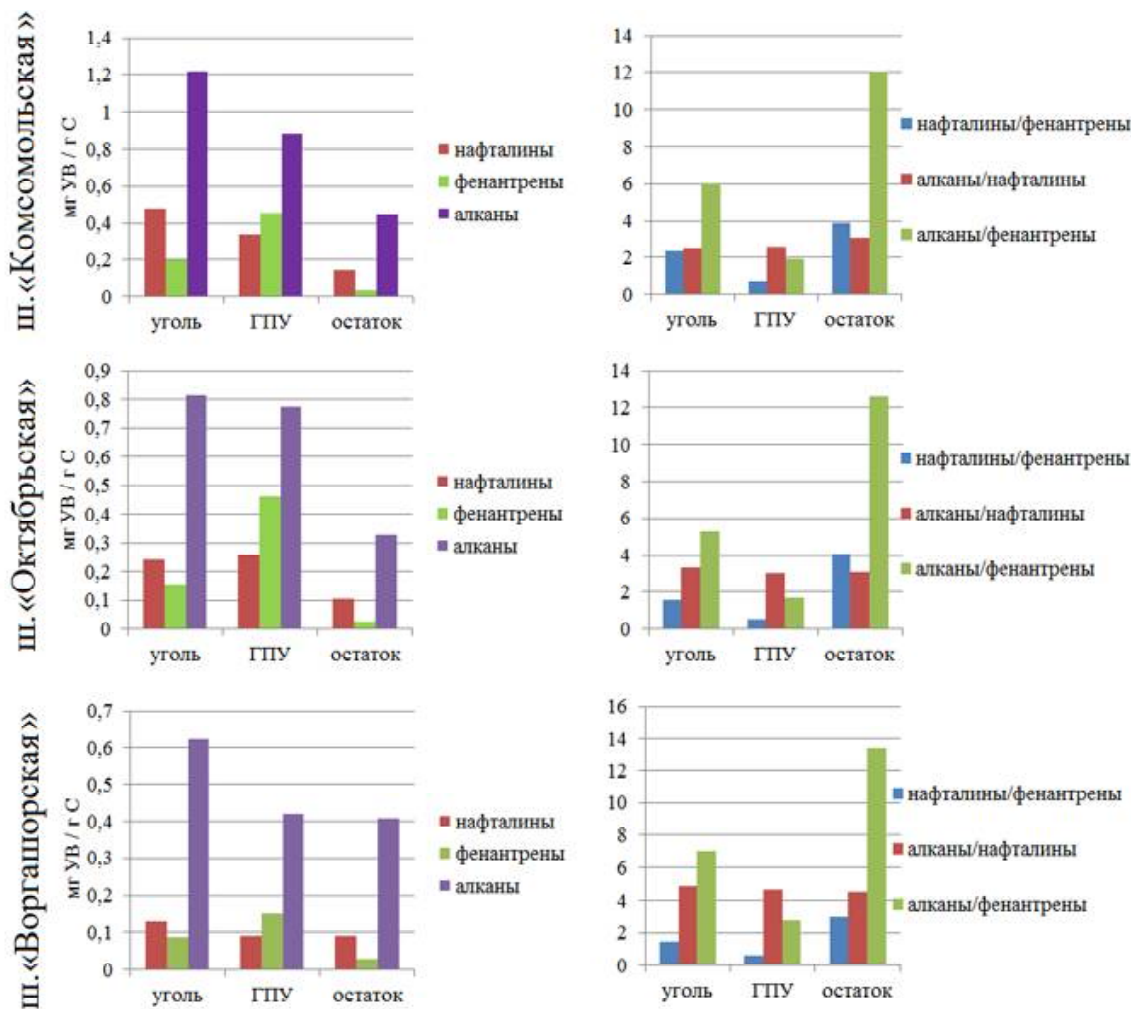


Рис. 3. Содержание *n*-алканов, нафталинов и фенантронов и их отношения в продуктах пиролиза угля, гиперугля (ГПУ) и остатка

Fig. 3. The content of *n*-alkanes, naphthalenes and phenanthrenes and their ratio in the products of coal pyrolysis, hypercoal (GPC) and residue

Выход и *n*-алканов, и нафталинов для органического вещества остатка ниже, чем для исходного угля и выделенного из него гиперугля (рис. 3). Рассмотрение отношений *n*-алканы/нафталины, *n*-алканы/фенантрены и нафталины/фенантрены позволило установить, что в наибольшей мере по сравнению со структурами-предшественниками *n*-алканов и нафталинов в состав ГПУ при экстракции угля *N*-метилпирролидоном переходят структуры-предшественники фенантронов. Предшественники нафталинов и *n*-алканов находятся в угле, ГПУ и остатке в одинаковых пропорциях.

Сам выход продуктов пиролиза, представленных *n*-алканами, метилнафталинами и метилфенантренами, очень невелик. Его величина около или менее 1 мг суммы углеводородов на 1 г углерода угля/гиперугля/остатка. Поэтому те продукты пиролиза, которые доступны для анализа в виде индивидуальных соединений, представляют собой продукты преобразования очень небольшой доли анализируемого органического вещества. Несмотря на это, можно полагать, что соотношение между компонентами пиролизата, характерное для угля/ГПУ/остатка, может отражать соотношение между группами соединений исходного угля, имеющими отличия по своей растворимости в используемом растворителе.

Полученные результаты позволяют предполагать, что экстракция *N*-метилпирролидоном с большей эффективностью переносит в состав ГПУ ароматические компоненты исходного угля, а эффективность переноса алифатических фрагментов несколько ниже. Отсюда следует вывод о возможной связи выхода ГПУ с микрокомпонентным составом угля. С другой стороны, известно, что связь выхода обеззоленного угля с его углепетрографической характеристикой не очевидна [5].

Закключение

Таким образом, полученные из сырья Воркутинского района гиперугли охарактеризованы методами ТГА и пиролиза с хромато-масс-спектральным исследованием продуктов. Результаты ТГА свидетельствуют о большей потере летучих компонентов при термическом разложении гиперугля по сравнению с исходным углём и остатком. При этом термическое разложение гиперугля начинается при более низких температурах. Основными компонентами продуктов термического разложения исходного угля, ГПУ и остатка являются ароматические и алифатические углеводороды, в том числе алкилнафталины, алкилфенантрены, алкилбензолы, алкилдибензофураны, бифенилы, *n*-алканы и *n*-алкены-1. Для гиперугля харак-



терно наличие в продуктах пиролиза более высоких концентраций фенантронов по отношению к *n*-алканам и нафталинам по сравнению с исходным углем и органическим веществом остатка.

Авторы благодарят С. В. Рябинкина за предоставленные образцы угля.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геонаука», при поддержке гранта РФФИ и правительства Республики Коми № 16-45-110979 «Получение и структурные особенности гиперуглей из углей Печорского угольного бассейна».

Литература

1. Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печорского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // ДАН. 2017. Т. 477. № 6. С. 688–693.
2. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. Фрагмент химической структуры II и II-S-типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 2010. № 5. С. 525–537.
3. Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Котик О. С., Кузьмин Д. В., Машин Д. О., Бурцева И. Г. Нетрадиционные источники углеводородного сырья Арктической зоны Европейского Северо-Востока России как основа развития новых отраслей промышленности // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 3 (23). С. 71–78.
4. Бушнев Д. А. Низкомолекулярные продукты пиролиза керогена // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 2 (6). С. 53–57.
5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В., Бурцев И. Н. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры гиперуглей // Вестник ИГ Коми НЦ. 2016. № 263. С. 23–30.
6. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Рябинкин С. В., Мокеев М. В. Уголь Воркутинского района, состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 9 (273). С. 3–11.
7. Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Попова Е. И., Любов В. К. Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа // Химия твердого топлива. 2016. № 3. С. 30–39.
8. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis // Energy & Fuels, 2011. Vol. 25. P. 2565–2571.
9. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal // Fuel Processing Technology, 2004. Vol. 85. Pp. 947–967.
10. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents // Fuel, 2013. Vol. 108. P. 385–390.
11. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals of various ranks // Fuel, 2008. Vol. 87. Pp. 592–598.
12. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature // Energy & Fuels, 1996. Vol. 10. P. 1128–1132.

References

1. Burdelnaya N. S., Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kuzmin D. V., and Mokeev M. V. *Analiz i harakteristika obez-zolennyh uglei Pechorskogo ugol'nogo basseina, poluchennyh metodom ekstratsii organicheskim rastvoritelem* (Analysis and characterization of ash-free coals from the Pechora coal basin obtained by organic solvent extraction). Doklady Earth Sciences, 2017, V. 477, Part 2, pp. 1473–1477.
2. Burdelnaya N. S and Bushev D. A. *Fragment himicheskoi struktury II i II-S-tipov kerogena verhneyurskih i verhnedevoevskikh otlozhenii Vostochno-Evropeiskoi platformy* (Fragment of the Chemical Structure of Type II and II-S Kerogen in the Upper Jurassic and Upper Devonian Formations of the East European Platform). Geochemistry International, 2010, V. 48, No. 5, pp. 492–504.
3. Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kotik O. S., Kuzmin D. V., Mashin D. O., Burtsev A. I. G. *Netraditsionnye istochniki uglevodorodnogo syr'ya Arkticheskoi zony Evropeiskogo Severo-Vostoka Rossii kak osnova razvitiya novykh otraslei promyshlennosti* (Nonconventional sources of hydrocarbonic raw materials of the Arctic area of the European northeast of Russia as the basis for development of new industries). Proceedings of the Komi Science Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, 2015, No. 3 (23), pp. 71–78.
4. Bushnev D. A. *Nizkomolekulyarnye produkty piroliza kerogena* (Low molecular weight products of kerogen pyrolysis). Proceedings of the Komi Science Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, 2011, No. 2 (6), pp. 53–57.
5. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Mokeev M. V., Burtsev I. N. *Biomarkery uglei Intinskogo mestorozhdeniya, vydelenie i analiz himicheskoi struktury giperuglei* (Biomarkers of Inta coal deposit, isolation and analysis of chemical structure of hypercoals). Vestnik IG Komi SC UB RAS, November, 2016, No. 11, pp. 23–30.
6. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Ryabinkin S. V., Kuzmin D. V., Mokeev M. B. *Ugol' Vorkutinskogo raiona, sostav uglevodorodov biomarkerov, vozmozhnosti polucheniya obez-zolennogo kontsentrata* (Coal of Vorkuta region: composition of hydrocarbons of biomarkers, possibility of obtaining an ash-less concentrate), Vestnik IG Komi SC UB RAS, September, 2017, No. 9, pp. 3–11.
7. Maryandyshchev P. A., Chernov A. A., Popova E. I., Lyubov V. K. *Issledovanie protsessov termicheskogo razlozheniya i goreniya uglei, drevesnogo topliva i gidroliznogo lignina termicheskimi metodami analiza* (Thermal decomposition and combustion of coals, fuel wood, and hydrolytic lignin, as studied by thermal analysis). Solid Fuel Chemistry, 2016, V. 50, Issue 3, pp. 167–176.
8. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis. Energy & Fuels, 2011, V. 25, pp. 2565–2571.
9. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal. Fuel Processing Technology, 2004, V. 85, pp. 947–967.
10. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents, Fuel, 2013, V. 108, pp. 385–390.
11. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals of various ranks. Fuel, 2008, V. 87, pp. 592–598.
12. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D.E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature, Energy & Fuels, 1996, V. 10, pp. 1128–1132.



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549.211:550.4:549.6

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-13-19

СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПРОТОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ОЛИВИНА В АЛМАЗАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ЯКУТИИ ПО ДАННЫМ КР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Д. Бардухинов^{1,2}, З. В. Специус¹, Р. В. Монхоров^{1,2}¹ Научно-исследовательское геологическое предприятие АК «АЛРОСА» (ПАО), Мирный
*bardukhinovld@alrosa.ru*² Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

Приведены результаты оптико-спектроскопических исследований включений оливина в алмазах из кимберлитовых трубок «Заполярная», «Комсомольская-Магнитная», «Ботубинская», «Юбилейная», «Комсомольская», «Айхал» и «Мир» Якутской алмазоносной провинции с целью установления признаков их сингенетического и протогенетического образования по отношению к минералу-хозяину. Алмазы с включениями оливина были представлены кристаллами I разновидности, согласно классификации Ю. Л. Орлова. По данным рамановской спектроскопии определено остаточное давление в алмазах, а также с помощью рамановской и ИК-спектроскопии алмазов определены критерии сингенетичности оливинов.

Ключевые слова: алмазы, включения, кимберлит, оливины, рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия.

PROTOGENETIC AND SYNGENETIC INCLUSIONS OF OLIVINE IN DIAMONDS FROM KIMBERLITES OF YAKUTIA ACCORDING TO RAMAN AND IR-SPECTROSCOPY

L. D. Bardukhinov^{1,2}, Z. V. Spetsius¹, R. V. Monkhorov^{1,2}¹Scientific Investigation Geology Enterprise ALROSA OJSC, Mirny²Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude

The results of optical-spectroscopic studies of olivine inclusions in diamonds from kimberlite pipes «Zapolyarnaya», «Komsomolskaya-Magnitnaya», «Botuobinskaya», «Yubileynaya», «Komsomolskaya», «Aikhal» and «Mir» of the Yakutsk diamondiferous province are presented to establish signs of syngenetic and protogenetic growth in relation to the host mineral. Diamonds with inclusions of olivine were represented by crystals of type I according to the classification of Yu. L. Orlov. According to Raman spectroscopy data residual pressure in diamonds are determined. The criteria for the syngeneity of olivines have been determined based on Raman spectroscopy and IR spectroscopy of diamonds.

Keywords: diamonds, inclusions, kimberlites, olivines, Raman spectroscopy, IR-spectroscopy.

Введение

Несомненным является факт, что природные алмазы кристаллизовались в мантии и благодаря кимберлитовым и лампроитовым магмам были вынесены на поверхность [2, 6]. Заключение в алмазах включений во многих случаях являются ценным и практически единственным достоверным источником информации о среде и Р-Т-условиях образования алмаза в верхней мантии. Исследования, полученные в результате изучения минеральных и флюидных включений в алмазах, позволили установить парагенезис минеральных включений: ультраосновной (перидотитовый) — У(П)-тип парагенезиса включений и эклогитовый — Э-тип [6, 12] — и приблизиться к пониманию процесса природного алмазообразования.

При изучении включений в большинстве случаев до сих пор применяется деструктивный подход по отношению

к минералу-хозяину, при этом включение выводится на поверхность в результате при шлифовки или даже дробления и только потом определяется его химический состав. Ввиду экономической и геологической ценности алмаза, особенно в валовых исследованиях алмазов, разрушение минерала-хозяина нецелесообразно и не всегда представляется возможным. Одним из оптико-спектроскопических методов, который возможно применять при изучении включений в алмазах неразрушающим способом, является спектроскопия комбинационного рассеяния. Рамановская спектроскопия (КР-спектроскопия) совместно с ИК-спектроскопией, предоставляющей информацию о структурных дефектах в алмазе, позволяют установить минеральную фазу включений, оценить остаточное давление в алмазах и температурно-временные характеристики их образования без разрушения минерала-хозяина.

Одним из наиболее распространённых силикатных включений в алмазах является оливин. Известно, что большинство включений оливина в литосферных алмазах, как правило, характеризуются пониженным содержанием фаялитового минала и, соответственно, повышенной магнезиальностью [14]. В работе [13] отмечается, что для подавляющего большинства изученных оливинов-включений в алмазах магнезиальность $[100 \text{ Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})]$ определена между 91 и 94 %. Исследования оливинов из ксенолитов, и в первую очередь из кимберлитов, позволили выделить два типа: оливины I генерации (макрокристаллы) и оливины II генерации (в основном менее 0.5 мм).

Ранее были определены содержания кальция в кристаллах оливина из магматических пород основного-ультраосновного состава, образовавшихся в различных геодинамических обстановках и разделенных на 3 фациальные разности, различающиеся по глубине образования [5]. Эти данные в свете закономерностей, установленных на оливинах из экспериментальных расплавов, позволяют предполагать, что кристаллы оливина в ряде случаев потеряли первичный кальций либо имели немагматический генезис. Таким образом, только низкокальциевые оливины, представляющие включения этого минерала в алмазах из

кимберлитов, вероятно, свидетельствуют о нерасплавном генезисе кристаллов алмаза, выносимых кимберлитовыми магмами [5], и их наиболее вероятном образовании в процессе мантийного метасоматоза [2].

Основной целью выполненных исследований явилось выявление возможности диагностики сингенетического или протогенетического роста включений оливина в алмазах неразрушающими методами КР- и ИК-спектроскопии и последующего использования результатов спектроскопических исследований при проведении прогнозно-поисковых работ на алмазы.

Описание образцов и методика исследования

Образцы. Кристаллы с включениями оливинов были отобраны для исследования из геологических коллекций алмазов из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции (ЯАП): «Заполярной» (22 шт.), «Комсомольской-Магнитной» (10 шт.), «Юбилейной» (15 шт.), «Комсомольской» (6 шт.), «Ботубинской» (13 шт.), «Ай-хал» (7 шт.) и «Мир» (8 шт.) (рис. 1). Включения оливина в алмазах находились как в виде множественных скоплений, так и отдельных индивидов. Оливины представлены бес-

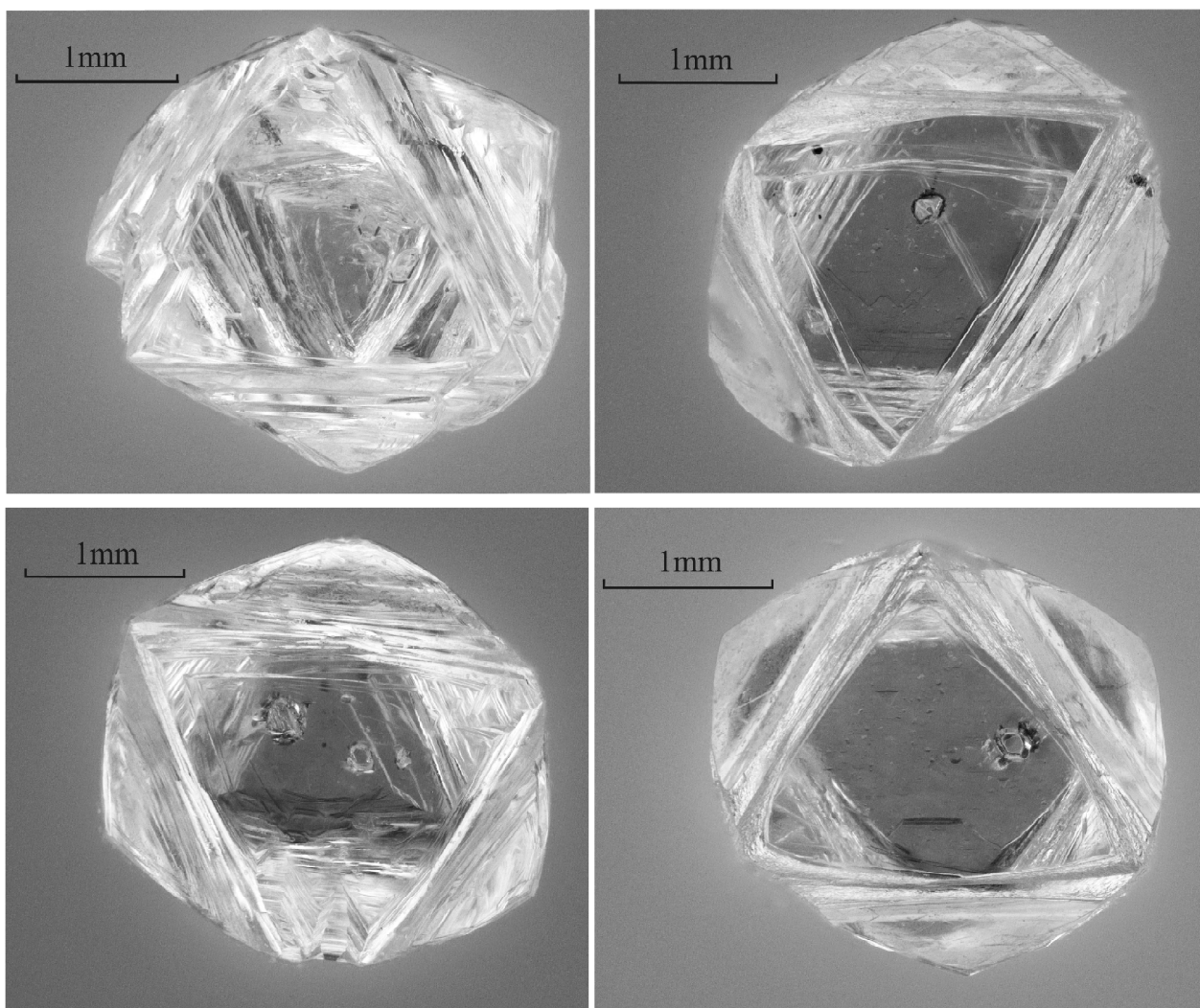


Рис. 1. Алмазы с включениями оливинов из тр. «Юбилейная»

Fig. 1. Diamonds with inclusions of olivine from «Uibileinaya» kimberlite pipes



цветными кристалликами различного размера, в основном от 10 до 500 мкм, которые находятся в периферийных зонах алмазов или в центре кристаллов. Внешний вид включений оливина весьма разнообразен. Обычно они имеют форму хорошо ограненных кристаллов с ясно различимыми гранями разного габитуса. Алмазы с включениями оливина были представлены кристаллами I разновидности, согласно классификации [4]. Более половины изученных алмазов помимо включений оливина содержали в себе хромиты. Все исследования включений проведены без разрушения алмаза-хозяина.

Рамановская спектроскопия. Съемка спектров комбинационного рассеяния включений в алмазах выполнена на рамановском микроскопе InVia с конфокальной оптикой (фирма Renishaw, Великобритания). Все спектры были сняты при комнатной температуре. Источник возбуждения — твердотельный лазер рамановского микроскопа, λ — 532 нм, мощность — 100 мВт. Использовалась отражательная голографическая дифракционная решетка 1800 лин/мм, измеряемый спектральный диапазон при возбуждающем излучении 532 нм составлял $0 \div 1800$ см⁻¹. Объектив 50× (Leica). Приёмником излучения служила Пельтье-охлаждаемая CCD-матрица 1024 × 256, размер пикселя 26 мкм. Заявленное производителем спектральное разрешение не хуже 0.5 см⁻¹ в видимом диапазоне, калибровка осуществлялась с помощью кремневого стандарта по линии 520 см⁻¹ (при использовании соответствующих комбинаций источников света, объективов и решеток), воспроизводимость не хуже 0.1 см⁻¹. В некоторых спектрах присутствуют узкие (0.05 нм) паразитные пики, обусловленные срабатыванием матричного CCD-приемника при случайном воздействии космических лучей.

ИК-спектроскопические исследования алмазов проводились на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Диапазон измерений: 400—5500 см⁻¹. Была выполнена съемка интегральных (со всего объема кристалла) спектров. Нормирование спектров осуществлялось по поглощению в двухфоновной области [1, 17]. По спектрам определялись концентрации А-, В1- дефектов алмазов [17]. Коэффициенты поглощения на частотах 1973 см⁻¹ и 2500 см⁻¹ (соответственно $\alpha_{1973} = 12.5$ см⁻¹ и $\alpha_{2500} = 4.9$ см⁻¹) были выбраны в качестве параметров внутреннего стандарта. Содержание общего азота (N_{tot}) определялось как сумма концентраций А и В1. Агрегация азота В рассчитывалась как $B = B1/N_{tot} \cdot 100$.

Результаты и обсуждение

Положение и интенсивность рамановских сдвигов в спектре характеризует кристаллическое строение и химический состав минерала. Рамановский спектр оливина имеет характерный набор из двух интенсивных линий около 825 см⁻¹(K₁) и 855 см⁻¹(K₂), которым соответствуют колебания кристаллической решетки связи Si — О (асимметричное растяжение и симметричное валентное колебание соответственно).

Положение полосы около 825 см⁻¹ (K1) в спектре включения оливина в алмазе, рассчитанное остаточное давление [16] и содержание азота [17] в алмазе приведены в таблице.

Рамановский спектр оливина зависит от химического состава [15]; соответствующее рамановское исследование на синтетических минералах группы оливина (форстерит, фаялит, кнебелит и тефроит) позволило вывести формулу для расчета магнетиальности. Известны уравне-

ния [16] для одновременного расчета магнетиальности оливинов и остаточного давления в алмазах, при этом авторы апробировали их при расчете на реальном включении оливина в алмазе из тр. «Интернациональная», получении значения магнетиальности и давления (91.6 ± 0.6) и (0.32 ± 0.05) ГПа соответственно.

Одновременный рост алмаза и его сингенетического включения происходит в некоторой постоянной среде, но после подъема алмаза на поверхность возникает разница в параметрах объемного расширения по причине декомпрессии и охлаждения, между включением и минералом-хозяином, что приводит к увеличению давления на включении со стороны алмаза. Так называемое остаточное давление можно определить по сдвигам линий в рамановских спектрах, зафиксированных для включения внутри алмаза. Наиболее интенсивные полосы валентных колебаний SiO₄-групп в спектре оливина наблюдались в виде дублета с максимумами около 825 и 857 см⁻¹, которые имеют скорость сдвига по давлению (2.81 ± 0.09) и (2.69 ± 0.12) см⁻¹/ГПа для фаялитового минала (Mg# = 0); 3.51 и 3.26 см⁻¹/ГПа для форстерита (Mg# = 100) [16].

В кимберлитовых трубках Якутии наиболее распространены включения оливина с магнетиальностью 91—94 %; для расчета остаточного давления в алмазах использована скорость сдвига 3.46 см⁻¹/ГПа для среднего значения магнетиальности 93 %. Следует отметить, что расчёты остаточного давления при магнетиальности 91 и 94 % не имеют значимых различий. Для определения остаточного давления в алмазах использовано положение полосы K₁ и ее сдвиг относительно полосы, зарегистрированной для оливина магнетиальностью 93 % и при нулевом давлении 823.4 см⁻¹ [16].

Анализ рамановских спектров включений оливина в алмазах показал, что эти полосы имели максимальные сдвиги по частоте для включения в образце из тр. «Юбилейная»: 827.8; 858.1 см⁻¹. Расчетное значение остаточного давления составило 1.27 ГПа. В результате установленное остаточное давление во включениях (см. таблицу) может быть использовано для оценки давления в момент кристаллизации алмаза при помощи геобарометра [11].

Совокупность данных по рамановской спектроскопии включений оливинов в алмазах из изученных кимберлитовых трубок позволяет провести оценку генетической природы включений. Предполагается, что рамановские спектры сингенетических и протогенетических включений оливина отличаются дополнительными полосами в спектрах (рис. 2, в), которые указывают на захват стороннего материала среды образования. Так, в протогенетических включениях оливина зафиксированы полосы в рамановском спектре около 1060 см⁻¹, возможно отвечающие за комбинационное рассеяние аморфного углерода [10].

В работе [3] показаны результаты исследования, позволяющие с некоторой точностью ответить на вопрос о совместном образовании алмаза и оливина. На этих сведениях и полученных результатах разработан метод по выявлению закономерностей взаимной ориентировки алмаза и включения на восьми кристаллах оливина в четырех алмазах из кимберлитовой трубки «Юбилейная» методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD).

Рамановская спектроскопия наряду с методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) позволяет изучать ориентацию кристаллов оливина [9]. В наших исследованиях эпитаксиальное соотношение между вклю-

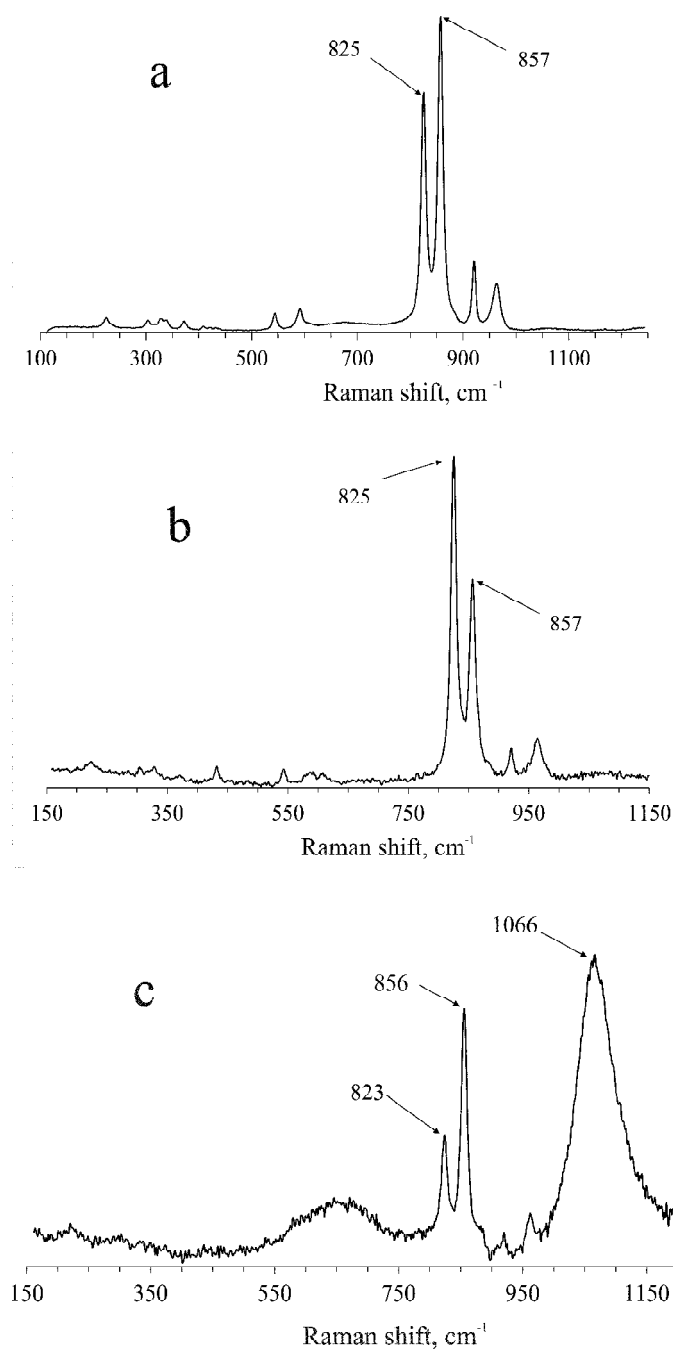


Рис. 2. КР-спектры оливина в алмазах из кимберлитовой трубки «Ботуобинская»: а — нормальный спектр оливина; б, с — спектры оливинов с признаками протогенетического образования

Fig. 2. Raman spectra of olivine in diamonds from «Botuobinskaya» kimberlite pipe: а — the normal spectrum of olivine; б, с — spectra of olivines with signs of protogenetic formation

чением и вмещающим его алмазом определено по характеристикам рамановского спектра оливинов.

Предполагается, что при взаимной ориентировке кристаллов «узника» и «хозяина» наблюдается спектр, изображенный на рисунке 2, а. Предположено, что рамановские спектры оливина (рис. 2, б), полученные при аналогичной ориентировке алмаза под объективом микроско-

па, могут отвечать за их эпитаксиальный рост, соответственно, могут являться протогенетическими включениями, образовавшимися раньше алмазов. Спектры КР оливина, отснятые с разных граней, имеют различный набор относительной интенсивности основных полос, в частности около 825 и 857 см⁻¹.

Предполагаемая ориентировка кристалла оливина внутри алмаза проявляется в спектре КР в зависимости от измеряемой грани оливина, а так как все алмазы (в большей части октаэдрического габитуса) при измерении ориентировались относительно их граней (111), то появление высокоинтенсивной полосы около 825 см⁻¹ может говорить о попадании плоскости поляризации лазера микроскопа на грань оливина, разориентированную относительно грани алмаза.

В целом эпитаксиальное соотношение алмаза и оливина, как и его определение, предложенное по характеристике спектров КР, не могут являться основными критериями при определении сингенетического происхождения оливина, но могут быть использованы в исследованиях с сохранением целостности алмаза.

В то же время установлено, что алмазы с протогенетическими включениями (по данным КР-спектроскопии) довольно часто имеют повышенные содержания азота (более 400 at.ppm.), характерные для алмазов эклогитового генезиса [7], в то время как для сингенетических оливинов (по данным КР-спектроскопии) типичны низкие содержания азота.

Критерием сингенетичности включений оливинов в алмазах можно считать эпитаксиальное соотношение между включением и вмещающим его алмазом, которое можно с некоторой точностью определить по характеру спектров КР.

Для алмазов с включениями оливинов из ряда трубок были получены спектры ИК-поглощения. По данным ИК-спектроскопии, алмазы с включениями оливинов имеют широкие вариации как по содержанию общего азота, так и по его агрегации (рис. 3, а). Содержание общего азота в алмазах варьирует от 0 до 800 at. ppm, причем у большей части кристаллов с включениями оливинов отмечены пониженные (менее 400 at. ppm) концентрации структурного азота. Агрегация азота у исследуемых кристаллов имеет значения в основном более 20 и менее 60 %. Алмазы из трубки «Ботуобинская» с включениями оливина имеют два тренда по содержанию общего азота: от 0 до 100 at.ppm и от 300 до 1200 at.ppm (рис. 2, б), такое же двойное распределение имеют кристаллы из трубки «Заполярная», что может указывать на существование нескольких генераций алмазов [8].

Данные по кристаллам с включениями оливина, имеющими признаки сингенетичного роста, были выделены из общей базы по коллекции исследуемых алмазов (рис. 3,б), при этом для кристаллов с сингенетическими включениями получены зависимости соотношений концентрации и процентного содержания азота В-формы в алмазах. Вычисленные уравнения зависимости N_{tot} В (%) для кристаллов с сингенетическими включениями оливина позволят в дальнейшем, после набиротки достаточного количества определений, использовать их как один из признаков, идентифицирующих единичные находки алмазов с включением оливина на предмет принадлежности их к известному коренному источнику.

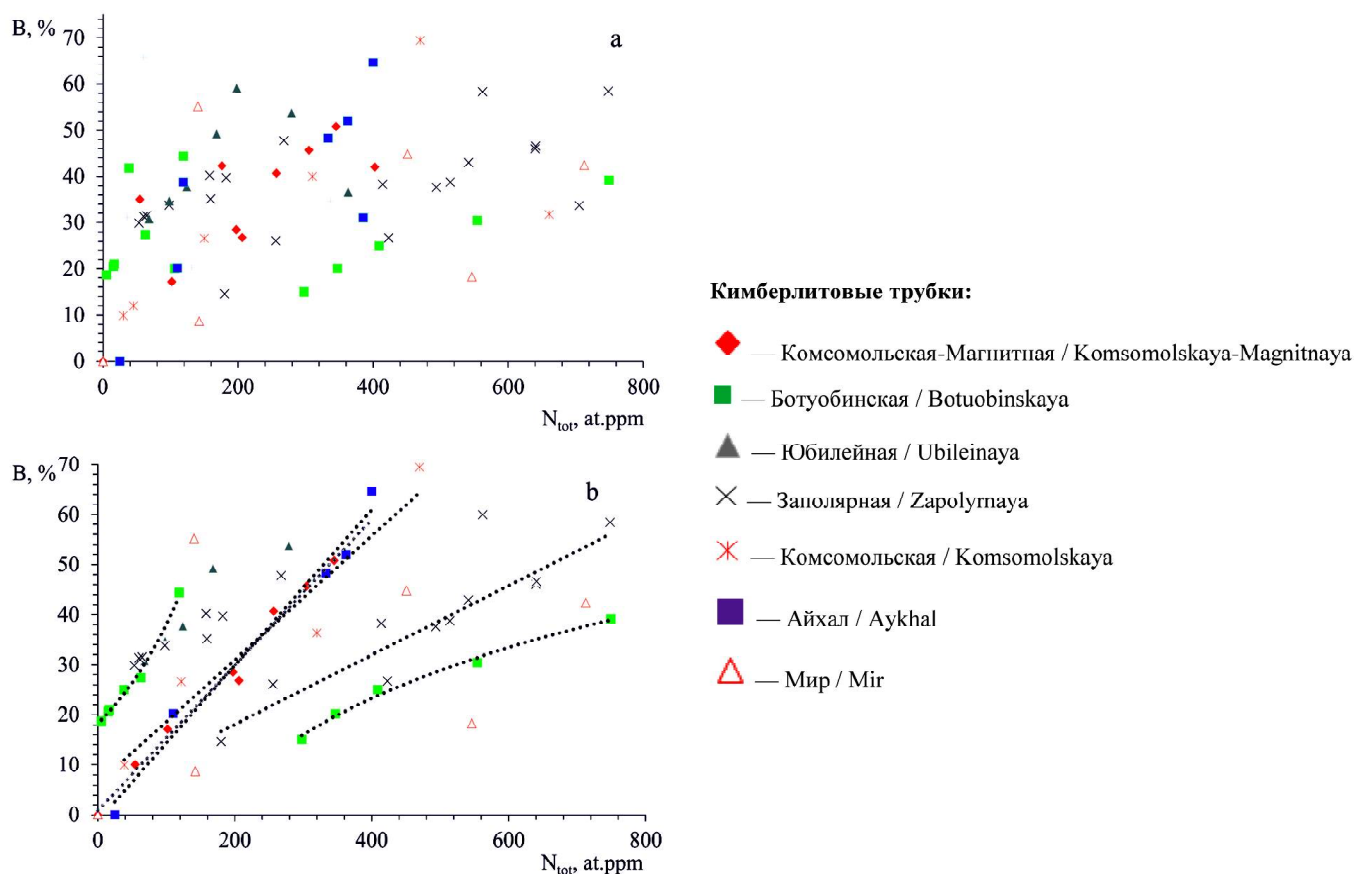


Рис. 3. Суммарная концентрация азота (N_{tot} , at. ppm) и ее агрегация (B, %) в алмазах с включениями оливина из кимберлитовых трубок: а — все изученные алмазы с включениями оливина; б — алмазы только с сингенетическими включениями оливина

Fig. 3. The total concentration of nitrogen (N_{tot} , at. ppm) and its aggregation (B, %) in the diamonds with inclusions of olivine from kimberlite pipes: а — all studied diamonds with inclusions of olivine; б — only diamonds with syngenetic inclusions of olivine

Закключение

Таким образом, в соответствии с результатами проведенной работы, можно утверждать о возможности присутствия как сингенетических, так и протогенетических включений оливина в алмазах из кимберлитов Якутии, что может быть диагностировано комплексом методов рамановской и ИК-спектроскопии алмазов. Различные значения остаточного давления в алмазах с включениями оливина в каждом конкретном месторождении также указывают на различные условия формирования; в большинстве случаев установлено, что повышенное остаточное давление наблюдается в алмазах с высоким содержанием примеси азота. В качестве критерия сингенетического роста можно рассматривать эпитаксиальное соотношение между включением и вмещающим его алмазом.

Алмазы с включениями оливинов имеют широкие значения концентрации азота (0–800 at.ppm) и его агрегации (0–70 %), при этом обнаруживаются характерные зависимости в соотношении N_{tot} –B % для каждого конкретного месторождения. Предлагается, что последнее обстоятельство может быть использовано при проведении прогнозно-поисковых работ на алмазы.

Литература

1. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А., Налётов А. М., Непица В. И. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 222 с.
2. Костровицкий С. И., Спеццус З. В., Яковлев Д. А., Фон-дер-Флаасс Г. С., Суворова Л. Ф., Богуш И. Н. Атлас корен-

ных месторождений алмазов Якутской кимберлитовой провинции. Мирный: Типография ООО «МГТ», 2015. 480 с.

3. Нойзер Р. Д., Шергл Г. П., Логвинова А. М., Соболев Н. В. Исследование включений оливина в сибирских алмазах методом дифракции обратнорассеянных электронов: признаки сингенетического роста? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 416–425.

4. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 264 с.

5. Пономарев Г. П. Содержания кальция в кристаллах природного оливина как показатель их генезиса // Литосфера. 2014. № 5. С. 57–70.

6. Соболев В. С., Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // Доклады РАН. 1972. Т. 207. № 1. С. 164–167.

7. Спеццус З. В., Богуш И. Н., Ковальчук О. Е. // ИК-картирование алмазных пластин из ксенолитов эклогитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия): генетические следствия // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 442–454.

8. Bulanova G. P. The formation of diamond // J. Geochem. Explor. 1995. V. 53. P. 1–23.

9. Chopelas A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite // American Mineralogist. 1991. V. 76. No. 7–8. P. 1101–1109.

10. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362. P. 2477–2512.



Результаты определения остаточного давления и содержания азота в алмазах

The results residual pressure and nitrogen content in diamonds

Образец Sample	K1, см ⁻¹	Сдвиг КР Raman shift, см ⁻¹	∂P, GPa	N _{tot} , ppm	B, %	Образец Sample	K1, см ⁻¹	Сдвиг КР Raman shift, см ⁻¹	∂P, GPa	N _{tot} , ppm	B, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a-2	823.86	0.46	0.13	362.3	49.6	k-12	824.67	1.27	0.37	45.1	12.2
a-4	824.42	1.02	0.29	400.5	64.6	k-43	826.12	2.72	0.79	660.7	31.8
a-6	823.59	0.19	0.05	333.3	48.3	k-44	823.68	0.28	0.08	150.7	26.6
a-7	826.12	2.72	0.79	24.8	0.0	k-60	826.33	2.93	0.85	469.7	69.4
a-15	826.06	2.66	0.77	118.8	38.8	k-68	826.46	3.06	0.88	30.5	9.9
a-19	826.24	2.84	0.82	385.4	31.0	k-100	824.17	0.77	0.22	310.9	40.3
a-21	825.68	2.28	0.66	110.6	20.2	z-76	825.30	1.90	0.55	514.3	38.8
km-48	824.51	1.11	0.32	256.8	40.7	z-86	824.82	1.42	0.41	414.1	38.3
km-50	825.53	2.13	0.62	305.1	45.7	z-177	823.59	0.19	0.05	640.8	46.6
km-74	825.38	1.98	0.57	197.3	28.5	z-219	823.65	0.25	0.07	562.1	58.3
km-235	824.30	0.90	0.26	206.1	26.8	z-237	826.33	2.93	0.85	748.4	58.4
km-169	824.82	1.42	0.41	402.4	42.0	z-246	824.30	0.90	0.26	40.4	21.2
km-423	825.22	1.82	0.53	176.0	42.2	z-256	826.36	2.96	0.86	705.3	33.7
km-573	825.56	2.16	0.62	0.0	0.0	z-275	824.02	0.62	0.18	640.3	46.2
km-588	825.10	1.70	0.49	345.1	50.8	z-305	823.62	0.22	0.06	182.3	39.7
km-651	824.26	0.86	0.25	101.8	17.2	z-343	824.14	0.74	0.21	267.7	47.8
km-691	824.11	0.71	0.21	54.4	10.1	z-364	823.74	0.34	0.10	67.7	22.5
m-1	826.33	2.93	0.85	599.0	100.0	z-372	826.06	2.66	0.77	159.2	35.1
m-6	823.92	0.52	0.15	450.8	44.8	z-432	825.62	2.22	0.64	53.2	29.9
m-18	825.50	2.10	0.61	546.2	18.3	z-435	826.30	2.90	0.84	422.9	26.7
m-21	824.08	0.68	0.20	712.7	42.4	z-442	824.14	0.74	0.21	541.4	42.9
m-23	825.93	2.53	0.73	142.2	8.7	z-469	824.23	0.83	0.24	97.7	33.8
m-25	824.14	0.74	0.21	140.5	55.2	z-476	824.17	0.77	0.22	255.8	26.1
m-26	823.74	0.34	0.10	0.0	0.0	z-515	825.93	2.53	0.73	493.5	37.7
m-33	825.07	1.67	0.48	515.1	100.0	z-530	823.96	0.56	0.16	59.8	31.3
u-1	825.72	2.32	0.67	279.2	53.1	z-593	826.27	2.87	0.83	180.2	14.6
u-3	826.09	2.69	0.78	65.9	30.9	z-598	826.30	2.90	0.84	157.9	40.2
u-5	823.89	0.49	0.14	135.5	40.3	z-642	823.83	0.43	0.12	64.5	31.5
u-16	825.20	1.80	0.52	578.8	20.6	b_6	825.90	2.50	0.72	118.8	44.3
u-18	824.97	1.57	0.45	0.0	0.0	b_106	823.50	0.10	0.03	1153.5	36.4
u-24	823.71	0.31	0.09	199.5	59.6	b_107	825.00	1.60	0.46	297.8	15.0
u-28	823.59	0.19	0.05	363.3	36.3	b_154	826.40	3.00	0.87	749.5	39.1
u-32	823.96	0.56	0.16	0.0	0.0	b_283	824.90	1.50	0.43	5.1	18.6
u-33	826.39	2.99	0.87	0.0	0.0	b_420	824.00	0.60	0.17	106.0	20.1
u-34	827.8	4.4	1.27	98.2	34.9	b_519	824.70	1.30	0.38	347.1	20.1
u-37	825.38	1.98	0.57	173.2	49.5	b_768	825.90	2.50	0.72	554.2	30.4
u-39	826.09	2.69	0.78	44.6	26.4	b_671	826.30	2.90	0.84	408.9	25.0
u-40	823.92	0.52	0.15	0.0	0.0	b_699	823.90	0.50	0.14	15.4	20.5
u-42	826.21	2.81	0.81	123.7	37.0	b_795	824.20	0.80	0.23	38.3	41.8
u-44	823.46	0.06	0.02	133.0	50.9	b_829	824.50	1.10	0.32	62.6	27.4
-	-	-	-	-	-	b_957	823.70	0.30	0.09	16.6	21.0

Примечание. Условные обозначения включений оливинов из алмазов разных кимберлитовых трубок: а — тр. «Айхал», km — тр. «Комсомольская-Магнитная», u — тр. «Юбилейная», k — тр. «Комсомольская», z — тр. «Заполяная», b — тр. «Ботубинская», m — тр. «Мир»; N_{tot} — содержание общего азота; B — агрегация азота; K1 — положение пика около 825 см⁻¹; ∂K1/∂P (скорость сдвига рамановской линии) = 3.46 см⁻¹/GPa (при Mg# = 93%); сдвиг КР рассчитан относительно 823.4 см⁻¹.

Note. The legend of olivines from inclusions in diamonds from different kimberlite pipes: a — «Aykhall», km — «Komsomolskaya-Magnitnaya», u — «Uibileinaya», k — «Komsomolskaya», z — «Zapolyrnaya», b — «Botuobinskaya», m — «Mir»; N_{tot} — total nitrogen content; B — nitrogen aggregation; K1 — peak position around 825 cm⁻¹; ∂K1/∂P (the speed of the shift of Raman lines) = 3.46 cm⁻¹/GPa (at Mg# = 93 %); the Raman Shift is calculated relative to 823.4 cm⁻¹.



11. Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. Raman barometry of diamond formation // *Earth and Planetary Science Letters*. 1999. V. 173. P. 351–360.

12. Meyer H. O., Boyd F. R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geo Cosm. Acta*. 1972. V. 36. P. 1255–1274.

13. Sobolev N., Logvinova A., Zedgenizov D., Pokhilenko N., Malygina E., Kuzmin D., Sobolev A. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 701–713.

14. Sobolev N. V., Logvinova A. M., Zedgenizov D. A., Pokhilenko N. P., Kuzmin D. V., Sobolev A. V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high precision approach to minor elements // *Europ. J. Miner.* 2008. V. 20 (3). P. 305–315.

15. Takashi Mouriand, Masaki Enami. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2008. V. 103. P. 100–104.

16. Yasuzuka T., Isibashi H., Simultaneous determination of Mg# and residual pressure in olivine using micro-Raman spectroscopy // *Journal of Mineralogist and Petrological Sciences*. 2009. V. 104. P. 395–400.

17. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: A data handbook. Berlin: Springer Heidelberg, 2001. P. 502.

References

1. Boki G. B., Bezrukov G. N., Klyuev Yu. A., Naletov A. M., Nepsha V. I. *Prirodnye i sinteticheskie almazы* (Natural and synthetic diamonds). Moscow: Nauka, 1986, 222 p.

2. Kostrovitskiy S. I., Spetsius Z. V., Yakovlev D. A., Von der Flaass G. S., Suvorova L. F., Bogush I. N. *Atlas korennykh mestorozhdeniy almazov Yakutskoy kimberlitovoy provincii* (Atlas of primary diamond deposits of the Yakutian kimberlite province). Mirny: MGT, 2015, 480 p.

3. Nojzer R. D., SHertl G. P., Logvinova A. M., Sobolev N. V. *Issledovanie vklyuchenij olivina v sibirskikh almazah metodom difrakcii obratno rasseyannykh ehlektronov: priznaki singeneticheskogo rosta?* (In the study of olivine inclusions in Siberian diamonds by the method of diffraction of back-scattered electrons are evidence for syngenetic growth?). *Geologiya i geofizika*, 2015, V. 56, No. 1–2, pp. 416–425.

4. Orlov Y. L. *Mineralogiya almaza* (Mineralogy of diamond). Moscow: Nauka, 1984, 264 p.

5. Ponomarev G. P. *Soderzhaniya kalciya v kristallakh prirodnogo olivina kak pokazatel' ih genezisa* (Calcium Content in

natural olivine crystals as an indicator of their Genesis). *Lithosphere*, 2014, No. 5, pp. 57–70.

6. Sobolev V. S., Sobolev N. V., Lavrent'ev Yu. G. *Vklyucheniya v almaze iz amazonosnogo ehklogita* (Inclusions in diamond from diamond eclogite). *Doklady Earth Sciences*, 1972, V. 207, No. 1, pp. 164–167.

7. Specius Z. V., Bogush I. N., Kovalchuk O. E. *IK-kartirovanie almaznykh plastin iz ksenolitov ehklogitov i peridotitov trubki Nyurbinskaya (Yakutiya): geneticheskie sledstviya* (IR-mapping of diamond plates from xenoliths of eclogites and peridotites of the Nyurbinskaya tube (Yakutia): genetic consequences). *Geologiya i geofizika*, 2015, V. 56, No. 1–2, pp. 442–454.

8. Bulanov G. P. The formation of diamond. *J. Geochem. Explor.* 1995, v. 53, pp. 1–23.

9. Chopelas A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *American Mineralogist*. 1991, v. 76, No. 7–8, pp. 1101–1109.

10. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nano-diamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) 362, pp. 2477–2512.

11. Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. Raman barometry of diamond formation. *Earth and Planetary Science Letters*. 1999, V.173, p. 351–360.

12. Meyer H. O., Boyd F. R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds. *Geo Cosm. Acta*. 1972, V. 36, p. 1255–1274.

13. Sobolev N., Logvinova A., Zedgenizov D., Pokhilenko N., Malygina E., Kuzmin D., Sobolev A. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia. *Lithos*. 2009, V. 112, pp. 701–713.

14. Sobolev N. V., Logvinova A. M., Zedgenizov D. A., Pokhilenko N. P., Kuzmin D. V., Sobolev A. V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high precision approach to minor elements. *Europ. J. Miner.* 2008, V. 20 (3), pp. 305–315.

15. Takashi Mouriand, Masaki Enami. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2008, V. 103, pp. 100–104.

16. Yasuzuka T., Isibashi H., Simultaneous determination of Mg# and residual pressure in olivine using micro-Raman spectroscopy. *Journal of Mineralogist and Petrological Sciences*. 2009, V. 104, pp. 395–400.

17. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: A data handbook. Berlin: Springer Heidelberg, 2001, pp. 502.



ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ЯРОТАШОРСКОЙ ЗОЛОТОРОССЫПНОЙ ПЛОЩАДИ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Н. В. Сокерина¹, Т. П. Майорова², С. Н. Шанина¹, С. И. Исаенко¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, sokerina@geo.komisc.ru

²СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, mayorova@geo.komisc.ru

Методами гомогенизации, криометрии, газовой хроматографии, рамановской спектроскопии проведено изучение флюидных включений в кварце согласных и секущих жил Яроташорской золотороссыпной площади, сложенной докембрийскими глубокометаморфизованными породами. На основании полученных данных выделено два этапа, включающих три стадии кварцеобразования. С первым этапом связано образование мелкозернистого кварца согласных жил, которое происходило при температурах 255—380 °С. В составе минералообразующих растворов присутствуют хлориды натрия и магния, солёность растворов — до 14 мас. % NaCl экв. В газовой фазе доминирующую роль в одних случаях играет азот, в других — углекислый газ. Второй этап подразделяется на две стадии, первая из которых приурочена к началу образования крупнозернистого кварца секущих жил. Кристаллизация кварца происходила при температурах 310—385 °С. В составе минералообразующих растворов присутствуют хлориды натрия и магния с примесями других солей, солёность растворов — до 12.5 мас. % NaCl экв. Среди газов преобладают углекислый газ и азот. Вторая стадия связана с завершением формирования крупнозернистого кварца секущих жил, которое происходило при более низких температурах (200—225 °С). Минералообразующие растворы были обогащены углекислым газом. На основании полученных данных завершающую стадию образования кварца секущих жил можно рассматривать как потенциально продуктивную на золото.

Ключевые слова: флюидные включения, жильный кварц, золотороссыпной район, Приполярный Урал.

FLUID MODE OF QUARTZ VEIN FORMATION OF YAROTASHOR GOLD PLACER (SUBPOLAR URALS)

N. V. Sokerina¹, T. P. Mayorova², S. N. Shanina¹, S. I. Isaenko¹

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin, Syktyvkar

By the methods of homogenization, cryometry, gas chromatography and Raman spectroscopy we have studied fluid inclusions in quartz of conformable and intersecting veins of Yarotashor gold placer composed of Precambrian highly metamorphosed rocks. Based on the obtained data, three main stages of quartz formation were identified. The first stage was related to the formation of fine-crystalline quartz of conformable veins, which had occurred at temperatures of 255—380 °C. The ore-forming solutions contained sodium and magnesium chlorides, the salinity of the solutions was up to 14 wt. % NaCl eq. In the gas phase, the dominant role was often played by nitrogen or carbon dioxide. The second stage was confined to the beginning of the formation of coarse-crystalline quartz of intersecting veins, also developed in conformable veins. Crystallization of quartz occurred at temperatures of 310—385 °C. The ore-forming solutions contained sodium and magnesium chlorides with impurities of other salts, the salinity of the solutions was up to 12.5 wt. % NaCl eq; carbon dioxide and nitrogen predominated in the gas phase. The second stage was associated with the transformation of coarse-crystalline grained quartz of intersecting veins, which had occurred at lower temperatures (200—225 °C). The mineral-forming solutions were enriched with carbon dioxide. On the basis of the obtained data, the final stage of formation of quartz of intersecting veins can be considered as potentially gold productive.

Keywords: fluid inclusions, vein quartz, gold placer, Subpolar Urals.

В настоящее время одним из самых востребованных методов реконструкции флюидного режима гидротермального рудообразования является метод изучения флюидных включений в кварце, которому посвящены многочисленные публикации. Приполярный Урал является одним из крупнейших кварцево-жильных регионов, в котором известны несколько месторождений кварца и горного хрусталя [5], а также месторождения и проявления золота, связанные с кварцевыми жилами (золото-кварцевый и золото-сульфидно-кварцевый типы). На основе термобарогеохимических методов в рудно-россыпных и россыпных райо-

нах Ляпинского антиклинория на Приполярном Урале проводятся планомерные исследования условий образования кварца золоторудных проявлений [11, 12] и других типов кварцевых жил в связи с решением общих проблем кварце- и рудообразования. В частности, в россыпях Яроташорской площади часто встречается неокатанное золото в сростках с кварцем и рудными минералами, т. е. это россыпи ближнего сноса, однако его коренные источники до сих пор не обнаружены. Весьма вероятно, что с кварцевыми жилами в плотике россыпей может быть связано коренное золото. Целью данной работы является реконструкция фи-



зико-химических условий формирования кварцевых жил Яроташорской россыпной площади.

Яроташорскую площадь Ляпинского золотороссыпного района, расположенного на восточном склоне Хобеизской антиклинали, слагают докембрийские глубоко-метаморфизованные породы няртинского комплекса, представленные гранатосодержащими биотитовыми и двуслюдяными гнейсами, амфиболитами, кристаллическими и хлорит-серицитовыми сланцами [9] (рис. 1). Породы осложнены мелкой изоклинальной складчатостью, плейчатостью, для них характерно наличие кливажа, зон тектонического расланцевания и разрывных нарушений. В пределах площади широко развиты как согласные, так и секущие кварцевые жилы, в которых встречается сульфидная минерализация (пирит, реже другие сульфиды). При промышленной отработке россыпей Яроташорской площади, в долинах ручьев Жильный, Надежд, Нинин и других вскрыты плотники россыпей, представленные метаморфизованными и дислоцированными породами с многочисленными кварцевыми жилами.

В жилах, согласных сланцеватости и складчатости кристаллических сланцев, кварц молочно-белый или серовато-белый с отдельными зернами прозрачного или дымчатого кварца, мелко- и среднезернистый, реже с участками крупнозернистого прозрачного или дымчатого кварца, находится на контакте с вмещающей породой. Часто встречаются каверны, выполненные гидроксидами железа, изредка пирит. В секущих жилах кварц молочно-белый, средне- и крупнозернистый, с участками (или зернами) крупно-гигантозернистого* прозрачного или дымчатого кварца. Иногда в этих жилах встречаются гнезда с друзами кристаллов горного хрусталя. Часто присутствуют каверны, заполненные гидроксидами железа. Около-жилльные изменения представлены хлоритизацией, серицитизацией, окварцеванием и карбонатизацией [5]. Нами изучены первичные и первично-вторичные флюидные включения в мелкозернистом кварце согласных и крупнозернистом кварце секущих жил.

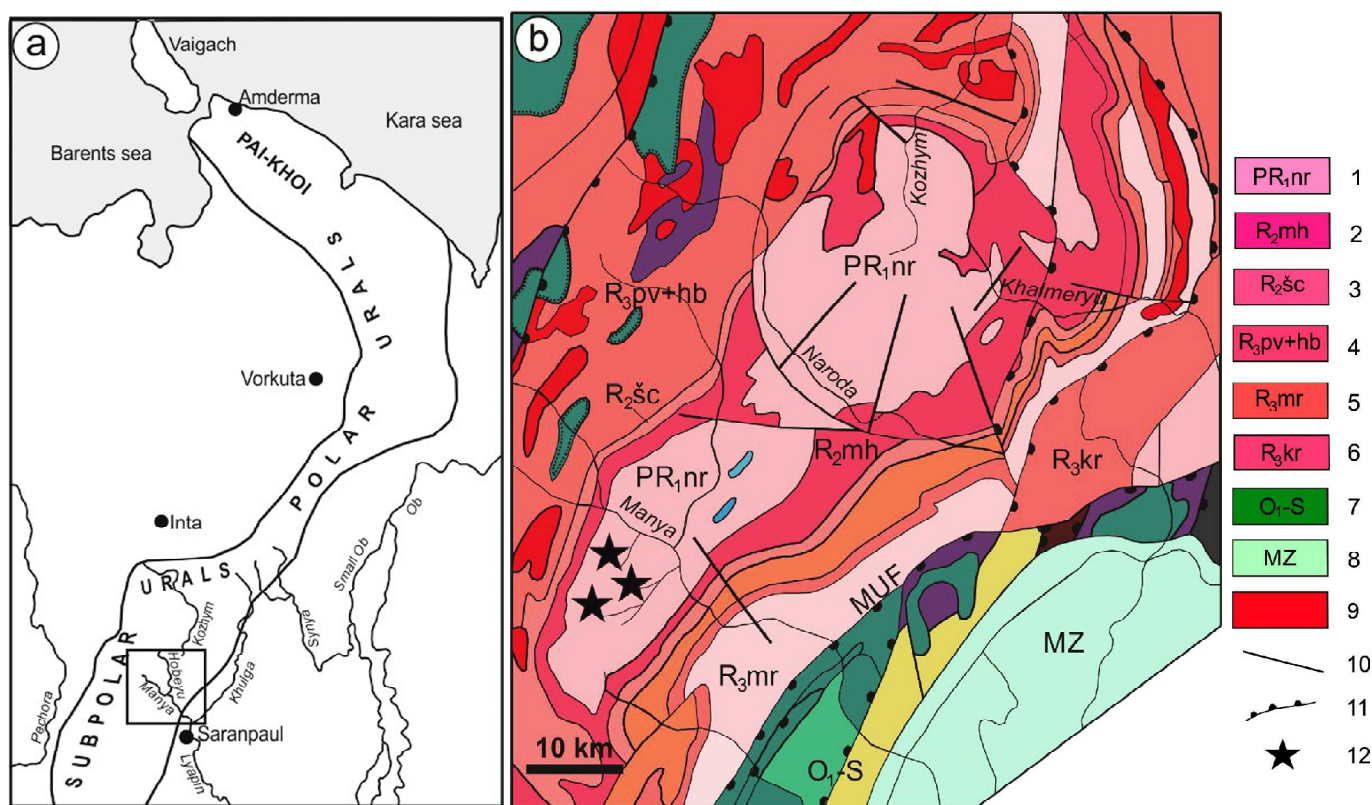


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Ляпинского мегаантиклинория [4]: а — площадь исследований (показана прямоугольником); б — стратиграфические подразделения района: 1 — нижний протерозой, няртинский комплекс (PR_{1nr}); свиты — средний рифей: 2 — маньхобейская (R_{2mh}), 3 — шокуринская (R_{2sc}); верхний рифей: 4 — пуйвинская и хобеинская объединенные (R_{3pv+hb}), 5 — мороинская (R_{3mr}), 6 — кегершорская (R_{3kr}); 7 — нижний палеозой (O_1-S); 8 — мезозой (MZ); 9 — гранитоиды; 10 — разрывные нарушения; 11 — надвиг, MUF — Главный Уральский разлом; 12 — россыпи золота. Объяснения в тексте

Fig. 1. Geological sketch map of the Lyapin megaanticlinorium (redrawn and modified after [4]). a — rectangle is the study area; b — stratigraphic units: 1 — Lower Proterozoic, Nyartin complex (PR_{1nr}); suites — Middle Riphean: 2 — Manhobeyu (R_{2mh}), 3 — Shchekurya (R_{2sc}); Upper Riphean: 4 — Puiva + Khobeya consolidated (R_{3pv+hb}), 5 — Moroya (R_{3mr}), 6 — Kegershor (R_{3kr}); Lower Paleozoic (O_1-S); 8 — Mesozoic (MZ); 9 — granitoids; 10 — faults; 11 — thrust; MUF — Main Uralian fault; 12 — placer gold. Explanations in the text

*Более распространенным и орфографически верным является написание «крупно- и гигантозернистый», но по настоянию автора оставлен такой вариант

Методы исследования

Изучение флюидных включений в кварце проводилось в полированных пластинах методами гомогенизации и криометрии с использованием термокриостатика THMSG600 фирмы Linkam. Соленость растворов во включениях измерялась по температуре плавления льда [13]. Солевой состав включений определялся по температуре эвтектики водно-солевой системы [2]. Присутствие растворенных газов значительно снижает влияние давления на температуру гомогенизации и позволяет считать ее близкой к температуре минералообразования [14].

Газовый состав индивидуальных включений изучался в полированных пластинах на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для регистрации спектров применялась решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия — 300 и 500 мкм, щель — 100 мкм, мощность возбуждающего излучения He-Ne-лазера (длина волны 632.8 нм) — 20 мВт, Ar⁺ лазера — 120 мВт (514.5 нм).

Валовый состав газов включений был проанализирован на газовом хроматографе «Хром-5» с приставкой для термического вскрытия включений. Для анализа использовались навески кварца массой 0.5 г, фракции 0.25—0.5 мм. Декрепитация включений производилась при температуре 500 °С. Пиролиз образцов проводился в реакторе в атмосфере гелия. Чувствительность метода по основ-

ным компонентам составила (мкл): $2 \cdot 10^{-2}$ для N₂ и CO; $3 \cdot 10^{-2}$ — CH₄ и CO₂; $3 \cdot 10^{-3}$ — H₂O [5].

Все анализы были выполнены на оборудовании Института геологии Коми НЦ УрО РАН в ЦКП «Геонаука».

Результаты исследования

Для определения условий образования кварца изучены первичные и первично-вторичные двухфазные (Ж + Г), реже трехфазные (Ж + Ж_{CO2} + Г) флюидные включения (рис. 2) в мелкозернистом кварце согласных и в крупнозернистом кварце секущих жил.

В крупнозернистом кварце наблюдается много флюидных включений. Первичные включения располагаются поодиночке или мелкими группами и встречаются крайне редко. Включения двухфазные, газовый пузырек занимает 30—40 об. %. Форма разнообразная, часто с элементами огранки. Температура гомогенизации изменяется в интервале 310—385 °С (6 замеров). Температура эвтектики водно-солевого раствора изменяется в интервале –37 ... –27 °С (4 замера). Это, вероятно, свидетельствует о том, что в составе включений преобладают хлориды магния и натрия. Соленость включений 8—12.5 мас. % NaCl экв.

Первично-вторичные включения располагаются обычно в трещинах, не выходящих за пределы зерна, иногда небольшими группами. Включения имеют разнообразную форму, размер не превышает 70 мкм. По составу первично-вторичные включения разделяются на два типа.

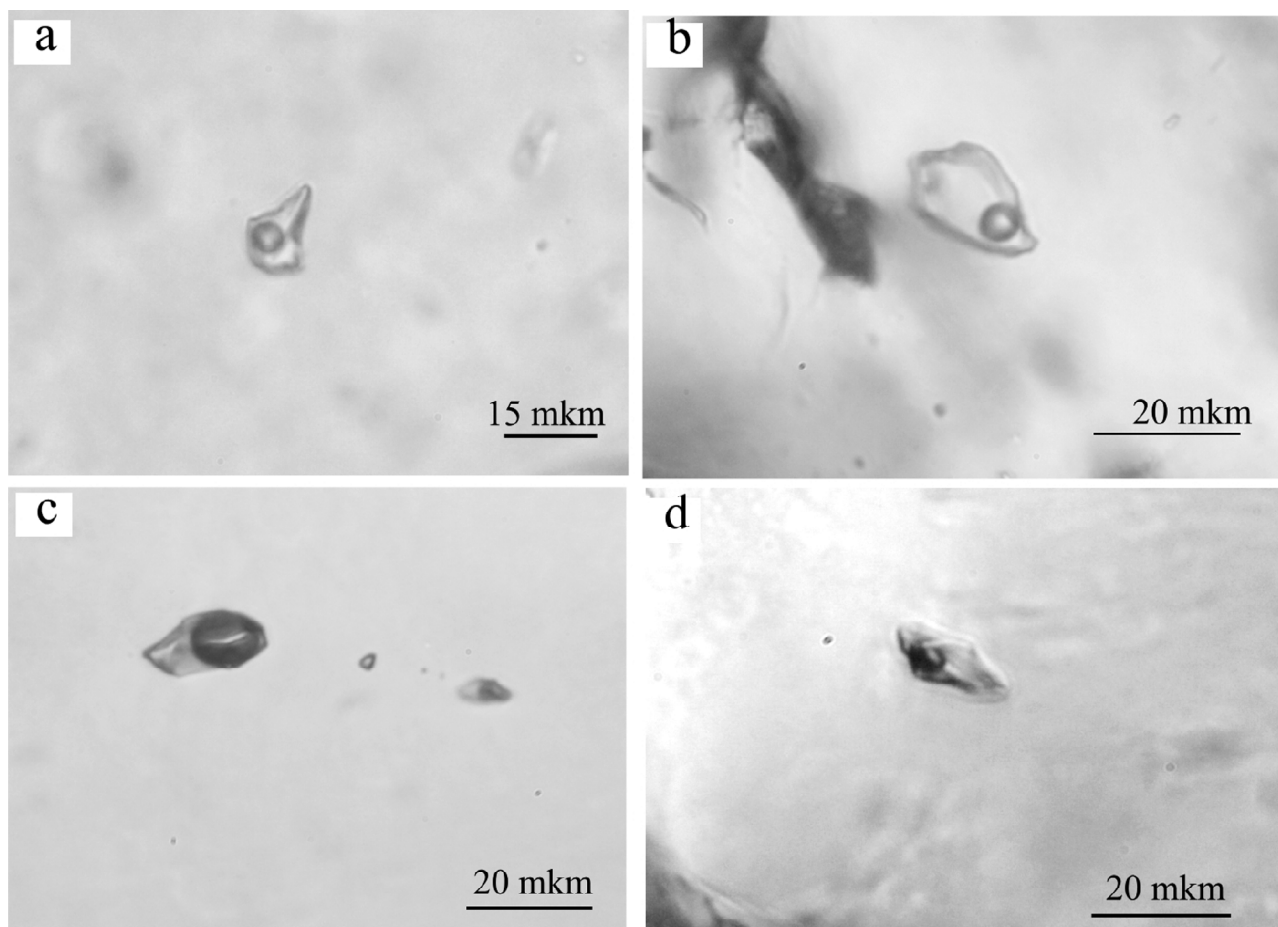


Рис. 2. Типичные флюидные включения: а — первичное включение в крупнозернистом кварце 2-го типа; б, с — первично-вторичные включения в крупнозернистом кварце 2-го типа; д — первичное включение в мелкозернистом кварце

Fig. 2. Typical fluid inclusions: а — primary inclusion in coarse-crystalline quartz; б, с — primary-secondary inclusions in coarse-grained quartz; д — primary inclusions in fine crystalline quartz



Включения 1-го типа при комнатной температуре содержат фазу жидкой углекислоты. Объем газовой фазы в вакуолях варьирует в широких пределах (10–70 об. %), что свидетельствует о гетерогенном состоянии захваченного во включения флюида. Температура плавления CO_2 изменяется от -57 до -61.2°C (21 замер) и указывает на присутствие существенного количества примесей метана и азота [13]. Гомогенизация углекислоты происходит в жидкую фазу при температурах от $+5$ до $+24^\circ\text{C}$ (8 замеров). Полная гомогенизация включений наблюдается в интервале $200\text{--}225^\circ\text{C}$ (3 замера), также в жидкую фазу. Распространены аномальные включения (гетерогенного захвата) с температурой гомогенизации $240\text{--}325^\circ\text{C}$ (9 замеров). Гомогенизация углекислоты в этих включениях происходит в интервале от -4.2 до $+28^\circ\text{C}$ (13 замеров). Гомогенизация углекислоты и полная гомогенизация в таких включениях происходит как в жидкую, так и в газовую фазу. Температура эвтектики водно-солевого раствора изменяется в интервале $-37 \dots -27^\circ\text{C}$, что свидетельствует о преобладании в составе солей хлоридов магния и натрия. Соленость не определена вследствие образования газогидрата, плавление которого происходит при температурах до $+10^\circ\text{C}$.

В первично-вторичных включениях 2-го типа углекислота не фиксируется. Объем газового пузырька составляет 5–15 об. %. Температура гомогенизации изменяется в интервале $190\text{--}260^\circ\text{C}$ (13 замеров). Температура эвтектики водно-солевого раствора, как и в предыдущем случае, $-37 \dots -27^\circ\text{C}$ (13 замеров), соленость 8–11 мас. % NaCl экв. (9 замеров).

В мелкозернистом кварце включения встречаются редко. Первичные включения располагаются обособленно. Объем газового пузырька составляет 30–40 об. %. Включения имеют разнообразную форму и гомогенизируются в жидкую фазу в интервале $255\text{--}380^\circ\text{C}$. Температура эвтектики (-32 , -27 , -23°C) характерна для хлоридных растворов натрия и магния, соленость изменяется в интервале 10–14 мас. % NaCl экв.

Состав газов в индивидуальных включениях определен методом рамановской спектроскопии. Установлено, что в мелкозернистом кварце в одних включениях преобладает азот, в других — углекислый газ, метан не фиксируется (табл. 1). Во включениях в крупнозернистом кварце преобладает CO_2 , азот и метан содержатся в подчиненных количествах. Наибольшая доля углекислого газа отмечается в первично-вторичных включениях, содержащих жидкую углекислоту. В первичных включениях доля CO_2 существенно ниже (табл. 1).

Валовый состав флюидных включений определен методом газовой хроматографии. Несмотря на известные недостатки данного метода, связанные с избирательным вскрытием и перемешиванием содержимого включений разных генераций в процессе анализа, полученные данные позволяют сделать ряд важных выводов (табл. 2). Установлено, что крупнозернистый кварц характеризуется более высокой газонасыщенностью. При этом флюиды включений в крупнозернистом кварце в целом отличаются более высокой долей азота, а также более окисленным состоянием: отношение CO_2/CH_4 для мелкозернистого кварца преимущественно варьирует в интервале 5–15, для крупнозернистого — в интервале 30–70.

Таблица 1. Газовый состав флюидных включений по данным рамановской спектроскопии

Table 1. Gas content of fluid inclusions according to Raman spectroscopy

№ образца Sample No.	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S	Описание включения* Description of inclusion	Тип включений Type of inclusions
	мол. % mol %					
Мелкозернистый кварц из согласных жил / Small-grained quartz from conformable veins						
6/13	8.13	91.87	0.00	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
	72.00	28.00	0.00	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
	0.00	100.00	0.00	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
	76.58	23.42	0.00	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
Крупнозернистый кварц из секущих жил / Large-grained quartz from intersecting veins						
Н-1/13	90.20	9.00	0.80	0.12	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	88.50	9.80	0.70	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	88.50	9.80	1.40	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	79.70	19.50	0.70	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	56.21	43.41	0.37	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
	96.33	2.57	1.09	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	68.94	31.03	0.02	-	двухфазовое / two-phase	первичное / primary
	94.79	4.34	0.87	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
9/13	95.64	1.23	3.12	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	94.43	2.48	3.10	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	96.24	0.38	3.37	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
Ж-3/13	96.97	0.71	2.32	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	97.38	0.08	2.55	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	92.27	0.00	7.70	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	82.70	16.54	0.76	-	трехфазовое / three-phase	п/вторичное / primary-secondary
	16.15	72.92	10.94	-	двухфазовое / two-phase	п/вторичное / primary-secondary
	15.29	80.43	4.28	-	двухфазовое / two-phase	п/вторичное / primary-secondary

* двухфазовое: водно-солевой раствор + газ; трехфазовое: водно-солевой раствор + газ + жидкая CO_2 (при охлаждении).

* two-phase: water-salt solution + gas; three-phase: water-salt solution + gas + liquid CO_2 (when cooling).



Таблица 2. Валовое содержание газов по данным газовой хроматографии

Table 2. General content of gases according to gas chromatography

№ образца Sample No.	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CH ₄
	мкг/г mcg/g				мол.% mol%		
	Мелкозернистый кварц / Small-grained quartz						
3/13	1.2	5.3	0.33	210	23.89	65.14	10.97
4/13	<0.05	6.3	0.16	144	0.00	93.30	6.70
5/13	<0.05	9.3	0.25	1023	0.00	93.05	6.95
6/13	<0.05	4.6	0.03	96	0.00	98.00	2.00
7/13	<0.05	4.3	0.03	64	0.00	98.00	2.00
8/13	<0.05	3.8	0.11	95	0.00	92.30	7.70
МЯ-2/13	0.5	4.9	0.04	145	14.04	83.87	2.08
среднее / average	0.3	5.5	0.14	254	5.42	89.09	5.49
	Крупнозернистый кварц / Large-grained quartz						
9/13	4.2	32.0	0.18	661	16.92	81.84	1.24
10/13	4.2	26.4	0.32	928	19.52	77.90	2.58
СРЯ-1/13	0.5	36.1	0.19	352	1.97	96.62	1.42
Н-1/13	1.0	19.7	0.21	545	7.03	90.29	2.68
Ж-2/13	1.4	9.7	0.40	429	16.97	74.51	8.52
Ж-3/13	0.8	16.0	0.14	621	7.45	90.36	2.19
среднее / average	2.0	23.3	0.24	589	11.64	85.25	3.11

Обсуждение результатов

На основании полученных данных можно выделить два этапа, включающих три стадии кварцеобразования, которым соответствуют три генерации изученных флюидных включений.

Первый этап, по нашему мнению, связан с образованием мелкозернистого кварца согласных жил, которое происходило при температурах 255–380 °С. В составе минералообразующих растворов присутствуют хлориды натрия, магния. Растворы имеют соленость до 14 мас. % NaCl экв. В газовой фазе, судя по рамановским исследованиям первичных включений, преобладают или азот, или углекислый газ. Метан, который обычно связывают с метаморфогенными преобразованиями, в данном случае присутствует в незначительных количествах (ниже предела чувствительности рамановского спектрографа).

Второй этап связан с образованием крупнозернистого кварца и может быть разделен на две стадии. Первая стадия приурочена к началу образования крупнозернистого кварца, которое происходило при температурах 310–385 °С. В составе минералообразующих растворов присутствуют хлориды натрия, магния с примесями других солей; соленость растворов до 12.5 мас. % NaCl экв. В минералообразующем растворе присутствуют углекислый газ, азот, в подчиненном количестве — метан.

Вторая стадия соответствует завершающему этапу формирования крупнозернистого кварца, который происходил при более низких температурах (200–225 °С). Солевой состав при этом не изменился. Эта стадия отличается повышенным содержанием CO₂ в составе флюидов, что в первую очередь фиксируется по присутствию в кварце включений с жидкой углекислотой.

Яроташорская золотоносная площадь, охватывающая территорию правых притоков р. Маньи — ручьев Жильный, Надежд, Нинин и других — входит в состав восточного хрусталеносного пояса Приполярноуральской хрусталеносной провинции, для которой за длительный период изучения (с 50-х годов XX века) разработаны общие вопросы геологии и генезиса кварцевых жил и месторождений, в том числе предложена эволюционно-

генетическая схема кварцеобразования, включающая четыре этапа: позднепротерозойский (согласные жилы мелкозернистого кварца в метаморфитах няртинского комплекса), венд-раннекембрийский (согласные жилы крупно-гигантозернистого кварца в рифейских породах обрамления няртинского комплекса), позднекаменноугольный-раннепермский (секущие жилы крупно-гигантозернистого кварца), пермско-триасовый (образование хрусталеносных гнезд) [5]. При этом с тремя последними этапами кварцеобразования могло быть связано рудообразование.

Таким образом, по данным изучения флюидных включений и истории развития кварцеобразования на Приполярном Урале, согласные сланцеватости и складчатости жилы мелкозернистого кварца в гнейсах и кристаллических сланцах няртинского комплекса на Яроташорской площади, вероятно, принадлежат к позднепротерозойскому этапу и сформировались в широком температурном интервале 255–380 °С. В формировании крупнозернистого кварца более поздних секущих жил, соотносить которые с определенным этапом общей эволюции кварцеобразования пока невозможно, выделяется начальная, высокотемпературная стадия (310–385 °С) и завершающая, более низкотемпературная (200–225 °С). При этом состав растворов и их соленость в согласных и секущих жилах идентичны, несмотря на, вероятно, длительный перерыв во времени их образования. В то же время завершающая стадия формирования крупнозернистого кварца секущих жил отличается обогащенностью растворов углекислым газом, что для многих месторождений является признаком золотоносности.

Например, при изучении флюидных включений на золоторудных объектах Урала (Синильга, Новогоднее Монто, Березняковское, Быньговское, Кочкарское и др. [1, 3, 7, 8, 11, 12]) установлено, что образование рудной минерализации обычно происходит на фоне снижения температуры. Часто указывают на окислительные условия минералообразования [3, 7, 8], которые выражаются в преобладании углекислого газа в составе флюида и в наличии включений с высокоплотной углекислотой. Под воздействием «углекислотной волны» происходила перера-



ботка бедных рассеянных руд с формированием промышленных [10–12]. Принимая во внимание закономерную для Урала и других регионов связь золоторудной минерализации с углекислотными флюидами, можно предположить, что на Яроташорской площади потенциально продуктивной на золото является заключительная стадия формирования секущих кварцевых жил.

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА-А17-117121270036-7) ИГ Коми НЦ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке проекта № 18-5-5-57 УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121140076-3).

Литература

1. Викентьев И. В., Мансуров Р. Х., Иванова Ю. Н. и др. Золото-порфировое Петропавловское месторождение (Полярный Урал): геологическая позиция, минералогия и условия образования // Геология рудных месторождений. 2017. Том 59. № 6. С. 501–541.
2. Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
3. Ключин Ю. И. Флюидный режим формирования золото-теллуридного оруденения Быньговского месторождения, Средний Урал // Литосфера. 2012. № 3. С. 127–138.
4. Кондаин О. А. и др. Государственная геологическая карта масштаба 1:1000000 лист Q 40, 41 (Воркута), СПб.: ВСЕГЕИ, 2001 г.
5. Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
6. Миронова О. Ф., Наумов В. Б., Салазкин А. Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия. 1992. № 7. С. 979–991.
7. Плотинская О. Ю., Грознова Е. О. Условия образования на эпипермальном Au-Ag-Te-Se-месторождении Березняковское, Южный Урал // XIII Международная конференция по термобарогеохимии и IV симпозиума APIFIS. ИГЕМ: Материалы конф. М., 2008. Т. 2. С. 101–103.
8. Прокофьев В. Ю., Спиридонов Э. М. Состав метаморфизованных флюидов и условия преобразования руд Кочкарского золоторудного месторождения // Петрография на рубеже 21 века: итоги и перспективы: Материалы конф. Сыктывкар: Геопринт, 2000, Т. 3. С. 88–90.
9. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
10. Ройзенман Ф. М. Теория богатого рудообразования под воздействием «углекислотной волны». М.: Издательство МЮИ, 2008. 84 с.
11. Сокерина Н. В., Шанина С. Н., Исаенко С. И. Газовый состав рудообразующего флюида золоторудного проявления Синильга, Приполярный Урал // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 3. С. 12–15.
12. Сокерина Н. В., Шанина С. Н., Зыкин Н. Н., Исаенко С. И., Пискунова Н. Н. Условия формирования золоторудной минерализации на проявлении Синильга, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений) // ЗРМО. 2013. Ч. 142. № 6. С. 88–104.
13. Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano: Siena, 1994. P. 117–130.
14. Roedder E. Fluid inclusions in minerals. Rev. Mineral. 12. 1984. 644 p.
15. Vikentev I. V., Mansurov R. Kh., Ivanova Yu. N. et al. *Zoloto-porfirovoye Petropavlovskoye mestorozhdeniye (Polyarnyy Ural): geologicheskaya pozitsiya, mineralogiya i usloviya obrazovaniya* (Porphyry-Style Petropavlovskoe Gold Deposit, the Polar Urals: Geological Position, Mineralogy, and Formation Conditions). *Geology of Ore Deposits*, 2017, V. 59, No. 6, pp. 482–520.
16. Borisenko A. S. *Izucheniye solevogo sostava rastvorov gazovo-zhidkiy vklyuchenij v mineralah metodom kriometrii* (Study of salt composition of gas-liquid inclusions in minerals by cryometry). *Geologiya i geofizika*, 1977, No. 8, pp. 16–27.
17. Klyukin Yu. I. *Flyuidnyy rezhim formirovaniya zoloto-telluridnogo orudneniya Byngovskogo mestorozhdeniya, Sredniy Ural* (Fluid mode of formation of gold-telluride occurrence of Bungovsky deposit, Middle Urals). *Litosfera*, 2012, No. 3, pp. 127–138.
18. Kondain O. A. State geological map of 1:1000000 scale, Q 40, 41 sheets (Vorkuta), SPb VSEGEI, 2001).
19. Kuznecov S. K. *Zhilnyy kvarc Pripolyarnogo Urala* (Vein quartz of Subpolar Urals). St. Petersburg: Nauka, 1998, 203 p.
20. Mironova O. F., Naumov V. B., Salazkin A. N. *Azot v mineraloobrazuyushchih flyuidah. Gazohromatograficheskoye opredeleniye pri issledovanii vklyuchenij v mineralah* (Nitrogen in mineral forming fluids. Gas chromatography determination at study of inclusions in minerals). *Geokhimiya*, 1992, No. 7, pp. 979–991.
21. Plotinskaya O. Yu., Groznova E. O. *Usloviya obrazovaniya na ehpitermal'nom Au-Ag-Te-Se-mestorozhdenii Berезняkovskoye, Yuzhnyy Ural* (Formation conditions at epithermal Berезnyakovskoe Au-Ag-Te-Se deposit). 13th international conference on thermobarogeochemistry. IGEM, Moscow, 2008, V. 2, pp. 101–103.
22. Prokof'ev V. Yu., Spiridonov E. M. *Sostav metamorfizovannykh flyuidov i usloviya preobrazovaniya rud Kochkanarskogo zolotorudnogo mestorozhdeniya* (Composition of metamorphized fluids and conditions of transformation of ores of Kochkanarskoe gold deposit). *Petrografiya na rubezhe 21 veka: itogi i perspektivy*. Proceedings of conference. Syktyvkar: Geoprint, 2000, V. 3, pp. 88–90.
23. Pystin A. M. *Polimetamorficheskie komplekсы zapadnogo sklona Urala* (Polymetamorphic complexes of western slope of the Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994, 208 p.
24. Roizenman F. M. *Teoriya bogatogo rudoobrazovaniya pod vozdeystviem «uglekislotnoy volny»* (Theory of rich ore formation under influence of hydrocarbon wave). Moscow, 2008, 84 p.
25. Sokerina N. V., Shanina S. N., Isaenko S. I. *Gazovyy sostav rudoobrazuyushchego flyuida zolotorudnogo proyavleniya Sinil'ga, Pripolyarnyy Ural* (Gas composition of ore forming fluid of gold occurrence Sinilga. Subpolar Urals). *Vestnik of Institute of geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar: Geoprint*, 2012, No. 3, pp. 12–15.
26. Sokerina N. V., Shanina S. N., Zykin N. N., Isaenko S. I., Piskunova N. N. *Usloviya formirovaniye zolotorudnoy mineralizatsii na proyavlenii Sinil'ga, Pripolyarnyy Ural (po dannym izucheniya flyuidnykh vklyuchenij)* (Conditions of formation of ore mineralization at Sinilga deposit, Subpolar Urals (according to study of fluid inclusions). *Proceedings of RMS*. 2013, 142, No. 6, pp. 88–104.
27. Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano: Siena, 1994, pp. 117–130.
28. Roedder E. Fluid inclusions in minerals. *Rev. Mineral.* 12, 1984, 644 p.



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549.211, 549.212, 620.187.3, 523.681.8

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-26-33

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ПОЛИФАЗНЫХ АГРЕГАТОВ В АПОУГОЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ИМПАКТНОГО МЕТАМОРФИЗМА

В. В. Уляшев¹, Т. Г. Шумилова¹, Б. А. Кульницкий², И. А. Пережогин², В. Д. Бланк²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²ТИСНУМ, Москва, Троицк

vaskom77@mail.ru

Импактные алмазы традиционно считаются параморфозами по графиту, что было подтверждено многочисленными экспериментами. В 70—80-х годах двадцатого века был обнаружен целый ряд импактных углеродных фаз по угольному субстрату в ударно-метаморфизованных породах Карской астроблемы. В данной работе мы впервые приводим результаты изучения углеродных фаз полифазных импактных агрегатов по углестому веществу с применением высоко-разрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Описываются особенности срастания апоугольных импактных алмазов с сопутствующими углеродными фазами. Обсуждается возможная модель преобразования углестого вещества при импактном процессе.

Ключевые слова: высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, полифазный углеродный агрегат, Карская астроблема (Пай-Хой), импактный метаморфизм, трансформация.

NANOSTRUCTURED FEATURES OF CARBON POLYPHASE AGGREGATES OF AFTER-COAL IMPACT METAMORPHISM PRODUCTS

V. V. Ulyashev¹, T. G. Shumilova¹, B. A. Kulnitskiy², I. A. Perezhogin², V. D. Blank²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Technological institute of superhard and new carbon materials, Moscow, Troitsk

Impact diamonds are traditionally considered as paramorphs after graphite, those have been confirmed by numerous experiments. In the 1970s and 1980s, a list of after-coal impact carbon phases in shock-metamorphosed rocks of the Kara astrobleme had been discovered. In this paper we present for the first time the results of the study of carbon phases in after-coal impact aggregates using high resolution transmission electron microscopy. The features of the after-coal impact diamonds growths with accompanying carbon phases are revealed. A possible model of transformation of carbonaceous matter by impact process is discussed.

Keywords: high-resolution transmission electron microscopy, polyphase carbon aggregate, Kara astrobleme (Pay-Khoy), impact metamorphism, transformation.

Введение

Импактные алмазы вызывают большой интерес с момента их первого обнаружения и до настоящего времени; существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах [2, 8, 9, 17, 18, 20]. Данный тип алмазов демонстрирует исключительные свойства — аномальную твердость и высокий коэффициент истирания. Принято считать, что импактные алмазы являются результатом твердофазной трансформации графита при очень высоких давлениях, составляющих ≥ 30 ГПа. Экспериментальные исследования в лабораторных условиях подтвердили этот переход [6].

В то же время импактному воздействию может подвергаться не только графит, но и углеродистое вещество осадочных пород (в т. ч. угли и рассеянное органическое вещество), что было установлено в связи с импактидами Карской астроблемы [3, 4], которая расположена в северо-восточном крыле Пай-Хойского антиклинория (Югорский полуостров), в бассейнах нижнего течения рек Кара, Сопчаю, Сибирчатаяха и др., примерно в 200 км севернее г. Воркуты (рис. 1). На данный момент известны лишь две астроблемы — Карская и Усть-Карская, в которых были выявлены апоугольные алмазы. Работы по изучению импактных алмазов данных астроблем проводились в 80-х

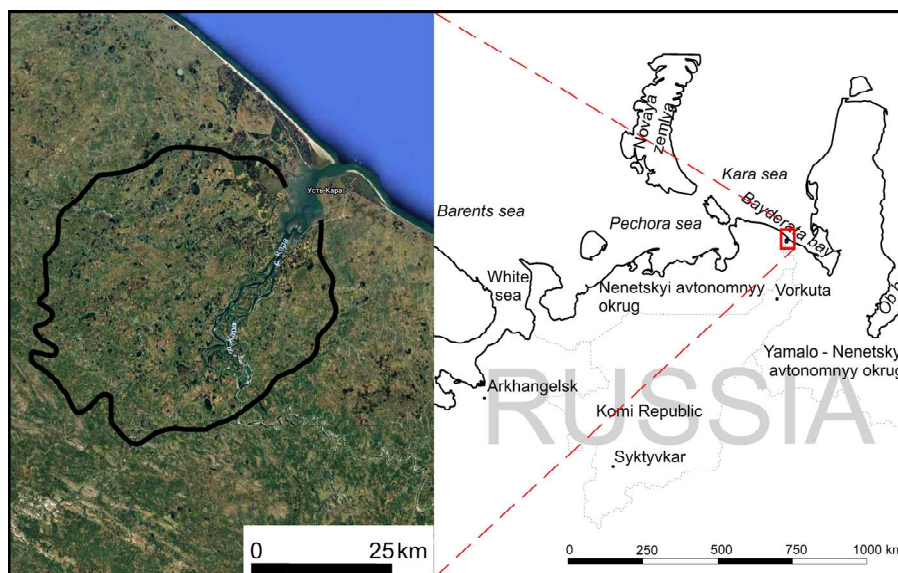


Рис. 1. Географическое местоположение Карской астроблемы и ее условная граница на космоснимке (<http://maps.yandex.ru>)

Fig. 1. Geographical location of the Kara astrobleme and its conventional boundary on a space photograph (<http://maps.yandex.ru>)

годах двадцатого века [3, 4]. Но в то время не были проведены высокоразрешающие исследования, чтобы подробно охарактеризовать на наноуровне импактные алмазы данного типа, сопутствующие им углеродные фазы и их свойства. Механизмы преобразования угля при импактном воздействии и формирование алмаза на данный момент являются слабоисследованными и не до конца ясными. Имеющиеся экспериментальные работы показывают, что давления для преобразования слабоупорядоченного углерода до алмазной фазы должны быть существенно выше 60 ГПа [1, 5, 7].

В работе В. А. Езерского [3] при изучении зювитов были описаны продукты импактного преобразования углеродистого вещества. Фрагменты углеродных частиц не превышали 2 мм, имели неправильную, иногда округлую форму. В целом В. А. Езерский выделял несколько разновидностей углеродных веществ, химически извлеченных из импактитов, и разделял их на А-, В-, С-типы по физическим параметрам — окраске, прозрачности, блеску и температуре сгорания. К типу А отнесены черные, смолянисто-черные частицы, непрозрачные, с металлическим блеском, с температурой начала экзотермического процесса 520—550 °С. Коричневые просвечивающие частицы В. А. Езерский относил к типу В с начальной температурой сгорания 600—640 °С, такая же температура сгорания характерна и для типа С белого цвета, который в отличие от вещества В-типа имеет относительно большую плотность. Так же были описаны агрегаты, состоящие из нескольких типов веществ с постепенными переходами между ними [4].

Фазовый состав выделенных типов углеродных веществ (УВ) был определен на основе рентгеновских исследований методом Лауэ. УВ, относящееся к типу А черного цвета было описано В. А. Езерским как вещество с промежуточным состоянием между углем и алмазом [3, 4]. Предлагалось считать его самостоятельной углеродной фазой, получившей название «тогорит» по месту нахождения в устье ручья Тохорейяха [3]. Типы В и С были идентифицированы алмазами [4].

Комплексный анализ многообразия импактных апоугольных углеродных фаз на современном уровне приве-

ден в работе [23], где разновидности алмазов, стеклоподобный углерод и новообразованный графит выделены и описаны с помощью комплекса методов: оптической микроскопии на пропускание и отражение; спектроскопии комбинационного рассеяния света с различными типами возбуждающего излучения; сканирующей электронной микроскопии; атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии. В ходе исследований [23] выявлено, что некоторые черные частицы в термохимическом концентрате являются полифазными и имеют алмазное ядро. Таким образом, полученные в работе [23] результаты позволили предположить, что тогорит является не самостоятельной фазой, а сростанием стеклоподобного углерода с импактным алмазом.

Для того чтобы исключить возможность техногенной структурной трансформации стеклоподобного углерода в алмаз при воздействии высоких температур в ходе спектроскопических исследований [23], нами был проведен анализ импактных полифазных апоугольных агрегатов с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

Данная работа направлена на детальное изучение фазового состава и наноструктурных особенностей углеродного вещества Карской астроблемы на атомарном уровне разрешения. Особое внимание уделено описанию взаимоотношений между различными углеродными фазами.

Материал и методы исследований

Каменный материал ударно-метаморфизованных пород был отобран сотрудниками лаборатории минералогии алмаза (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия) в ходе экспедиционных работ в 2015 и 2017 гг. в южной части Карской астроблемы. Углеродные фазы были извлечены в лаборатории минералогии алмаза из импактных пород методом термохимического извлечения микроалмазов. Технология позволяет обогащать микроалмазы размерами от первых микрометров и более и включает в себя комплексную многоступенчатую химическую обработку с применением кислотного разложения и щелочного сплавления; стандартная навеска для обогащения состав-

ляет 5 г исходной породы. Обогащенные частицы собирались с фильтров под оптическим бинокулярным микроскопом.

Для изучения методами просвечивающей электронной микроскопии в данной работе из общей массы зерен (концентрата) были отобраны частицы, соответствующие по внешним признакам веществу типа А по классификации В. А. Езерского [3], потенциально являющиеся, согласно проведенным предварительным исследованиям, агрегатами нанокристаллических алмазов со стеклоподобным углеродом [23]. Дальнейшая подготовка заключалась в приготовлении каждого препарата из отдельно взятого зерна путем механического деликатного измельчения зерен между двумя предметными стеклами под бинокулярным микроскопом и их перемещения с каплей этилового спирта на углеродную поддерживающую пленку с отверстиями.

Обзорные, а также предварительные исследования проведены с использованием просвечивающего элект-

ронного микроскопа (ПЭМ) Tesla BS 500 (Чехия) при ускоряющем напряжении 60 кВ (ЦКП «Геонаука», Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия). Наноструктурные особенности, энергодисперсионные спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов были получены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2010 при напряжении 200 кВ (ТИСНУМ, Москва, Троицк, Россия).

Результаты

В процессе исследований препаратов, изготовленных из индивидуальных углеродных зерен, соответствующих по идентификационным признакам веществу типа А (тогориту), с применением ПЭМ установлено, что в исследованных агрегатах одновременно присутствуют несколько углеродных фаз — стеклоподобный углерод, нанокристаллический алмаз и графит (рис. 2, таблица).

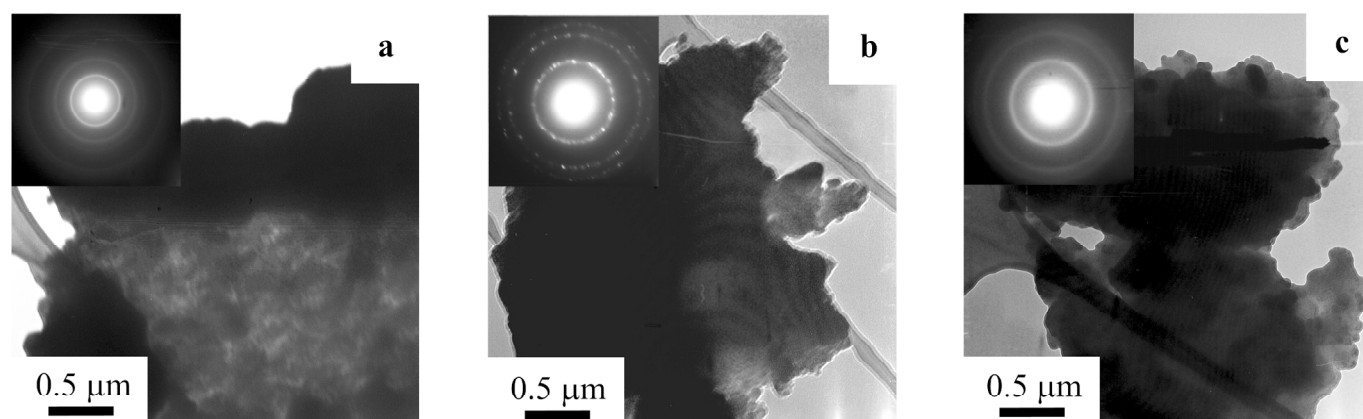


Рис. 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля электронной дифракции фрагментов полифазной частицы: а — стеклоподобный углерод; б — поликристаллический графит; с — нанокристаллический алмаз

Fig. 2. Data of transmission electron microscopy in the light field of electron diffraction of fragments of a polyphase particle: a — glass-like carbon; b — polycrystalline graphite; c — nanocrystalline diamond

Данные электронной дифракции отдельных монофазных фрагментов углеродной полифазной частицы

The electron diffraction data of individual monophase fragments of the carbon polyphase particle

Фаза	d, nm	Δd , nm	Литературные данные [20] Data from references [20] d, nm	hkl	Примечание Note
Стеклоподобный углерод / Glass-like carbon	0.338	0.004	0.340*	002	Основная фаза Main phase
	0.204	0.003	0.207*	101	
	0.121	0.001		110	
Алмаз / Diamond	0.208	0.003	0.205	111	Подчиненная фаза Subordinate phase
	0.124	0.001	0.126	220	
	0.110	0.001	0.107	311	
Графит / Graphite	0.335	0.004	0.337	002	— « —
	0.211	0.003	0.213	100	
	0.123	0.001	0.123	110	
	0.105	0.0005	0.105	201	
	0.083	0.0005	0.0827	116	

* для стеклоуглерода марки CY-2000 [20].

* for glass carbon of CY-2000 mark [20].



Стеклоподобный углерод

Стеклоподобный углерод является наиболее распространенной импактной углеродной фазой Карской астроблемы. Размер обломков составляет от 100 до 300 микрометров, они имеют черный цвет с глянцевым блеском, на поверхности наблюдается раковистый излом. Фазовое состояние было установлено с помощью рамановской спектроскопии [23].

Проанализированные частицы стеклоглерода в исследованном агрегате, по данным ПЭМ, представлены обломками плавных очертаний с размерами от 1 до 10 мкм, без кристаллографических признаков, с плотной текстурой. Фрагменты сложены глобулами размерами 70–100 нм (рис. 3). Дифракционная картина отражает слабоупорядоченную структуру вещества — имеет три широких кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 0.338, 0.204, 0.121 нм (см. таблицу), близким к графитовым рефлексам 0.335(002), 0.2036(101), 0.123(110) нм [12].

При анализе снимков высокого разрешения нами обнаружено, что стеклоподобный углерод представлен несколькими типами наноструктур: многослойными графеноподобными изогнутыми лентами, луковичноподобными и полыми луковичноподобными образованиями (рис. 4).

Ленты представляют собой изогнутые, реже прямые продолговатые многослойные (5–8 слоев) образования, расстояние между которыми 0.338–0.340 нм (рис. 4, а). На представленных изображениях в некоторых местах видны сшивки между графитоподобными структурами; возможно, подобные лентообразные структуры есть не что иное, как плоскости сечения объемных пачек параллельных графеновых слоев [21].

Внешний диаметр луковичноподобных структур — от 15 до 70 нм (рис. 4, б), количество слоев различно и зависит от диаметра образования.

Графит

Графит в исследуемых образцах является новообразованным. Возможность преобразования слабоупорядоченного углерода (битума) в нанокристаллический графит была ранее показана экспериментально [5, 7, 11].

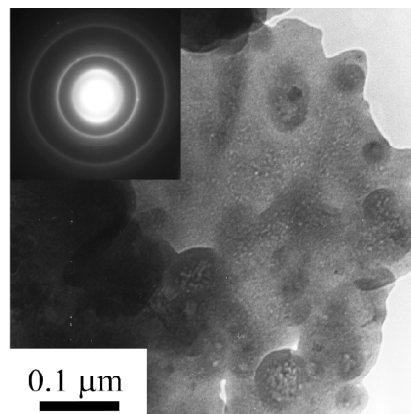


Рис. 3. Изображение фрагмента стеклоглерода из полифазного агрегата в режиме светлого поля и соответствующая ему картина электронной дифракции

Fig. 3. An image of a glass-like carbon fragment from a polyphase aggregate in a bright-field mode and a corresponding electron diffraction pattern

Графит в карских импактитах, по данным ПЭМ, представлен уплощенными поликристаллическими частицами неправильной формы, размеры которых составляют первые микрометры (рис. 5, а), на электронограммах имеется серия точечных рефлексов (см. таблицу).

Алмаз

Алмазы, которые встречаются в концентрате в виде обособленных частиц размерами 20–300 мкм, представляют собой белые и коричневые зерна округлой и угловатой форм с включениями стеклоглерода [23]. Кроме того, в работе [23] впервые были описаны алмазы в виде псевдоморфоз по органическим остаткам, имеющие аналогичные размеры, характеризующиеся оптической прозрачностью, коричневой и кремовой окраской разной степени интенсивности и прекрасно сохранившейся реликтовой морфологией фрагментов древесины.

В ходе исследований с помощью ПЭМ среди обломков полифазного агрегата нами был диагностирован на-

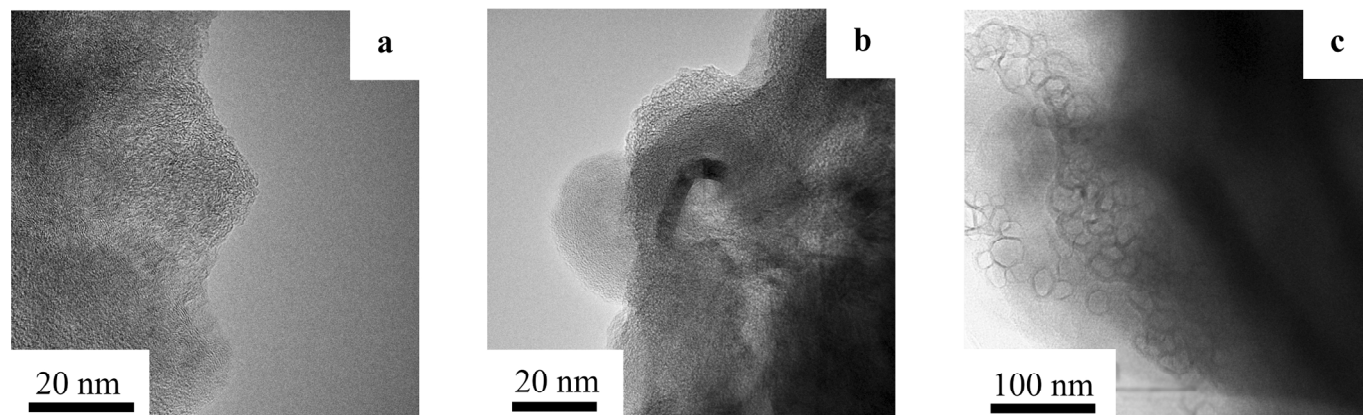


Рис. 4. Наноструктурные особенности стеклоглерода: а — графеноподобные ленты; б — луковичноподобные образования (onion-like carbon); с — полые луковичноподобные структуры (onion-like hollow carbon)

Fig. 4. Nanostructural features of glass-like carbon: a — graphene-like tapes; b — onion-like carbon; c — onion-like hollow carbon

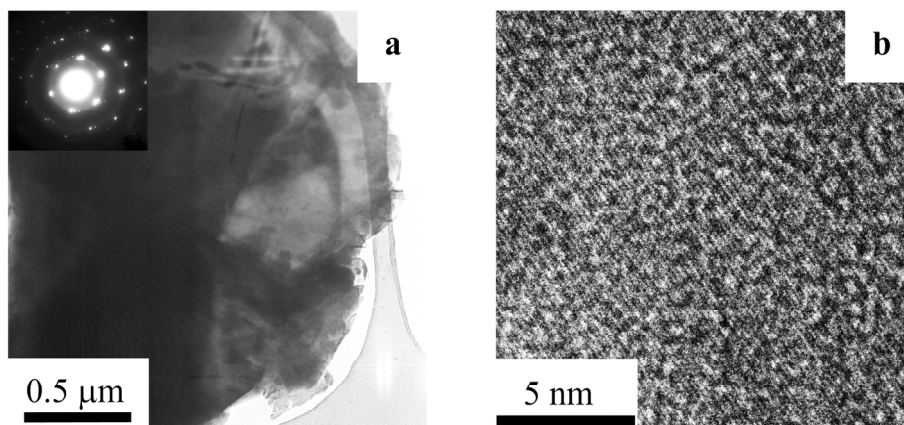


Рис. 5. Перекрывание новообразованного монокристаллического графита со стеклоуглеродом: а) изображение в «светлом поле» и электронная дифракция с данной области. Серия точечных рефлексов соответствует монокристаллическому графиту (межплоскостные расстояния приведены в таблице), широкие кольца относятся к стеклоуглероду; б) снимок высокого разрешения, плоскость снимка соответствует базальной плоскости графита (002)

Fig. 5. Overlapping of newly formed single-crystalline graphite with glass-like carbon: a) in a bright-field mode and corresponding diffraction pattern; points correspond to single crystalline graphite (interplanar distances have been presented in the table), wide rings belong to glass-like carbon; b) high-resolution image with parallel orientation to graphite basal plane (002)

нокристаллический алмаз в виде фрагментов агрегатов с размерами от 2 до 5 мкм (рис. 6), имеющих неправильные очертания с зубчатыми краями (рис. 6). При детальном рассмотрении выявлено, что алмазные фрагменты представляют собой агрегаты, сложенные нанокристаллитами, средний размер которых около 70 нм (рис. 6), что хорошо согласуется с полученными ранее данными атомно-силовой микроскопии [23]. Дифракционная картина (рис. 6) нанополукристаллического агрегата алмаза представлена уширенными кольцами, с высокой точностью соответствующими алмазным рефлексам (см. таблицу).

Обсуждение результатов

Как было указано выше, в работе [3] было предложено считать УВ типа А новой природной углеродной фазой, названной тогоритом. В. А. Езерский рассматривал его в качестве нового самостоятельного природного высокобарного углеродного полимера и предлагал отнести к новому минеральному виду. В своих работах [3, 4] В. А. Езерский

отмечал необычные свойства данного вещества — частицы царапали стекло и оставляли черный след на корундовой пластине, некоторые зерна имели твердость, превышающую твердость корунда. Фазовый состав УВ типа А был определен на основе рентгеновских исследований методом Лауэ и описан как некое вещество с промежуточным состоянием между углем и алмазом [3, 4].

В ходе исследований [23] нами установлено, что некоторые углеродные частицы действительно имеют специфические структурные характеристики и представляют собой плотные сращения стеклоподобного углерода с импактным алмазом. Алмазная фаза в данном случае придает полифазному агрегату более высокую плотность и твердость, которая ранее приписывалась В. А. Езерским тогориту [3].

Детальное изучение с помощью ПЭМ агрегата черного цвета показало, что данные зерна с необычными свойствами и структурой есть не что иное, как полифазные сращения стеклоподобного углерода, нанокристал-

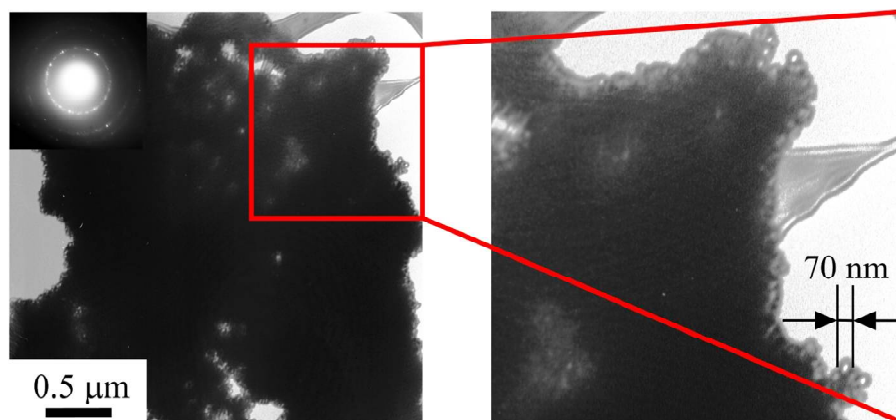


Рис. 6. Изображение алмазной частицы из полифазного агрегата в светлом поле и соответствующая картина электронной дифракции
Fig. 6. Bright field image of a diamond particle of the polyphase aggregate and the corresponding electron diffraction pattern



лического алмаза и графита (см. таблицу). Наши данные подтверждают полученный результат [23] и полностью исключают возможность фазовой трансформации стеклоподобного углерода в алмаз в ходе экспериментальной работы с применением высокоэнергетического лазерного воздействия по вскрытию алмаза из оболочки стеклоподобного углерода. Дополнительно при анализе данных ПЭМ и ВПЭМ установлено, что в полифазных частицах также имеется и графитовая фаза.

На рисунке 7 показано изображение ВПЭМ фрагмента полифазной частицы, на котором видна зона сращения стеклоподобного углерода и нанокристаллического алмаза. Стеклоподобный углерод характеризуется беспорядочно расположенными графеноподобными многослойными криволинейными структурами. Алмаз имеет нанокристаллическое строение. Между фазами наблюдается четкая граница (рис. 7).

Проведенные исследования позволили получить дополнительную информацию для объяснения механизма

рождением первичного субстрата, а также с экстремальными неравновесными Р-Т-условиями формирования импактитов.

При исследовании особенностей строения стеклоподобного углерода также выявлены и другие наноструктурные элементы, в том числе и луковичноподобный углерод (рис. 4, b). Ранее в работе [22] было впервые зафиксировано присутствие луковичноподобных структур в Попигайских импактных алмазах. По литературным данным, луковичноподобные структуры образуются различными способами: 1) трансформацией графита под высоким давлением, 2) отжигом наноалмазов, 3) вакуумным осаждением, 4) отжигом сажи, 5) дуговым разрядом, 6) облучением сажи электронным пучком, 7) имплантацией ионов углерода в металлическую матрицу [13]. Из перечисленных способов образованию углеродных луковичных структур при импактном процессе в нашем случае удовлетворяет единственный вариант — отжиг наноалмазов остаточными высокими температурами, ког-

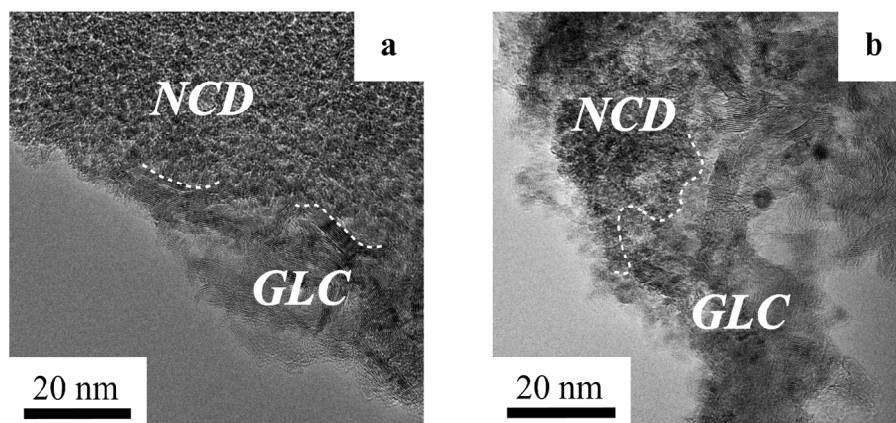


Рис. 7. Изображение границы сращения стеклоподобного углерода (GLC) и нанокристаллического алмаза (NCD) при высоком разрешении: в простых сращениях (а) и сложных агрегатах (б)

Fig. 7. Image of the interface between glass-like carbon (GLC) and nanocrystalline diamond (NCD) at high resolution: in simple growths (a) and complicated aggregates (b)

формирования алмаза из угольного вещества посредством предложенного нового двухэтапного преобразования путем пиролиза/карбонизации с последующей кристаллизацией при ограниченной (локальной) диффузии [23]. Обнаруженные полые луковичноподобные структуры (рис. 4, c) размерами от 15 до 30 нм, по литературным данным [10, 19], образуются в процессе карбонизации углеродистого вещества при различных температурах — от 1000 до 2000 °С, что не противоречит импактному метаморфизму и хорошо согласуется с первым этапом предложенной модели алмазообразования [23]. Образование подобных квазисферических частиц, вероятно, связано со структурой первичного вещества, а именно прерывистых коротких полициклических ароматических углеводородов [19], которые рассматриваются как структурные элементы полых луковичноподобных образований. Ранее подобные структуры были описаны в работе П. Хариса [16] в структуре стеклоглерода, полученного при температуре 2600 °С; Подобные полые луковичноподобные образования ранее в природных импактных углеродных веществах не были обнаружены.

Полифазный характер образующихся импактных углеродных агрегатов, вероятнее всего, связан с неодно-

да происходит обратное преобразование. Однако не исключено реликтовое происхождение луковичноподобного углерода из углеродистых веществ исходных осадочных пород, таких как шунгит и уголь, содержащих подобные структуры [15, 22]. Луковичноподобные структуры, получаемые в экспериментальных условиях [13, 24], имеют размер 3–5 нм; обнаруженные в наших образцах структуры много больше. Увеличение размера луковицы и числа её слагающих слоев связано с ростом давления [13, 14]: при давлениях 55 ГПа образуются луковицы размерами 25 нм. Наличие нескольких типов структур одновременно в одном агрегате указывает на разные условия преобразования вещества в локальном объеме вещества.

Закключение

Таким образом, в результате детальных исследований нами подтверждено, что УВ типа А, названное тогоритом, на самом деле является сложным полифазным агрегатом и представляет собой сращение углеродных фаз: стеклоподобного углерода, алмаза и графита.

Впервые проанализированы пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и ал-



мазом на наноуровне. Границы между алмазом и углеродом являются четкими, без постепенных переходов и нарушений структуры, признаки механической деформации отсутствуют.

Особенности наноструктуры стеклоподобного углерода в исследованных агрегатах свидетельствуют о высоких температурах его образования, составляющих порядка 2500 °С.

Полифазный характер импактных апоугольных углеродных агрегатов может быть обоснован первичной неоднородностью угольного субстрата или очень неравновесными Р-Т-условиями импактного процесса с формированием разных углеродных фаз в локальном объёме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-05-00516.

Литература

1. Боримчук Н. И., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Трефилов В. И., Ярош В. В. Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии // Доклады Академии наук. 1991. Том 32. № 1. С. 95—98.
2. Вишневский С. А. Астрооблемы. Новосибирск: Нон-паралель, 2007. 288 с.
3. Езерский В. А. Ударно-метаморфизованное углеродное вещество в импактитах // Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 134—140.
4. Езерский В. А. Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1986. Вып. 1. С. 26—33.
5. Корочанцев А. В. Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов: Автореф. дис.... канд. геол.-мин. наук. М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, 2004. 27 с.
6. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Ярош В. В., Даниленко А. И., Зелявский В. Б. Влияние условий ударного сжатия на превращения графита в лонсдейлит и алмаз // Сверхтвердые материалы. 2012. № 1. С. 27—37.
7. Мартиросян О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералоидов: Автореф. дис.... док. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 2014. 38 с.
8. Масайтис В. И., Гневушев М. А., Шафрановский Г. И. Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1979. Вып. 108. №3. С. 257—273.
9. Масайтис В. Л., Мащак М. С., Райхлин А. И., Селивановская Т. В., Шафрановский Г. И. Алмазостные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
10. Предтеченский М. Р. Полые углеродные наночастицы, углеродный наноматериал и способ его получения. Патент на изобретение RUS 2541012 05.04.2013.
11. Уляшев В. В., Исаенко С. И. Структурное преобразование шунгита при импульсном лазерном воздействии // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Северорусского сегмента: Материалы 24-й науч. конф. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2015. С. 157—160.
12. Шумилова Т. Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 316.
13. Blank V. D., Denisov V. N., Kirichenko A. N., Kulnitskiy B. A., Martushov S. Yu., Mavrin B. N., Perezhogin I. A. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon—onions // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 345601 (4 pages).
14. Blank V. D., Kulnitskiy B. A., Dubitskiy G. A., Alexandrou I. The Structures of C60-phases, formed by thermobaric treatment: HREM-studies. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2005. Vol. 13. P. 167—177.
15. Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Valley J. W. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // The Canadian Mineralogist. 1997. Vol. 35. № 6. P. 1363—1378.
16. Harris P. J. F. Structure of non-graphitising carbons // Int. Mater. Rev. 1997. Vol. 42. P. 206—218.
17. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations // Bulletin of the Czech Geological Survey. 2002. Vol. 77. No. 4. P. 265—282.
18. Langenhorst F., Shafranovsky G., Masaitis V. L. A comparative study of impact diamonds from the Popigai, Ries, Sudbury, and Lappajarvi craters // Meteoritics & Planetary Science, 1998. 33 (4), A90—A91.
19. Lian W., Song H., Chen X., Li L., Huo J., Zhao M. et al. The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000 °C using an iron catalyst // Carbon. 2008. 46(3). P. 525—530.
20. Melosh H. J. Impact cratering, a geological process. Oxford Univ Press. New York. 1989. 245 p.
21. Rotkin S. V., Gogotsi Yu. Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes // Material Research Innovations. 2002, Vol. 5. Pp. 191—200.
22. Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme // European Journal of Mineralogy. 2014. Vol. 26. Pp. 267—277.
23. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Ulyashev V. V., Kazakov V. A., Makeev B. A. After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds // European Journal of Mineralogy. 2018. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2715>.
24. Zou Q., Wang M. Z. & Li Y. G. Onion-like carbon synthesis by annealing nanodiamond at lower temperature and vacuum // Journal of Experimental Nanoscience. 2010. Pp. 375—382, DOI: 10.1080/17458080903583899.

References

1. Borimchuk N. I., Zelyavskiy V. B., Kurdyumov A. V., Ostrovskaya N. F., akademik Trefilov V. I., Yarosh V. V. Mekhanizm pryamykh fazovykh prevrashcheniy sazhi i uglya v al-maz pri udarnom szhatii (The mechanism of direct phase transformations of soot and coal into diamond under impact compression). Reports of the Academy of Sciences. Moscow, 1991. Volume 32, No. 1, pp. 95—98.
2. Vishnevskiy S. A. Astroblemy (Astroblems). Novosibirsk: OOO «Nonparalel'», 2007, 288 p.
3. Yezerskiy V. A. Udarно-metamorfizovannoye uglitoye veshchestvo v impaktitakh (Shock-metamorphosed carbonaceous substance in impactites). Meteoritica, 1982. Release 41, pp. 134—140.
4. Yezerskiy V. A. Giperbaricheskiye polimorfy, vznikshiye pri udarnom preobrazovanii ugley (Hyperbaric polymorphs, arising from the shock conversion of coals). Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogical Society. 1986, Vol. 1, pp. 26—33.
5. Korochantsev A. V. Udarное preobrazovaniye bitumov: prilozheniye k organicheskomu veshchestvu meteoritov i



impaktitov (Impact conversion of bitumens: application of meteorites and impactites to the organic matter): Extended abstract of PhD dissertation. M.: Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry V. I. Vernadskogo, 2004, 27 p.

6. Kurdyumov A. V., Britun V. F., Yarosh V. V., Danilenko A. I., Zelyavskiy V. B. Vliyaniye usloviy udarnogo szhatiya na prevrashcheniya grafita v lonsdeylit i almaz (Influence of the conditions of shock compression on the transformation of graphite into lonsdaleite and diamond). Superhard materials, 2012, No. 1, pp. 27—37.

7. Martirosyan O. V. Faktory i mekhanizmy strukturnoy evolyutsii organicheskikh mineraloidov (Factors and mechanisms of the structural evolution of organic mineraloids): Extended abstract of PhD dissertation. Syktyvkar, 2014, 38 p.

8. Masaytis V. I., Gnevushev M. A., Shafranovskiy G. I. Mineral'nyye assotsiatsii i mineralogicheskiye kriterii genezisa astroblem (Mineral associations and mineralogical criteria for the genesis of astroblasts). Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogical Society. 1979, 108, No. 3, pp. 257—273.

9. Masaytis V. L., Mashchak M. S., Raykhlin A. I. Selivanovskaya T. V., Shafranovskichy G. I. Almazonostnyye impaktity Popigayskoy astroblemy (Almazonostnyye impaktity Popigai astrobleme). St. Petersburg.: Publishing house VSEGEI, 1998, 179 p.

10. Predtechenskiy M. R. Polyue uglerodnyye nanochastitsy, uglerodnyy nanomaterial i sposob yego polucheniya (Hollow carbon nanoparticles, carbon nanomaterial and the method of its production). Patent for invention RUS 2541012 05/04/2013.

11. Ulyashev V. V., Isayenko S. I. Strukturnoye preobrazovaniye shungita pri impul'snom lazernom vozdeystvii (Structural transformation of shungite under pulsed laser action). Structure, matter, history of the lithosphere of the Timan-Severouralsk region. Materials of the 24th scientific conference of the Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2015, pp. 157—160.

12. Shumilova T. G. Mineralogiya samorodnogo ugleroda (Mineralogy of native carbon). Ekaterinburg: UrB RAS, 2003, 316 p.

13. Blank V. D., Denisov V. N., Kirichenko, A. N., Kulnitskiy B. A., Martushov S. Yu., Mavrin B. N., Perezhgin

I. A. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon—onions. Nanotechnology, 2007, Vol. 18, P. 345601 (4 pages).

14. Blank V. D., Kulnitskiy B. A., Dubitskiy G. A., Alexandrou I. The Structures of C60-phases, formed by thermobaric treatment: HREM-studies. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2005, Vol. 13, pp. 167—177.

15. Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevskiy V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Valley J. W. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia. The Canadian Mineralogist. 1997, T. 35, No. 6, pp. 1363—1378.

16. Harris P. J. F. Structure of non-graphitizing carbons. Int. Mater. Rev., 1997, Vol. 42, pp. 206—218.

17. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. Bulletin of the Czech Geological Survey. 2002, Vol. 77, No. 4, pp. 265—282.

18. Langenhorst, F., Shafranovsky, G., Masaitis, V. L. A comparative study of impact diamonds from the Popigai, Ries, Sudbury, and Lappajarvi craters. Meteoritics & Planetary Science, 1998, 33 (4), A90—A91.

19. Lian W., Song H., Chen X., Li L., Huo J., Zhao M. et al. The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000 C using an iron catalyst. Carbon. 2008; 46(3):525—30.

20. Melosh H. J. Impact cratering, a geological process. Oxford Univ Press. New York, 1989. 245 p.

21. Rotkin, S. V., Gogotsi, Yu. Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes. Material Research Innovations. April 2002, Vol. 5, Issue 5, pp. 191—200.

22. Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme. European Journal of Mineralogy, 2014, 26, pp. 267—277.

23. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Ulyashev V. V., Kazakov V. A., Makeev B. A. After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. European Journal of Mineralogy, 2018. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2715>.

24. Zou Q., Wang M. Z. & Li Y. G. Onion-like carbon synthesis by annealing nanodiamond at lower temperature and vacuum, Journal of Experimental Nanoscience, 5:5, 375—382, DOI: 10.1080/17458080903583899.



КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В СПЕКТРАХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФЛЮОРИТА САФЬЯНОВСКОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Ю. В. Глухов¹, В. П. Лютоев¹, Е. И. Сорока², М. Е. Притчин²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Glukhov@geo.komisc.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, elsoroka@yandex.ru

Приводятся результаты изучения флюорита Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал), полученные при помощи рентгенолюминесцентного метода. В спектрах рентгенолюминесценции флюорита выявлены интенсивные полосы собственных дефектов и примесных Eu^{2+} -ионов, а также системы линий разнообразных примесных изоморфных TR^{3+} -ионов с различными типами компенсатора. Впервые приведены данные о наличии кислородсодержащих (тригональных) $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -дефектов в структуре флюорита Сафьяновского месторождения. По мнению авторов, наличие кислородсодержащих дефектов во флюорите указывает на его кристаллизацию из гидротермальных растворов, имеющих связь с гидросферными приповерхностными водами, содержащими свободный кислород.

Ключевые слова: флюорит, спектры рентгенолюминесценции, примесные TR^{3+} -ионы, типы зарядовой компенсации, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -дефекты, Сафьяновское колчеданное месторождение, генезис.

OXYGEN-BEARING DEFECTS IN X-RAY EXCITED LUMINESCENCE SPECTRA OF FLUORITE FROM MASSIVE SULFIDE ORES OF SAFYANOVSKOE DEPOSIT AND ITS TYPOMORPHIC SIGNIFICANCE

Yu. V. Glukhov¹, V. P. Lutoev¹, E. I. Soroka², M. E. Pritchinn²

¹Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of geology and geochemistry Ural Branch RAS, Ekaterinburg

Study results of fluorite from Safyanovskoe massive sulfide ores deposit, obtained by X-ray excited luminescence methods, are presented. Intensive bands of own lattice defects and impurity Eu^{2+} -ions, and also line systems of variable impurity isomorphic TR^{3+} -ions with different types of charge compensators were found out in X-ray excited luminescence spectra. For the first time data about presence of oxygen-containing (trigonal) $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -defects in structure of fluorite of Safyanovskoe deposit are showed. In the opinion of the authors, the occurrence of oxygen-bearing defects in fluorite indicate its crystallization from hydrothermal solutions, having relation with hydrospheric subsurface waters, that were containing a free oxygene.

Keywords: fluorite, X-ray excited luminescence spectra, impurity TR^{3+} -ions, types of charge compensators, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -defects, Safyanovskoe massive sulfide ores deposit, genesis.

Введение

Генезис колчеданных месторождений Урала остаётся дискуссионным. В ряду таких объектов находится и Сафьяновское месторождение, эксплуатируемое в настоящее время (рис. 1). Один из ключевых вопросов происхождения уральских колчеданных месторождений связан с природой рудообразующих гидротермальных растворов [1]. Нам удалось выяснить, что ценным рудоиндикаторным минералом в этой связи может быть гидротермальный флюорит, который характерен для руд Сафьяновского месторождения.

Для природного флюорита всех генетических типов без исключений обычны изоморфные примеси элементов-лантаноидов, многие из которых (Ce, Nd, Gd, Dy, Eu, Sm, Er, Tb) проявляются в виде разнообразных центров люминесценции. В частности, в сложных поликомпонентных спектрах рентгеностимулированной люминесценции (РЛ) флюорита активны примеси трёхвалентных редкоземельных ионов, замещающих ионы кальция в решетке минерала [6]. Известно, что реализация тех или иных спо-

собов компенсации избыточного локального положительного заряда, появляющегося при гетеровалентном изоморфизме $\text{Tr}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, зависит от параметров кристаллизации флюорита — температуры, давления, радиационного фона, химизма, включая режим кислотности-щелочности и редокс-потенциал [7]. По этой причине характеристики структурной дефектности природного флюорита типоморфны, что подтверждается примерами их успешного применения в задачах изучения генезиса различных месторождений, достигнутого в том числе и методами люминесценции [6].

Целью настоящего исследования было выявление методом рентгенолюминесценции типоморфных редкоземельных дефектов во флюорите Сафьяновского месторождения.

Объект исследования

Сафьяновское колчеданное месторождение локализовано на Среднем Урале в пределах Восточно-Уральского поднятия в южной части Режевской структурно-фор-



Рис. 1. Расположение Сафьяновского рудного поля

Fig. 1. Location of the Safyanovskoe ore field

мационной зоны [10]. Рудовмещающая толща месторождения мощностью около 500 метров представлена средне-девонскими измененными и брекчированными вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами базальтриолитовой формации [5]. Главные промышленные минералы массивных и прожилково-вкрапленных руд — халькопирит и сфалерит. На месторождении флюорит встречен в массивных халькопирит-пиритовых рудах и подрудных метасоматитах при подземной отработке южного фланга месторождения. Окрашенный в голубовато-зелёные тона разной насыщенности (вплоть до бесцветных, молочно-белых) флюорит заполняет трещины отрыва и мелкие сантиметровые пустоты в кварц-халькопирит-пиритовых рудах (рис. 2). Внутри агрегатных выделений флюорита встречаются как чистые прозрачные области, так и с микровыделениями сульфидов (рис. 3). Пробы флюорита для исследований отбирались из шахты (глубина 245 и 290 м).

Методы

Исследования проводились на базе оборудования ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Спектры РЛ регистрировались в спектральном диапазоне 800—240 нм с помощью монохроматора AAS-1 Karl Zeiss Jena (дифракционная решетка 1300 штр/мм, дисперсия 1.5 нм/мм) и электронного блока на основе ФЭУ-106. Коррекция спектров на спектральную чувствительность установки не производилась. Для возбуждения люминесценции использовался рентгеновский аппарат УРС-1.0, рентгеновская трубка БСВ-23 (Мо-антикатод, напряжение ~ 50 кВ, ток 12 мА). В работе использовались порошковые препараты, осажденные из спиртовой суспензии растертого образца; температура регистрации спектров комнатная.

Результаты исследования

Спектры РЛ флюорита Сафьяновского месторождения интенсивны и представлены проявлениями собственных и примесных TR^{3+} -, TR^{2+} -дефектов (рис. 4). В коротковолновой ультрафиолетовой спектральной области доминирует интенсивная колоколообразная широкая F_2^- -полоса с максимумом 280—290 нм. Происхождение данной полосы в



Рис. 2. Гнездо флюорита в пирит-халькопиритовой руде Сафьяновского месторождения

Fig. 2. Nest aggregation of fluorite in the pyrite-chalkopyrite ore, Safyanovskoe deposit

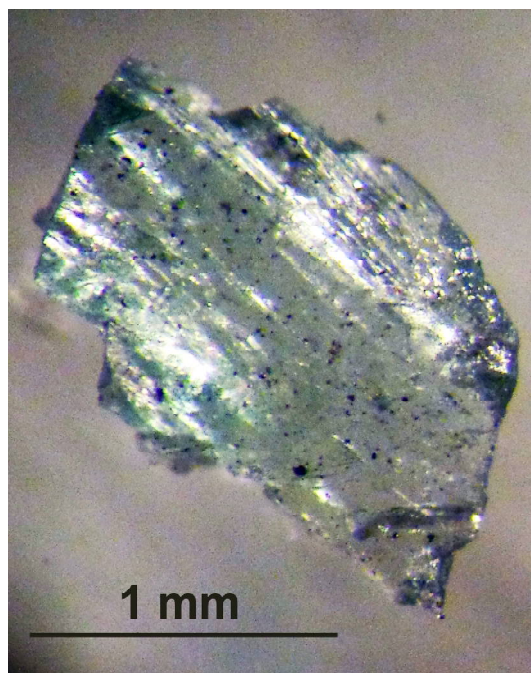


Рис. 3. Тонкая сульфидная вкрапленность во флюорите

Fig. 3. Fine sulfidic impregnation in the fluorite

спектрах флюорита связывают с рекомбинационным свечением на собственных структурных дефектах, аннигиляцией автолокализованных экситонов [4]. На длинноволновом крыле F_2^- -полосы выделяется интенсивный узкий пик с максимумом около 312 нм, обусловленный излучением на Gd^{3+} -дефектах. На длинноволновом крыле F_2^- -полосы также имеются два сравнительно уширенных диффузных максимума ~ 315 и ~ 340 нм, которые принадлежат Se^{3+} -дефектам. Во всём диапазоне видимой спектральной области присутствуют узкие и уширенные пики различных систем, связанных с переходами в TR^{3+} -ионах: Tb^{3+} (353, 380, 382 нм), Sm^{3+} (567, 605, 642 нм), Dy^{3+} (478, 484, 670, 759 нм).

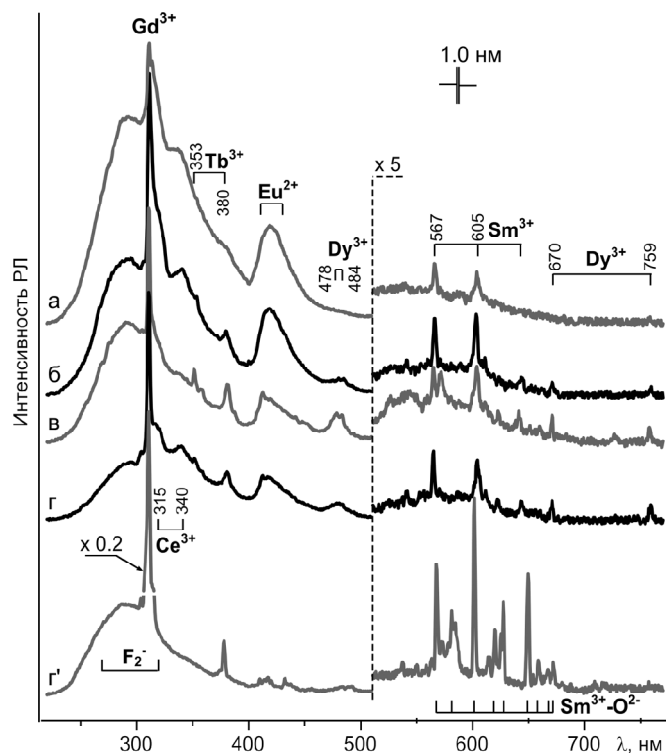


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции (300 K) образцов флюорита Сафьяновского месторождения: а — Ш1/166; б — Ш1/16а; в — Ш4/17; г, г' — Ш3/17 (г — сходный, г' — предварительный отжиг в течение 1 часа при 950 °C)

Fig. 4. Spectra of X-ray excited luminescence (300 K) of fluorite samples from Safyanovskoe deposit: а — Ш1/166; б — Ш1/16а; в — Ш4/17; г, г' — Ш3/17 (г — initial, г' — preparatory annealing during 1 hour at 950 °C)

В видимом диапазоне имеется также относительно интенсивный широкий пик с максимумом ~ 420 нм, принадлежащий Eu^{2+} .

Расшифровка спектров РЛ флюорита с различными типами зарядовой компенсации TR^{3+} в центрах свечения требует использования техники регистрации, позволяющей наблюдать тонкую структуру таких спектров [8]. Для этого нами был выбран диапазон 310—320 нм, в котором проявлена система, принадлежащая примесным ионам Gd^{3+} , с интенсивными пиками РЛ, обусловленными переходами в данных ионах — ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ (${}^6\text{P}_{7/2}$ — основные уровни, ${}^8\text{S}_{7/2}$ — возбуждённые уровни). Данный участок со спектром Gd^{3+} находится вблизи спектрального максимума аппаратурной чувствительности, что дало возможность провести здесь регистрацию спектров РЛ флюорита при максимально возможном для используемой люминесцентной аппаратуры спектральном разрешении (спектральная щель ~ 0.15 нм).

У флюоритов всех без исключения проб в диапазоне 310—320 нм наблюдался тонкоструктурированный спектр Gd^{3+} (рис. 5), состоящий практически из одной и той же группы узких и интенсивных линий (пиков). Самые яркие из них — линии 310.6, 311.1, 311.7, 313.4, 314.4 нм. Две последние линии (313.4 и 314.4 нм), обнаруженные во всех образцах, уверенно относятся к спектру кислородсодержащего дефекта $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Согласно исследованиям [9], спектр данного центра, полученный при использовании искрового флуороскопа, представлен квартетом линий

311.5, 312.3, 313.55, 314.65 нм и характерен для искусственного флюорита, кристаллизующегося в окислительных условиях (без добавления графита), или для искусственных или природных флюоритов, прокалённых в открытом тигле при температуре 900—1000 °C. Имеющийся у нас в распоряжении эталонный образец природного флюорита Сафьяновского месторождения, прокалённый в течение 1 часа при 950 °C в открытой стеклянной пробирке, имеет аналогичный спектр, состоящий из субэквидистантных узких линий (311.4, 312.2, 313.4, 314.4 нм), кратно спадающих по интенсивности от длинноволновых к коротковолновым. Присутствие тригональных (кислородсодержащих) дефектов во флюорите Сафьяновского месторождения подтверждается данными ЭПР [3].

Три другие линии — 310.6, 311.1 и 311.7 нм, судя по результатам работы [2], полностью соответствуют спектральным регистрациям РЛ диапазона 310—320 нм у природных флюоритов, спектры которых представляют собой суперпозицию спектров тетрагональных центров

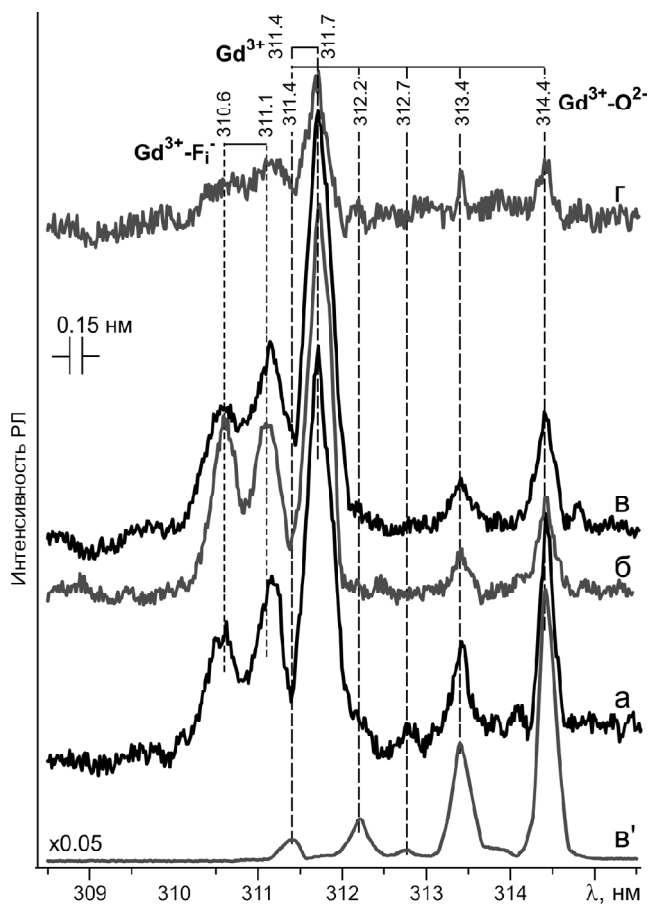


Рис. 5. Линии переходов ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ кубических (Gd^{3+}), тетрагональных ($\text{Gd}^{3+}-\text{F}_2^-$) и тригональных ($\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$) центров трехвалентных ионов гадолиния в спектрах рентгенолюминесценции (300 K) образцов флюорита: а — Ш1/16а; б — Ш4/17; в, в' — Ш3/17 (в — исходный, в' — предварительный отжиг в течение 1 часа при 950 °C); г — Ш1/166

Fig. 5. Lines of transitions ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ of cubic (Gd^{3+}), tetragonal ($\text{Gd}^{3+}-\text{F}_2^-$) and trigonal ($\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$) centers of trivalent gadolinium ions in the spectra of X-ray excited luminescence (300 K) of fluorite samples: а — Ш1/16а; б — Ш4/17; в, в' — Ш3/17 (в — initial, в' — preparatory annealing during 1 hour at 950 °C); г — Ш1/166



$Gd^{3+}-F_i^-$ (310.6 и 311.1 нм), а также центров кубической симметрии — Gd^{3+} (311.4 и 311.7 нм). Наличие данных дефектов также подтверждено при помощи ЭПР [3].

Изучение спектров РЛ флюорита с нескольких точек пробоотбора продемонстрировало значительную вариацию соотношений интенсивностей центров свечения в спектрах, принадлежащих различным редкоземельным ионам. Заметное различие соотношения вкладов парциальных спектров оказалось и у центров Gd^{3+} с различной симметрией ближайшего окружения. К примеру, вариация отношения наиболее яркой линии кубических центров (311.7 нм) к интенсивности самой яркой линии мультиплета тригональных центров (314.4 нм) составила примерно 1.5–4.0.

Обсуждение результатов исследований

Проведённое исследование позволяет утверждать, что кристаллизация гидротермального флюорита Сафьяновского месторождения, в структуре которого обнаружено присутствие редкоземельных дефектов с кислородным типом компенсатора, происходила в среде, в которой, по-видимому, имелся свободный кислород. Это выглядит несколько необычным, так как в большом числе примеров условия кристаллизации природного гидротермального флюорита имеют отчётливо выраженный восстановительный характер. В подтверждение этого, по данным работы [8], долевого вклад кислородсодержащих спектров $TR^{3+}-O^{2-}$ в общий совокупный спектр люминесценции у флюоритов различных месторождений, как правило, незначителен.

Однако всё же имеются примеры, не получившие исчерпывающего объяснения, когда данные кислородные центры вносят ощутимый вклад в спектрах люминесценции низко- и среднетемпературных гидротермальных флюоритов. К числу таких редких исключений, например, относится флюорит Гарсунуйского месторождения (Восточное Забайкалье) [8]. По данным этой же работы, флюориты с такими особенностями содержали небольшие концентрации редких земель. Случай с Сафьяновским месторождением на этом фоне выглядит по-иному. Судя по невысокой интенсивности F_2^- -полосы, которая подавляется с ростом концентрации TR^{3+} -дефектов [4], содержания редкоземельных элементов во флюорите Сафьяновского месторождения ожидаемо должны быть высокими. Действительно, в нём установлено заметно повышенное содержание иттрия (109–124 г/т). Флюорит в целом характеризуется сильным разбросом сумм РЗЭ (от десятков до нескольких тысяч г/т) со значительным преобладанием лёгких лантаноидов, с выраженной положительной аномалией Eu. При этом интенсивные проявления кислородсодержащих центров удавалось обнаруживать во всех спектрах люминесценции, независимо от концентраций примесей во флюорите и интенсивности проявления центров люминесценции редкоземельных ионов.

В попытке объяснения полученных данных мы пришли к заключению о кристаллизации флюорита в условиях повышенного редокс-потенциала и участии в процессе рудообразования Сафьяновского месторождения (по крайней мере, в момент флюоритообразования) обогащённых кислородом гидротермальных растворов. Основная причина данного феномена, по-видимому, обусловлена специфичной формационной особенностью Сафьяновского месторождения и ему подобных колчеданных объектов — их формированием на аэробных, самых верхних горизонтах земной коры. В числе наиболее близких гипотез,

объясняющих происхождение дискуссионных уральских колчеданных месторождений, уместно упомянуть популярное представление об их генезисе, в котором взаимодействующие с продуктами вулканической деятельности источники рудоносных гидротермальных растворов тесно связаны с притоком приповерхностных вод [1]. В то же время нельзя исключить, что кристаллизация флюорита явилась результатом более поздней стадии минералообразования, эпигенетической по отношению к основному колчеданному этапу и обусловленной метаморфическими или иными процессами активизации региона (см., например, [11]).

Выводы

Проведённое исследование спектров рентгенолюминесценции флюорита из руд Сафьяновского месторождения позволяет сделать ряд следующих заключений.

1. Флюорит Сафьяновского месторождения обогащён примесями редкоземельных элементов, которые образуют в структуре минерала три основных типа примесных дефектов, различающихся по симметрии ближайшего окружения — кубические, тетрагональные и тригональные.

2. Присутствие в структуре флюорита тригональных (кислородсодержащих) дефектов является генетической меткой кристаллизации флюорита в условиях повышенного редокс-потенциала среды из гидротермальных растворов, имеющих тесную связь рудоносных гидротерм с гидросферными приповерхностными водами, содержащими кислород.

Авторы благодарят Т. Н. Бушеневу (рутинная пробоподготовка, регистрация и обработка спектров рентгенолюминесценции).

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГ Коми НЦ УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270036-7), а также ИГГ УрО РАН (ГР № АААА-А18-118052590028-9).

Литература

1. Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.
2. Глухов Ю. В. Спектр рентгенолюминесценции Gd^{3+} как индикатор механизмов гидротермальной кристаллизации флюорита в карбонатных отложениях Пай-Хоя и Таймыра // Сыктывкарский минералогический сборник № 27. Сыктывкар, 1998. С. 110–124. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук. Вып. 98).
3. Глухов Ю. В., Лютов В. П., Сорока Е. И., Притчин М. Е. Кислородные центры во флюорите Сафьяновского медно-колчеданного месторождения — метка генетической связи рудоносных гидротерм с поверхностными водами // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 27–28.
4. Еришов Н. Н., Смолянский П. Л. Время жизни автолокализованного экситона — возможный типоморфный признак флюорита // Минералогический журнал. 1982. Т. 4. № 3. С. 72–74.
5. Контарь Е. С. Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2013. 199 с.



6. Красильщикова О. А., Таращан А. Н., Платонов А. Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наукова думка, 1986. 224 с.

7. Пишибрам К. Окраска и люминесценция минералов / Пер. с англ. А. М. Егорова; под ред. и с предисл. Г. Ф. Комовского. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 458 с.

8. Смолянский П. Л., Борзенков Ю. Т. Новые данные о кислородных TR^{3+}_{Ca} -центрах в природном флюорите (результаты рентгенолюминесцентных исследований) // ЗВМО. 1989. № 1. С. 101—109.

9. Степанов И. В., Феофилов П. П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита // ДАН СССР. 1956. Т. 108. № 4. С. 615—618.

10. Язева Р. Г., Молошаг В. П., Бочкарев В. В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского месторождения в среднеуральском ретрошарьяже // Геол. рудн. месторожд. 1991. Т. 33. № 4. С. 47—58.

11. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // Ore Geology Reviews. 2017. V. 85. P. 30—63.

References

1. Vikentev I. V. *Usloviya formirovaniya i metamorfizm kolchedannyh rud* (Formation Conditions and Metamorphism of Massive Sulfide Ores). Moscow: Nauchnyi Mir, 2004, 344 pp.

2. Glukhov Yu. V. *Spektr rentgenolyuminesentsii Gd^{3+} kak indikator mekhanizmov gidrotermal'noy kristallizatsii flyuorita v karbonatnyh otlozheniyah Pay-Hoya i Taymyra* (X-ray excited luminescence spectrum of Gd^{3+} as mechanism indicator of the hydrothermal crystallization of fluorite in carbonate sediments of Pay-Khoy and Taymyr). *Syktvykarskiy mineralogicheskiy sbornik № 27* [Syktvykar mineralogical collected volume № 27]. Proceedings of Institute of geology of Komi scientific centre of Ural division of Russian academy of sciences (Proc. of Inst. of geol. of Komi sc. cent. of Ural div. of Rus. acad. of sc.). 1998, Issue 98, pp. 110—124.

3. Glukhov Yu. V., Lutoev V. P., Soroka E. I., Pritchinn M. E. *Kislородnye centry vo flyuorite Saf'yanovskogo medno-kolchedannogo mestorozhdeniya — metka geneticheskoy svyazi rudonosnyh gidroterm s poverhnostnymi vodami* (Oxygenous centres in fluorite from massive sulfide ores of Safyanovskoe deposit — the note of genetic relation of ore-bearing hydroterms with surface waters). Modern problems of theoretical, experimental, and applied mineralogy (Yushkin Memorial

Seminar — 2018). Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktvykar, IG Komi SC UB RAS Publ., 2018, pp. 27—28.

4. Ershov N. N., Smolyansky P. L. *Vremya zhizni avtolokalizovannogo eksitona — vozmozhnyy tipomorfnyy priznak flyuorita* (Lifetime of self-trapped exciton — probable typomorphic characteristic of fluorite). *Mineralogicheskiy zhurnal* (Mineralogical Journal (Ukraine)). Kiev, 1982, V. 4, No. 3, pp. 72—74.

5. Kontar E. S. *Geologo-promyshlennyye tipy mestorozhdeniy medi, tsinka, svintsa na Urale (geologicheskie usloviya razmeshcheniya, istoriya formirovaniya, perspektivy)* (Geological—industrial types of copper, zinc, lead deposits in the Urals (geological conditions of setting, history of formation, perspectives)). Ekaterinburg: UGGU Publ., 2013, 199 p.

6. Krasilshchikova, O. A., Tarashchan, A. N., Platonov, A. N. *Okraska i lyuminesentsiya prirodnogo flyuorita* (Color and luminescence of natural fluorite). Kiev: Naukova dumka, 1986, 224 p.

7. Pshibram K. *Okraska i lyuminesentsiya mineralov* (Color and luminescence of minerals). Translated from English by A. M. Egorov; under red. and with introd. G. F. Komovsky. Moscow, Publisher: Izd-vo inostr. lit, 1959, 458 p.

8. Smolyansky P. L., Borzenkov Yu. T. *Novye dannye o kislородnyh TR^{3+}_{Ca} -tsentrah v prirodnom flyuorite (rezul'taty rentgenolyuminesentsnyh issledovaniy)* (New data about oxygenous TR^{3+}_{Ca} -centres in natural fluorite (X-ray excited luminescence investigation results)). *Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* (Proceedings of the Russian Mineralogical Society). 1989, No. 1, pp. 101—109.

9. Stepanov I. V., Feofilov P. P. *O dvuh tipah spektrov lyuminesentsii redkih zemel' v iskusstvennykh kristallakh flyuorita* (On two types of luminescence spectra of rare earths in artificial crystals of fluorite). *Doklady Akademii Nauk SSSR* (Proceedings of the USSR Academy of Sciences), 1956, V. 108, No. 4, pp. 615—618.

10. Yazeva R. G., Moloshag V. P., Bochkarev V. V. *Geologiya i rudnye paragenезисы Saf'yanovskogo mestorozhdeniya v sredneuralskom retroshar'yazhe* (Geology and Ore Mineral Assemblages of the Safyanovskoe Deposit in the Central Ural Back Thrust Sheet). *Geol. rudn. mestorozhd.* 1991, V. 33, No. 4, pp. 47—58.

11. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology. Ore Geology Reviews. 2017, V. 85, pp. 30—63.



ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИПЫ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ*

А. Б. Макаров, А. Г. Талалай, Г. Г. Хасанова

Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

fgg.gpr@m.ursmu.ru

Изучение техногенных месторождений определяется необходимостью их переработки как дополнительного источника минерального сырья. Для этих целей необходимо обобщение опыта исследований подобных объектов и выделение главных геолого-промышленных типов для первоочередной отработки.

Объект исследования — техногенные месторождения черных, цветных и благородных металлов Уральского региона.

Выделены возможные геолого-промышленные типы техногенных месторождений. Основанием для этого послужили данные исследований, выполненных в последние годы. Главные геолого-промышленные типы техногенных месторождений рассмотрены на примере Уральского и других регионов России. Основными из них для черных металлов являются хвостохранилища и шлаковые отвалы, для цветных металлов, значительная часть которых является комплексными (Cu, Zn, Au, Ag), — породные отвалы, шламоохранилища и шлаковые отвалы. Для благородных металлов в качестве геолого-промышленных типов выделены отвалы вмещающих пород, техногенные россыпи и хвостохранилища.

Ключевые слова: *техногенез, техногенные месторождения, геолого-промышленные типы, черные, цветные и благородные металлы.*

ABOUT GEOLOGICAL-INDUSTRIAL TYPES OF TECHNOGENIC DEPOSITS*

A. B. Makarov, A. G. Talalay, G. G. Khasanova

Ural State Mining University, Ekaterinburg

The study of technogenic deposits is determined by the need for their processing as an additional source of mineral raw materials. For these purposes, it is necessary to generalize the experience of researching similar objects and to identify the main geological-industrial types for priority work.

The object of the study is technogenic deposits of black, nonferrous and noble metals of the Urals region.

Possible geological and industrial types of technogenic deposits are identified. The basis for this was the research data carried out in recent years. The main geological-industrial types of technogenic deposits are examined by the example of the Urals and other regions of Russia. The main ones for ferrous metals are tailing dumps and slag dumps, for non-ferrous metals, a significant part of which are complex (Cu, Zn, Au, Ag) — rock dumps, sludge dumps and slag dumps. For precious metals, were chosen as geological and industrial types dumps of enclosing rocks, technogenic placers and tailings.

Keywords: *technogenesis, technogenic deposits, geological-industrial types, black, non-ferrous and noble metals.*

*Временные отраслевые методические рекомендации по оценке техногенных ресурсов предприятий цветной металлургии. М.: Цветметинформация, 1990 (см. также Оленин В. В. и др. Технико-экономическая оценка техногенных месторождений цветных металлов. ЦНИИ экономики и информации цветной металлургии. Сер. Экономика цветной металлургии. Вып. 2. М., 1990) касаются только некоторых аспектов проблемы [12].

В настоящее время действующими МР являются «Методическое руководство по изучению и эколого-экономической оценке техногенных месторождений» (утв. ГКЗ 25.02.1994), где есть содержание термина «техногенные месторождения», соответствующие в целом приведенному нами во «Введении».

Термин «геолого-промышленные типы» приводится авторами по аналогии с природными месторождениями, для техногенных месторождений он ранее не применялся, на балансе ГКЗ пока стоит не так много подобных объектов, поэтому в тексте авторы добавляют для этих случаев «вероятные геолого-промышленные типы».

*Temporary sectoral methodological recommendations for assessment of technogenic resources of non-ferrous metallurgy enterprises. Moscow: Tsvetmetinformatsiya, 1990 (in Russian) (see also Olenin V. V. et al., Technical and Economic Assessment of Technogenic Deposits of Non-Ferrous Metals, Central Research Institute of Economics and Information of Non-Ferrous Metallurgy. Series Economics of Non-Ferrous Metallurgy, Issue 2, Moscow, 1990 (in Russian)) consider only some aspects of the problem [12].

Currently active recommendations are «Guidelines for Study and Ecological and Economic Assessment of Technogenic Deposits» (agreed 25.02.1994) (in Russian), where the content of the term «technogenic deposits», corresponding to our introduction.

The term «geological-industrial types» is given by the authors by analogy with natural deposits, it was not previously applied for technogenic deposits, there are not so many similar objects, therefore in the text the authors added «probable geological-industrial types» for these cases.



Введение

Происходящее в последнее столетие активное развитие процессов техногенеза и связанное с ним накопление техногенных минеральных образований в виде отходов горнодобывающего, металлургического, топливно-энергетического и других производств привело к формированию техногенных месторождений, под которыми понимаются техногенные минеральные образования, по количеству и качеству содержащегося техногенного сырья пригодные для экономически эффективного использования в сфере материального производства.

Решение многих, в том числе экологических, проблем горнопромышленных регионов России в значительной мере связано с освоением техногенных месторождений, которые в последние десятилетия привлекают особое внимание и как источник дополнительных резервов минерально-сырьевой базы России. Основными направлениями использования техногенного сырья в настоящее время являются производство строительных материалов, использование данного сырья в стройиндустрии без дополнительной переработки, а также получение различных металлов. Последнее направление является весьма важным, поскольку наблюдается сокращение запасов высококачественных руд, освобождаются мощности на обогатительных фабриках и металлургических заводах, и вовлечение в разработку подобных объектов позволит при меньших капитальных затратах добиться повышения эффективности производства. На это указывает имеющийся положительный как отечественный, так и зарубежный опыт (США, ЮАР, Канада и др.) [15] использования техногенного сырья в качестве минерального. В России, по данным ВИЭМС (В. Г. Боков и др., Всероссийский съезд геологов, 2000), только в техногенных образованиях цветной металлургии содержатся (тыс. т): Cu — 7790, Pb — 980, Zn — 9000 и многие другие компоненты в промышленных количествах.

В настоящее время сформирована основная правовая и методическая база, позволяющая проводить лицензирование и геологоразведочные работы на техногенных месторождениях, выполнен их кадастровый учет, существует значительное количество исследований по строению и минеральному составу этих объектов [7–9, 11]. Все это позволяет выделить геолого-промышленные типы подобных месторождений, определяющиеся их составом и преобразованиями в процессе выветривания, а также техническими параметрами, включающими способ формирования объекта, площадь, мощность, объем и т. д.

Цель работы — выделение главных геолого-промышленных типов для первоочередной отработки на основании данных исследований, выполненных в последние годы на Урале и в ряде других регионов России и СНГ [1, 2 и др.].

Геолого-промышленные типы техногенных месторождений

Черные металлы. Характеристика геолого-промышленных типов возможна на примере техногенных месторождений, сформированных предприятиями черной металлургии, освоение которых для ряда регионов России наиболее актуально. Согласно данным [6, 7], они подразделены на генетические классы месторождений, формирующихся в процессе обогащения железных руд и металлургического передела.

Первый геолого-промышленный тип техногенных месторождений железа представлен хвостохранилищами,

вмещающими значительные объемы отходов обогащения — хвостов мокрой и сухой магнитной сепарации. Примером может служить хвостохранилище Качканарского ГОК, где складировались хвосты мокрой магнитной сепарации — отходы обогащения титаномагнетитовых руд. Материал хвостов достаточно однороден, с преобладающим фракционным составом 0.5–1.5 мм, в его минеральном составе преобладает пироксен (до 90 %), реже амфибол, оливин, плагиоклаз и рудный минерал — титаномагнетит; отмечаются стабильные содержания одного из редких металлов — скандия, представляющие промышленный интерес. Второй геолого-промышленный тип включает отвалы шлаков черной металлургии, наиболее значительными из которых на Урале являются шлакоотвалы Металлургического завода им. А. К. Серова, Нижнетагильского, Магнитогорского и Челябинского металлургических комбинатов. В отвалы раздельно поступают доменные и мартеновские шлаки, которые значительно отличаются по минеральному и химическому составу: так, содержание SiO_2 в доменных шлаках Металлургического завода им. А. К. Серова составляет 42.82 мас. %, в мартеновских — 18.86 мас. %. Большая часть шлаковых отвалов разрабатывается, при этом получают металлический скрап и шлаковый щебень.

Цветные металлы. Предприятия медной отрасли цветной металлургии образуют техногенные месторождения, включающие следующие геолого-промышленные типы: 1) отвалы, связанные с добычей медных руд; 2) хвостохранилища обогатительного производства; 3) отвалы металлургического передела [7]. Распределение техногенных месторождений цветных металлов на примере Уральского региона, в пределах которого зародилась металлургия России, показано на рис. 1. *Первый тип* здесь формируется в виде отвалов вмещающих пород и некондиционных руд и рассматривается как один из дополнительных источников данного вида минерального сырья. Так, в США в результате переработки отвалов медных месторождений штата Мичиган получено 6 млн т меди [15]. В пределах Уральского региона известны как старые отвалы, так и современные, формирующиеся до настоящего времени. Образование старых отвалов связано с разработкой месторождений медистых песчаников на западном склоне Урала для Пыскорского медеплавильного завода (пущен в эксплуатацию в 1634 г.), который располагался в 14 км к северо-западу от Соликамска. У рудников скапливались отвалы медистых песчаников с сульфидным оруденением и содержанием Cu менее 2 %. В начале XX века разрабатывались отвалы Гумешевского месторождения (сырьевая база Полевского завода, построенного в 1724 г.). Для переработки отвалных руд, накопившихся за 150 лет работы рудника и содержащих в среднем 0.8 % Cu, в 1907 г. был построен гидрометаллургический завод, на котором руды перерабатывались агитационным серно-кислотным выщелачиванием. Все эти отвалы за 12 лет (1907–1919 гг.) были переработаны.

Значительное количество подобных объектов, которые сформированы предприятиями медной промышленности, находится в пределах Уральского региона (рис. 1).

Так, на территории бывшего рудника им. III Интернационала суммарный объем вскрышных и вмещающих пород на пяти площадках возле шахт превышает 800 тыс. м³. Наряду с медью и цинком здесь фиксируются высокие содержания Au — 0.5 г/т, Ag — 13.8 г/т, Pb, Hg, Mo, Cd, As. Примером техногенных месторождений это-



го типа могут служить отвалы Бурибаевского ГОКа в республике Башкортостан, сформированные при добыче медно-колчеданных руд вначале Бурибаевского, а затем Маманского и Октябрьского месторождений. Три отвала вскрышных пород Бурибаевского месторождения размещены на юго-восточном, южном и юго-западном бортах карьера. Содержание полезных компонентов в отвале составляет: Cu — 0.7 %, Zn — 0.12 %, S — 7.18 %, Au — 0.51 г/т, Ag — 4.44 г/т. По результатам исследований ГУП УКГЭ «Уралзолоторазведка» [6], в отвале № 1 содержится: Cu — 23870 т, Zn — 4092 т, Au — 1705 кг, Ag — 15343 кг.

Отвалы разработки Аллареченского сульфидного медно-никелевого месторождения в западной части Кольс-

кого полуострова изучены С. Г. Селезевым и А. Н. Степановым [13]. Объем отвала — 6.7 млн м³ (более 12 млн т), породы в нем представлены гнейсами, гранитогнейсами, амфиболитами и в разной степени оруденелыми вмещающими породами: перидотитами, оливинитами и др. Руды в отвале представлены двумя типами — массивными (сплошными) и вкрапленными. Основными рудными минералами являются пирротин, пентландит и реже халькопирит, которые находятся в тесном парагенезисе с магнетитом. Средние содержания в рудах (%): Ni — 1.57, Cu — 1.34, Co — 0.029. Месторождение разведано канавами, шурфами и траншеями и позиционируется как новый геолого-промышленный тип техногенных месторожде-



Медная отрасль / Copper industry

- Породные отвалы / Rock dumps:
 1. Красноуральского МПК / Krasnouralsky Complex
 2. АО «Волковский рудник» / Volkovsky Rudnik
 3. Рудника им. III Интернационала / 3rd International
 4. Кировградского МПК / Kirovgradsky Complex
 5. Дегтярского РУ / Degtyarskiy ore district
 6. Учалинского ГОК / Uchalinsky MPC
 7. Сибайского м-ния / Sibayskoye deposit
 8. М-ния Бакр-Тау / Bakr-Tau deposit
 9. Гайского ГОК / Gaisky MPC
 10. М-ния Яман-Касы / Yaman-Kasy deposit

- Хвостохранилища / Tailing storages:
 11. Туринской ОФ / Turinskaya PF
 12. Красноуральской ОФ / Krasnouralskaya PF
 13. Кировградской ОФ / Kirovgradskaya PF
 14. Среднеуральской ОФ / Sredneuralskaya PF
 15. Пышминской ОФ / Pyshminskaya PF
 16. Карабашской ОФ / Karabashskaya PF
 17. Учалинской ОФ / Uchalinskaya PF
 18. Сибайской ОФ / Sibayskaya PF
 19. Бурибаевской ОФ / Buribaevskaya PF
 20. Гайской ОФ / Gaiskaya PF

- ▲ Шлаковые отвалы / Slag dumps:
 21. Красноуральского МПК / Krasnouralsky Complex
 22. Кировградского МПК / Kirovgradsky Complex
 23. Среднеуральского МЗ / Sredneuralsky Plant
 24. Карабашского МЗ / Karabashsky Plant
 25. Башкирского МСК / Bashkirsky Complex
 26. Полевского МЗ / Polevsky Plant
 27. Медногорского МСК / Mednogorsky Complex

Алюминиевая отрасль / Aluminum industry

- Отвалы СУБР / Dumps of Northern Ural bauxite mine
- ▲ Красные шламы / Red mud:
 29. Уральского АЗ / Uralsky AP
 30. Богословского АЗ / Bogoslovsky AP

Никелевая отрасль / Nickel industry

- Породные отвалы / Rock dumps:
 31. Серовского м-ния / Serovskiy deposit
 32. Липовского м-ния / Lipovskiy deposit
 33. Шлаковый отвал РНЗ / Slag dump of RNP

Рис. 1. Схема размещения основных техногенных месторождений цветной металлургии Уральского региона

Fig. 1. The layout of the main technogenic deposits of non-ferrous metallurgy in the Ural region



ний, сформированный отходами, образующимися при добыче сульфидных медно-никелевых руд. В то же время отмечается, что в результате окисления значительная часть руд отвалов теряет свои первоначальные свойства, а процесс выщелачивания сульфидов не прекращается даже в зимний период.

Техногенные месторождения этого типа в других регионах России изучены не столь детально. В Хакасии в 60-х годах закончилась эксплуатация месторождения Юлия — Медное, из его руд добывались Cu, Mo и попутно Au; с 1953 г. открытым способом обрабатывается Сорское медно-молибденовое месторождение. Территориальным балансом учитываются отвалы бедных руд Сорского ГОКа, содержащие 9019 т молибдена. В целом Сорским ГОКом сформированы три отвала с общим объемом складированной массы более 315 млн м³ [14]. Техногенные ресурсы цветных металлов в Восточном Казахстане в основном связаны с отработкой Риддер-Сокольного месторождения и сосредоточены в 11 отвалах пород, накопленных с 1946 по 1997 гг. в объеме 16 178.9 тыс. м³. Средние содержания цветных металлов в них составляют (%): Zn — 0.15 (запасы 38.34 тыс. т); Pb — 0.1 (запасы 38.9 тыс. т); Cu — 0.09 (запасы 35 тыс. т) [2, 12].

Основанием для выделения отвалов месторождений цветных металлов в отдельный геолого-промышленный тип является постановка на государственный баланс отвалов Аллареченского месторождения, оценка ресурсов и постановка на кадастровый учет ряда объектов Уральского региона и Хакасии. Первоочередными объектами исследования и последующей отработки здесь представляются отвалы бедных забалансовых руд.

Техногенные месторождения, связанные с обогащательным производством цветной металлургии, представлены хвостохранилищами обогащательных фабрик (техногенные месторождения намывного типа, по В. В. Оленину и др. [12]). В зарубежной практике (США, ЮАР, Австралия) переработке хвостов уделяется значительное внимание. Так, установки по доизвлечению меди из хвостов текущей переработки действуют на фабриках в США, Заире, Австралии, на Филиппинах [15].

В Уральском регионе обогащательное производство медной отрасли представлено в Свердловской (Турьинская, Красноуральская, Кировградская и Среднеуральская ОФ), Челябинской (Карабашская ОФ), Оренбургской (Гайская ОФ) областях и республике Башкортостан (Бурибаевская, Сибайская, Учалинская ОФ).

Красноуральская ОФ производит складирование хвостов в Сорьинском шламохранилище, введенном в эксплуатацию в 1965 г. Рудные минералы в хвостах представлены пиритом, халькопиритом, реже теннантитом, ковеллином. Согласно данным [13], запасы хвостов составляют 20.35 млн т, Cu — 71.39 тыс. т при среднем содержании 0.35 %, Zn — 125.11 тыс. т при среднем содержании 0.61 %. Хвосты содержат Au — 1.23 г/т и Ag — 16.4 г/т. На пиритном хвостохранилище Среднеуральской ОФ выполнены разведочные работы: по квадратной сети (60 × 60 м) пробурено 137 скважин [12]. По этим данным запасы хвостов составили 17.02 млн т, запасы Cu при среднем содержании 0.2 % — 57.98 тыс. т, Zn при среднем содержании 0.44 % — 74.88 тыс. т. Для хвостохранилища Бурибаевской ОФ на необводненной части также проведена разведка колонковыми скважинами по сети 50 × 50 м. Анализ распределения меди и серы показал, что наибольшие их концентрации приурочены к местам слива шламов в юго-

западной части. Объем шламов составил 3962.4 тыс. т при среднем содержании Cu — 0.54 %, Zn — 0.17 % и S — 28.18 %, содержание Au — 1.2 г/т, Ag — 10.3 г/т.

Хвостохранилища Салаирского ГОКа (Салагаевский лог, Поганный лог, Дюков лог) были изучены С. Б. Бортниковой и др. [1]. Наиболее высокими содержаниями ценных компонентов обладает Дюков лог, в среднем: Pb — 0.76 %, Zn — 0.5 %, BaCO₄ — 24.6 %, Au — 0.33 г/т, Ag — 34.85 г/т, что определяется более высокими концентрациями полезных компонентов в верхних частях рудных тел, с которых начиналась разработка месторождения. На территории Восточного Казахстана известно 9 хвостохранилищ, 3 накопителя легкой фракции и один накопитель пиритного концентрата. Отходы обогащения Зырянской ОФ размещены в старом и действующем хвостохранилищах и накопителе легкой фракции и составляют свыше 120 млн т хвостов и 20 млн т легкой фракции. Содержание полезных компонентов в старом хвостохранилище (запасы хвостов — 23.76 млн т): Cu — 0/1 % (32.76 тыс. т), Pb — 0.2 % (47.52 тыс. т), Zn — 0.43 % (102.17 тыс. т), Au — 0.2 г/т (4750 кг), Ag — 5.9 г/т (140.18 т) [2].

Техногенные месторождения, связанные с металлургическим переделом в медной отрасли, формируются в виде отвалов металлургических шлаков и представляют в настоящее время особый интерес. В Уральском регионе они расположены в пределах территорий таких крупных предприятий, как Среднеуральский медеплавильный завод, Красноуральский, Карабашский медеплавильные комбинаты, Медногорский медно-серный комбинат. Известны и отвалы несуществующих ныне заводов: за время работы медеплавильных заводов в Прикамье были сформированы первые месторождения этого типа, содержащие Cu, V, Ni, Co, Au, Ag. Основные скопления таких шлаков в границах Пермского края находятся в пределах ранее существовавших заводов: Юговского, Бымовского, Бизярского, Курашамского, Ашапского, Уинского и Троицкого. Общее количество шлаков оценивается в 3000 тыс. т, запасы меди — в 40 тыс. т.

Шлаковый отвал Кировградского медеплавильного комбината исследовался неоднократно. Так, в 1982 г. трестом «Уралцветметразведка» установлено, что общие запасы шлаков составляли 15008 тыс. т при следующих содержаниях полезных компонентов (% мас.): Cu — 0.59; Zn — 2.4; Pb — 0.13; Au — 0.42 г/т; Ag — 7.8 г/т. Объем складированных шлаков на 2000 год составил 20765.5 тыс. т. В настоящее время разрабатываются отвалы литых медеплавильных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода и Карабашского медеплавильного комбината. Шлаковый отвал Среднеуральского медеплавильного завода формируется с 1940 г. и является действующим, в составе шлаков преобладают файлит (80 %) и магнетит (10 %), содержание полезных компонентов: Cu — 0.7–0.9 %; Zn — 3–4 %; Au — 0.2–0.4 г/т; Ag — 3.4–5.0 г/т. Переработка шлаков производится на обогащательной фабрике, при этом получают медный концентрат и отходы обогащения — пески. Полученный медный концентрат с содержанием твердого вещества 50–60 % и концентрацией меди от 10 до 20 % поступает в шихтовальное отделение медеплавильного цеха, пески переработки шлаков широко используются для рекультивации нарушенных земель.

Металлургические шлаки являются наиболее интенсивно используемым в настоящее время техногенным сырьем в целях извлечения металлов. При этом часть от-



валов уже отработана, в частности отвалы гранулированных шлаков Московского медеплавильного и медэлектродного завода, которые предварительно были разведаны по сети 25×25 м. Это даёт основание для выделения шлаковых отвалов в качестве геолого-промышленного типа техногенных месторождений.

Помимо главных типов техногенных месторождений, формируемых при добыче и переработке медных руд, как второстепенные объекты для изучения и последующего получения цветных металлов в Уральском регионе рассматриваются отвалы пиритных огарков и металлоносные грунты производственных предприятий. Так, в пиритных огарках содержится до 0.6 % Cu и до 1.25 % Zn при максимальных содержаниях Au — 4–5 г/т, Ag — 30–40 г/т; разработаны технологии их комплексной переработки [9]. Во всех типах техногенных месторождений меди Уральского региона ценность помимо Cu и Zn представляют благородные металлы (рис. 2).

Что касается *никеля*, на Урале известны объекты, сформированные при добыче силикатных никелевых руд. Примером могут служить отвалы забалансовых руд отработанного Липовского месторождения, где складировано 1560 тыс. т буро-железняковых руд с содержанием Ni 0.6–0.7 %. В забалансовых железных бобово-конгломератовых рудах Серовского рудника содержится 40.27 % Fe и 0.26 % Ni. Техногенные месторождения, связанные с металлургическим переделом, представлены отвалом Режского никелевого завода, где находятся гранулированные шлаки шахтной плавки на штейн силикатных никелевых руд (11698.4 тыс. т). Шлаки имеют преимущественно пироксеновый (диопсидовый) состав, содержание Ni — 0.12–0.15 %.

Не осваиваются в настоящее время и техногенные месторождения *алюминиевой отрасли*. Отвалы, связанные с добычей бокситов, формируются при проведении горно-подготовительных и очистительных работ на Северном Урале, где во внешних отвалах находится более 320.5 тыс. м³ вмещающих пород, в которых содержится от 5 до 25 % боксита преимущественно красной разновидности, который может быть выделен грохочением в виде мелкой фракции, состоящей из боксита (50–55 %) и известняка (40–45 %).

При металлургической переработке бокситов образуется значительное количество красных шламов, представляющих собой смесь шлаков гидрохимии и спекания бокситов, объёмы которых весьма значительны. Так, в законсервированном шламохранилище № 1 Богословского алюминиевого завода находится около 30 млн т красных шлаков. Среднее содержание Al — 13.72 %, запасы — около 4 млн т. Помимо получения глинозема предлагаются и другие направления использования красных шлаков [4].

Благородные металлы. Техногенные месторождения благородных металлов различных типов известны как в России, так и в мире. В. А. Макаровым [8] подобные объекты подразделены на две группы: 1) литотехногенные, формирующиеся при переработке руд, песков и пород, отделенных от массива; 2) остаточные, включающие месторождения и их части, испытавшие техногенное воздействие в массиве. Главными геолого-промышленными типами техногенных месторождений благородных металлов в настоящее время являются отвалы вмещающих пород, техногенные россыпи и хвостохранилища обогатительных фабрик. Промышленная ценность техногенных россыпей обусловлена способом первичной разработки, принятыми в то время условиями, уровнем развития техники, технологией производства работ, качеством их выполнения. По спосо-

бу первичной разработки и связанному с ним способу формирования отвалов техногенные россыпи подразделяются на следующие типы: отвалы торфов вскрыши, отвалы хвостов промывки дражной разработки и отвалы хвостов промывки гидромеханизированной разработки.

Многочисленные дражные отвалы образованы Невьянским прииском. Техногенные отложения дражной разработки представлены эфельными отвалами хвостов промывки. Эфельная и галечная фракции промышленного пласта после промывки и извлечения металла укладываются в соответствующие отвалы наклонными слоями в

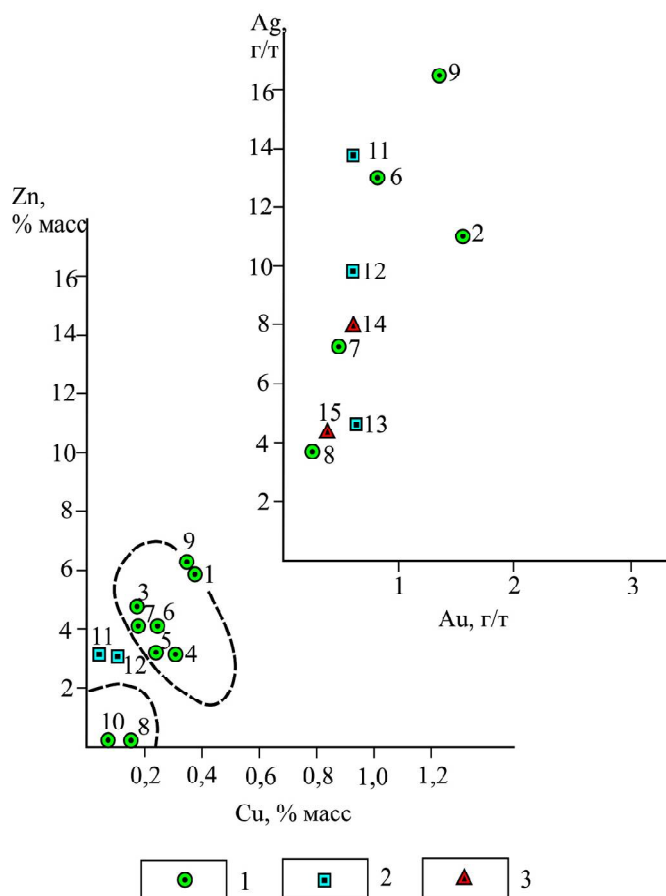


Рис. 2. Распределение полезных компонентов в техногенно-минеральном сырье медной отрасли цветной металлургии: 1 — хвосты; 2 — породы отвалов; 3 — медеплавильные шлаки. Номера на диаграмме: обогатительные фабрики: 1 — Учалинская, 2 — Бурибайская, 3 — Сибайская, 4 — Гайская, 5 — Карабашская, 6 — Среднеуральская, 7 — Кировградская, 8 — Пышминская, 9 — Красноуральская, 10 — Турьинская; отвалы: 11 — рудника им. III Интернационала, 12 — Ольховского, 13 — Бурибаевского; шлаки: 14 — Кировградского МК, 15 — СУМЗ

Fig. 2. Distribution of useful components in the technogenic-mineral raw materials of the copper branch of non-ferrous metallurgy: 1 — tails; 2 — rocks of the dumps; 3 — copper smelting slags. The numbers on the diagram are as follows: Enrichment Factories: 1 — Uchalinskaya, 2 — Buribayskaya, 3 — Sibayskaya, 4 — Gaiskaya, 5 — Karabashskaya, 6 — Sredneurskaya, 7 — Kirovgradskaya, 8 — Pyshminskaya, 9 — Krasno-Uralskaya, 10 — Turinskaya; dumps: 11 — Deposit III International, 12 — Olkhovsky, 13 — Buribaevsky; slags: 14 — Kirovgrad MK, 15 — Sredneursky Copper Plant



порядке, обратном их размещению в россыпи. В галечно-эфельных фракциях в долине р. Серебрянки установлены повышенные (до 60—120 мг/м²) содержания золота.

Хвостохранилище Березовского рудника на Урале содержит более 14 млн т отвалных хвостов, в гранулометрическом составе которых преобладают тонкие классы. За счет естественного перераспределения материала в краевых частях хвостохранилища формируются сульфидные прослои (0.5—3 см) с песчаной массой при ширине таких прослоев десятки метров, к длине сотни метров. Содержание золота в таких прослоях в двух пробах — 12.6 и 20.1 г/т при среднем содержании в хвостохранилище 0.2 г/т. Содержание золота в отходах обогащательных и золотоизвлекательных фабрик Восточного Казахстана составляет от 0.1 до 2 г/т, а в техногенных россыпях — от 200 до 500 мг/м³ и выше. Основная масса золота в подобных образованиях представлена коллоидной и тонкодисперсной формами. В хвосты обогащательных фабрик поступала часть золота, связанного с сульфидными и нерудными минералами, которая под действием окислительных процессов высвобождалась и накапливалась в илистых фракциях. Наиболее высокие концентрации золота фиксируются в хвостохранилищах Ажтальской ОФ (количество накопленных хвостов — 350 тыс. т при содержании золота 1.86 г/т), Бакырчикского сульфидного завода (135 тыс. т хвостов при содержании золота 3.9 г/т) [2, 3].

Учитывая эти данные, можно полагать, что главным геолого-промышленным типом техногенных месторождений золота будут служить хвостохранилища обогащательных фабрик. Второстепенными техногенными источниками золота являются старые отвалы разработки месторождений, отвалы пиритных огарков и золотоотвалы ТЭС. Примером могут служить отвалы Березовского рудника, где содержание золота по единичным пробам составило 1.31—1.65 г/т, а также отвалы некоторых колчеданных месторождений. В поверхностных условиях такое золото переходит в свободное состояние и может извлекаться с помощью современных гравитационных методов.

Выводы

Техногенные минеральные месторождения черных, цветных и благородных металлов, сформированные в последние столетия, образуют новый вид месторождений минерального сырья, представляющий определенный резерв минерально-сырьевых ресурсов России. Подобные объекты расположены преимущественно в горнопромышленных регионах и промышленных узлах, что может способствовать их успешному освоению, учитывая при этом возможное улучшение экологической ситуации в пределах данных территорий. Проведенные ранее исследования подобных объектов сводились преимущественно к их кадастровой оценке [9] и разработке технологий переработки техногенного сырья, в настоящее время возможно выделение ведущих геолого-промышленных типов подобных месторождений, где в числе главных выделяются отвалы горно-рудных предприятий и хвостохранилища, и второстепенных, содержащих цветные и благородные металлы — техногенные минеральные образования различных отраслей промышленности. Большая часть таких месторождений является комплексными, содержащими целый ряд полезных компонентов, что необходимо учитывать как при их оценке, проведении необходимых для их освоения геолого-разведочных работ, так и последующей разработке.

Литература

1. Бортникова С. Б., Айрияну А. А., Колонин Г. Р. и др. Геохимия и минералогия техногенных месторождений Салаирского ГОКа // Геохимия. 1996. № 2. С. 171—185.
2. Ганженко Г. Д. Техногенные минерально-сырьевые ресурсы цветных и благородных металлов Восточного Казахстана. Усть-Каменогорск: ВКТГУ, 1999. 174 с.
3. Квятковский С. А., Кожасметов С. М., Оспанов Е. А., Семенова А. С. Техногенные материалы на предприятиях Казахстана, перерабатывающих медные, полиметаллические руды и перспективы их комплексного использования // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: Труды конгресса с междунар. участием. Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 25—28.
4. 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.
5. Макаров А. Б., Гуман О. М., Антонова И. А., Захаров А. В. Техногенно-минеральные месторождения пиритных огарков и их влияние на природную окружающую среду // Известия Уральского государственного горного университета. 2012. Вып. 27—28. С. 38—45.
6. Макаров А. Б., Хасанова Г. Г. Типизация техногенных месторождений (на примере Уральского региона) // Современные концепции развития науки: Сб. статей междунар. науч. конф. Уфа: МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2017. С. 20—24.
7. Макаров А. Б., Хасанова Г. Г. Цветные и благородные металлы в техногенных минеральных месторождениях // Геология и полезные ископаемые Урала и Сибири: к 95-летию кафедры геологии, поисков и разведки месторождений полезных ископаемых: науч. моногр. Урал. гос. горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2017. С. 150—160.
8. Макаров В. А. Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. Красноярск, 2001. 132 с.
9. Мормиль С. И., Сальников В. Л., Хасанова Г. Г. и др. Техногенные месторождения Среднего Урала и оценка их воздействия на окружающую среду. Екатеринбург: НИИ-Природа, 2002. 206 с.
10. Никонов В. Н. Техногенные ресурсы Бурибаевского горно-обогатительного комбината // Реновация: отходы — технологии — доходы: Тез. докл. всерос. науч.-практ. конф. Уфа, 2004. С. 171—174.
11. Ожогина Е. Г., Котова О. Б., Якушина О. А. Горнопромышленные отходы: минералогические особенности // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2018. № 6. С. 43—49. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-6-43-49.
12. Оленин В. В., Еришов Л. Б., Беликова И. В. Технико-экономическая оценка техногенных месторождений цветных металлов // ЦНИТИ экономики и информации цветных металлов. Сер. Экономика цветной металлургии. Вып. 2. М., 1990. 60 с.
13. Селезнев С. Г., Степанов Н. А. Отвалы Аллареченского сульфидного медно-никелевого месторождения как новый геолого-промышленный тип техногенных месторождений // Известия вузов. Горный журнал. 2011. № 5. С. 32—40.
14. Усманова Т. В. Техногенные минеральные ресурсы юга Центральной Сибири: причины формирования, классификация и воздействие на компоненты природной



среды: Дис. ... к. г.-м. н. / ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Томск, 2014. 226 с.

15. Чайников В. В., Крючкова Л. А. Практика использования техногенных ресурсов черной и цветной металлургии в России и за рубежом. М., 1994. 30 с.

References

1. Bortnikova S. B., Ayriyanu A. A., Kolonin G. R. i dr. *Geokhimiya i mineralogiya tekhnogennykh mestorozhdeniy Salairskogo GOKa* (Geochemistry and mineralogy of technogenic deposits of Salair GOKa). Geochemistry, 1996, No. 2, pp. 171–185.
2. Ganzhenko G. D. *Tekhnogennyye mineral'no-syr'yevyye resursy tsvetnykh i blagorodnykh metallov Vostochnogo Kazakhstana* (Technogenic mineral and raw materials resources of non-ferrous and precious metals of East Kazakhstan). Ust-Kamenogorsk: VKTGU, 1999, 174 pp.
3. Kvyatkovskiy S. A., Kozhakhmetov S. M., Ospanov Ye. A., Semenova A. S. *Tekhnogennyye materialy na predpriyatiyakh Kazakhstana, pererabatyvayushchikh mednyye, polimetalliche-skiye rudy i perspektivy ikh kompleksnogo ispol'zovaniya* (Technogenic materials at the enterprises of Kazakhstan, processing copper, polymetallic ores and prospects of their complex use). Fundamental researches and applied developments Processes of processing and utilization of technogenic formations: Proceedings of the Congress with Intern. participation. Ekaterinburg: UrB RAS, 2017, pp. 25–28.
4. Kotova O. B., Moskalchuk L. N., Shushkov D. A., Leontieva T. G., Baklay A. A. *Sorbenty radionuklidov na osnove promyshlennyykh otkhodov: fiziko-khimicheskiye svoystva i perspektivy ispol'zovaniya* (Sorbents of radionuclides on the basis of industrial wastes: physical and chemical properties and prospects of use). 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.
5. Makarov A. B., Guman O. M., Antonova I. A., Zakharov A. V. *Tekhnogenno-mineral'nyye mestorozhdeniya piritnykh ogarkov i ikh vliyaniye na prirodnuyu okruzhayushchuyu sredyu* (Technogenic mineral deposits of pyrite cinders and their influence on the natural environment). Izvestiya Ural State Mining University, 2012, Issue. 27–28, pp. 38–45.
6. Makarov A. B., Khasanova G. G. *Tipizatsiya tekhnogennykh mestorozhdeniy (na primere Ural'skogo regiona)* (Typification of technogenic deposits (by the example of the Ural region). Contemporary concepts of the development of science. Sat. articles of the International Scientific Conference. Ufa: MEMIES OF OMEGA SAINS, 2017, pp. 20–24.
7. Makarov A. B., Khasanova G. G. *Tsvetnyye i blagorodnyye metally v tekhnogennykh mine-ral'nykh mestorozhdeniyakh* (Colored and noble metals in technogenic mineral deposits). Geology and minerals of the Urals and Siberia: to the 95th anniversary of the Department of Geology, Prospecting and Exploration of Mineral Deposits: scientific monograph. The Ural State Mining University. Ekaterinburg: Publishing house of the USMU, 2017, pp. 150–160.
8. Makarov V. A. *Geologo-tekhnologicheskiye osnovy revizii tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya na zoloto* (Geological and technological fundamentals of revision of technogenic mineral raw materials for gold). Krasnoyarsk, 2001, 132 p.
9. Mormil' C. I., Sal'nikov V. L., Khasanova G. G. et al. *Tekhnogennyye mestorozhdeniya Srednego Urala i otsenka ikh vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredyu* (Technogenic deposits of the Middle Urals and their impact on the environment). Ekaterinburg: NIA-Nature, 2002, 206 p.
10. Nikonov V. N. *Tekhnogennyye resursy Buribayevskogo gorno-obogatitel'nogo kombinata* (Technogenic resources of the Buribayevsky ore mining and processing enterprise). Renovation: waste - technologies - incomes. Tez. doc. Vseros. scientific-practical. conf. Ufa; 2004, pp. 171–174.
11. Ozhogina Ye. G., Kotova O. B., Yakushina O. A. *Gornopromyshlennyye otkhody: minera-logicheskiye osobennosti* (Mining waste: mineral-logic features). Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS, 2018, No. 6, pp. 43–49. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-6-43-49.
12. Olenin V. V., Yershov L. B., Belikova I. V. *Tekhniko-ekonomicheskaya otsenka tekhnogen-nykh mestorozhdeniy tsvetnykh metallov* (Technical and economic assessment of technogenic deposits of non-ferrous metals). Central Research Institute of Economics and Information of Non-Ferrous Metals. Ser. Economics of non-ferrous metallurgy, Issue 2, Moscow, 1990, 60 pp.
13. Seleznev S. G., Stepanov N. A. *Otvaly Allarechenskogo sul'fidnogo medno-nikelevogo mestorozhdeniya kak novyy geologopromyshlennyy tip tekhnogennykh mestorozhdeniy* (Dumps of Allarechensky sulfide copper-nickel deposit as a new geological-industrial type of technogenic deposits). Gorny Journal, 2011, No. 5, pp. 32–40.
14. Usmanova T. V. *Tekhnogennyye mineral'nyye resursy yuga Tsentral'noy Sibiri: pri-chiny formirovaniya, klassifikatsiya i vozdeystviye na komponenty prirodnoy sredy* (Technogenic mineral resources in the south of Central Siberia: the causes of formation, classification and impact on the components of the natural environment). Dissertation for the degree of candidate of geological and mineralogical sciences. FGBOU VPO «National Research Tomsk Polytechnic University», Tomsk, 2014, 226 p.
15. Chaynikov V. V., Kryuchkova L. A. *Praktika ispol'zovaniya tekhnogennykh resursov chernoy i tsvetnoy metallurgii v Rossii i za rubezhom* (Practice of using technogenic resources of ferrous and non-ferrous metallurgy in Russia and abroad). Moscow, 1994, 30 p.



ТИПИЗАЦИЯ НЕПРАВИЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РАЗБИЕНИЙ

Ю. Л. Войтеховский

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты

woyt@geoksc.apatity.ru

В статье предложен способ типизации неправильных пространственных разбиений, использующий равновесия Харди — Вайнберга, а также алгебраические квадратичные и кубические формы. Предложенный подход затрагивает проблемы целого ряда естественных наук, но более всего перспективен в петрографии для классификации структур горных пород. К одному классу предложено относить структуры, обладающие индикатрисой того же топологического типа.

Ключевые слова: неправильные пространственные разбиения, равновесие Харди — Вайнберга, алгебраические квадратичные и кубические формы.

TYPIZATION OF IRREGULAR SPATIAL TILINGS

Yu. L. Voytekhsy

Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg

Geological Institute of KSC RAS, Apatity

A method of typization of irregular spatial tilings that uses the Hardy — Weinberg equilibria, as well as algebraic quadratic and cubic forms is suggested in the article. The proposed approach affects the problems of many natural sciences, but seems to be more effective in petrography to classify the rock textures. The textures are suggested to belong to the same class if they have the indicatrices of the same topological type.

Keywords: irregular spatial tilings, Hardy — Weinberg equilibrium, algebraical quadratic and cubic forms.

Введение

Размещения разнотипных случайных точек в 2D, 3D и многомерных пространствах с точки зрения «тяготения или отталкивания» имеют отношение к целому ряду дисциплин и требуют для анализа синтетического метода. Так, для проверки «тяготения» точек двух типов (б и ч) в работе Ю. А. Ткачева [15] использован частотный анализ «сочетаний типов ближайших точек». Компьютерным моделированием установлено, что границей «тяготения» и «отталкивания» является соотношение сочетаний (бб, чч, бч), отвечающее независимым случайным распределениям точек разных типов. Оба аспекта — метод ближайших точек и проблема равновесия противоположных тенденций — вызывают ассоциации из разных дисциплин, которые рассматриваются и обобщаются в этой статье. Логика рассуждения следующая. Вначале от точек совершается переход к разбиению пространства по Вороному — Дирихле и вслед за этим к более широкому классу разбиений, сохраняющих те же контакты полигонов (полиэдров, политопов — здесь и далее). Затем обсуждается задача определения границ между тенденциями «тяготения» и «отталкивания» разнотипных полигонов. В разных терминах она имеет место в химии, популяционной биологии, генетике и лучше всего разрешается в виде бинарных равновесий Харди — Вайнберга. Применительно к типизации петрографических структур (это основной акцент статьи) они обобщены на тернарные и куотернарные контакты минеральных зёрен. По сути, равновесия Харди — Вайнберга (и их обобщения) задают классифика-

ционные границы между разбиениями, отличающиеся от «равновесных». Возникает задача их типизации, решаемая с помощью алгебраических квадратичных и отчасти кубических форм. К одному типу отнесены разбиения, обладающие топологически эквивалентными структурными индикатрисами.

Разбиения

Метод «ближайших точек» наводит на мысль о разбиении пространства по Вороному — Дирихле, которое порождается любой точечной (г, R)-системой Делоне [2, с. 60—62, 158—160; 6, с. 40—49]. На рис. 1 разбиение показано на примере простейшей К-модели (модели Колмогорова) кристаллизации горной породы с постоянными скоростями роста кристаллов, обусловившими прямолинейность межзерновых границ [1]. Применительно к нашим задачам процедура преобразует анализ «ближайших точек» в анализ «ближайших окружений» полигонов. Фундаментальное свойство разбиений Вороного — Дирихле хорошо известно: все точки полигона располагаются ближе к порождающей его точке, чем к любой другой такой точке. Реже отмечается, что при случайном расположении точек соответствующие им полигоны (в 2D) контактируют по 3, полиэдры (в 3D) — по 4 в одной точке. Геометрическая вероятность иного исхода равна нулю [7]. Уже в 2D это позволяет получить интересный результат.

Границы полигонов Вороного — Дирихле образуют граф. Пусть N_0 — число его вершин (точек схождения по-



лигонов), N_1 — рёбер (границ полигонов), N_2 — самих полигонов. Средняя координация полигона равна $2N_1/N_2$, так как каждое ребро принадлежит двум полигонам. По теореме Эйлера:

$$N_0 - N_1 + N_2 = 2.$$

Но $3N_0 = 2N_1$, так как из каждой вершины выходят три ребра, а каждое из них принадлежит двум полигонам. Из совместного рассмотрения соотношений получаем:

$$2N_1 / N_2 = 6 (1 - 2 / N_2) \rightarrow 6 \text{ при } N_2 \rightarrow \infty.$$

Как инвариант полигонального разбиения среди природных объектов лишь в пчелиных сотах 6 достигается строгим построением, все клетки — гексагоны, разбиение правильное. В иных весьма разнообразных неправильных разбиениях (рис. 2, «точками» являются центры кристаллизации, контракции и т. д.) 6 достигается в среднем в результате компенсации более высоких и низких координаций, с теми или иными моментами статистического распределения. Они могут быть рассчитаны и, по-видимому, содержат информацию о генезисе полигональной (полиэдрической) структуры. Несколько более сложное рассуждение можно провести и для 3D-разбиений [17, 19].

Таким образом, имеет смысл характеризовать и сравнивать пространственные распределения точек (каждого типа раздельно и всей системы в целом) параметрами (среднее, дисперсия, асимметрия, эксцесс) статистических распределений координаций полигонов. Трудности, возникающие на этом пути в 3D, очевидны и относятся к технической стороне проблемы. Например, как найти статистику контактов минеральных зёрен в горной породе (по 4 в точке), если по законам геометрических вероятностей они не попадают в плоскость сечения? Это именно тот случай, когда решение теоретической проблемы подразумевает техническую подоплёку. (Исторический пример: фундаментальная теория Фёдорова — Шёнфлиса нашла практическое применение лишь после открытий Лауэ и Брэггов.)

Равновесия

Задача определения границ между тенденциями «тяготения» и «отталкивания» в разных формах возникала в естественных науках как частный случай проблемы классификации [12, 13]. Удивительным образом, несмотря на специфику, во всех частных решениях прослеживается сходная логика — анализ взаимодействий (контактов, столкновений, встреч...) агентов.

Химия. При динамическом равновесии обратимой химической реакции $mA + nB = pC + qD$ скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^q,$$

где k_1 и k_2 — константы прямой и обратной реакций [8]. Для нашего рассмотрения важно, что равновесие определяется через произведения концентраций реагирующих веществ. Чем они выше, тем чаще столкновения молекул в каждой единице объёма.

Биология. Модель эволюции популяций типа «хищник — жертва» имеет вид:

$$dx / dt = \alpha x - \beta xy, \quad dy / dt = -\gamma y + \delta xy,$$

где x и y — число травоядных и плотоядных; $\alpha, \beta, \gamma, \delta > 0$ — параметры модели [5, 16, 18]. Уравнения прироста травоядных (при отсутствии хищников) и убыли плотоядных

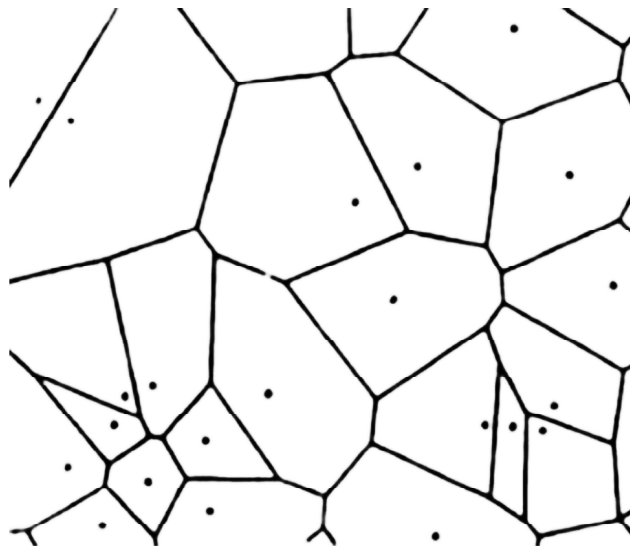


Рис. 1. (r, R)-система Делоне и соответствующее разбиение Вороного — Дирихле

Fig. 1. The Delaunay (r, R)-system and related Voronoy — Dirichlet tiling



Рис. 2. Полигональные разбиения поверхностей в природе: пчелиные соты, снежник (фото автора), такыр, солончак, петрографический шлиф, базальтовая отдельность, современные и ископаемые кораллы (фото из Интернета)

Fig. 2. Polygonal tilings of the surfaces in the nature: honeycomb, snowfield (authors photo), takyr, salt marsh, petrographic thin section, basaltic parting, modern and fossil corals. I-net, unless otherwise specified

(при отсутствии жертв) связаны через произведение $x \cdot y$, пропорциональное числу встреч, влекущих убыль жертв и прирост хищников в ареале обитания.

Генетика. Английский математик Дж. Х. Харди и немецкий врач В. Вайнберг независимо получили формулу, описывающую равновесие генотипов в потомстве [9, с. 362—368; 10, с. 126—128]. Если p и q — частоты (вероятности) конкурирующих генов A и B (в условной записи $pA + qB = 1$), то равновесные частоты генотипов AA , AB (то же, что BA) и BB среди потомков могут быть рассчитаны по формуле:

$$(pA + qB)^2 = p^2 AA + 2pq AB + q^2 BB = 1.$$

Отклонения от равновесных частот указывают на генетический дрейф — результат естественного или искусственного отбора. В самом общем смысле формула Харди — Вайнберга характеризует идеальное перемешивание двух сочетаемых (сталкивающихся, конкурирующих, контактирующих...) разнородных сущностей, что роднит приведенные примеры. Она обобщается по числу слагаемых:

$$(p_1A_1 + \dots + p_nA_n)^2 = \sum p_{ij} A_iA_j = 1, \text{ где } i, j = 1, \dots, n.$$

Типизация

Анализ противоположных тенденций с точки зрения равновесий Харди — Вайнберга содержит любопытный методологический нюанс. Представим, что статистический критерий (например, χ^2) показал на требуемом уровне значимости согласие эмпирических и теоретических вероятностей p_{ij} (p_{ijk} , p_{ijkl}). (Автором получено такое согласие для бинарных и тернарных межзерновых контактов в нескольких шлифах двуполевошпатовых среднезернистых гранитов.) Естественное стремление исследователя — интерпретировать установленное равновесие в категориях термодинамики или естественного отбора в зависимости от специфики системы. Но в самой ситуации не всё так просто. Ведь для природных систем равновесие Харди — Вайнберга представляет классификационную границу, на которую попасть невозможно. Всякое состояние системы находится по ту или иную сторону от неё, в том или ином классе неравновесных состояний. Применительно к пространственным разбиениям эвристичное решение проблемы дают алгебраические квадратичные и кубические формы.

Квадратичные формы. Формула Харди — Вайнберга, обобщённая на произвольное число слагаемых, допускает двоякое рассмотрение. С одной стороны,

$$(p_1A_1 + \dots + p_nA_n)^2 = 1, \text{ что равносильно } p_1A_1 + \dots + p_nA_n = \pm 1.$$

Формально в фазовом пространстве ($A_1, \dots, A_n$) равновесие Харди — Вайнберга выражается парой параллельных прямых ($n = 2$), плоскостей ($n = 3$) или гиперплоскостей ($n > 3$). С другой стороны, небольшое варьирование коэффициентов p_i приводит к уравнению:

$$\sum_{ij} p_{ij} A_iA_j = 1,$$

где квадратичные формы уже не являются полными квадратами, но определяют структурные индикатрисы — поверхности центрального типа, так как точки (A_i , A_j) и ($-A_i$, $-A_j$) принадлежат им одновременно. Это эллипсы и гиперболы (эллипсоиды и гиперболоиды), легко распознаваемые приведением квадратичной формы к каноническому диагональному виду. Теория опубликована нами ранее [3, 4] и применима для типизации бинарных отно-

шений в разбиениях пространства на разнотипные полигоны. (Заметим, что среди индикатрис возможны лишь те, которые обладают ненулевым детерминантом. Поэтому невозможны цилиндры, хотя они и являются центральными поверхностями второго порядка.) Для горных пород структурные индикатрисы столь же информативны, сколь и оптические индикатрисы, характеризующие совокупный эффект взаимодействия света с кристаллом.

Для $n = 2$ поле вероятностей генотипов A_1A_1 ($p_{11} = p_1^2$), A_1A_2 ($2p_{12} = 2p_1p_2$) и A_2A_2 ($p_{22} = p_2^2$) удобно показать на барицентрической диаграмме (рис. 3, для удобства разнесена на три уровня), так как их сумма равна 1. Здесь равновесие Харди — Вайнберга — линия S_2^3 . Разделяемые ею области по конфигурации напоминают поля составов различных минеральных серий. И это позволяет усомниться в правильности прямолинейных границ между минеральными видами согласно «правилу 50 %». Здесь же можно показать эффект «непрерывного перехода» между структурными типами горных пород. Из одного класса в другой в поле диаграммы можно пройти по непрерывному пути 1—5. Но это не противоречит радикальной перестройке структуры в точке 3, отмечаемой изменением типа индикатрисы (эллипс в точках 1 и 2, гипербола в точках 4 и 5).

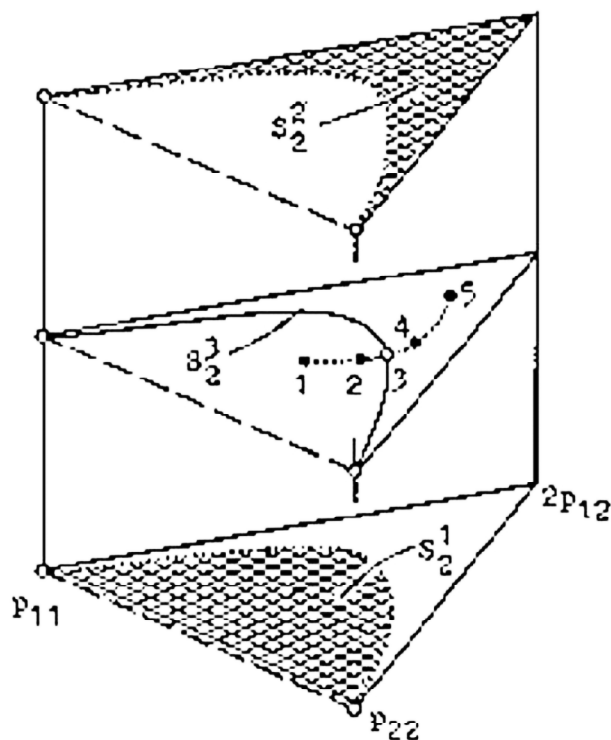


Рис. 3. Барицентрическая диаграмма (p_{11} , $2p_{12}$, p_{22}) для $n = 2$

Fig. 3. Barycentric diagram (p_{11} , $2p_{12}$, p_{22}) for $n = 2$

Кубические формы. Формула Харди — Вайнберга обобщается по степеням на тернарные:

$$(p_1A_1 + \dots + p_nA_n)^3 = \sum p_{ijk} A_iA_jA_k = 1, \text{ где } i, j, k = 1, \dots, n$$

и куотернарные отношения:

$$(p_1A_1 + \dots + p_nA_n)^4 = \sum p_{ijkl} A_iA_jA_kA_l = 1, \text{ где } i, j, k, l = 1, \dots, n.$$

По-видимому, в генетике эти обобщения смысла не имеют. Иное дело — в петрографии. О технической труд-



ности анализа куотернарных межзерновых контактов говорилось выше. Но анализ тернарных контактов в n -минеральных горных породах вполне может быть выполнен в шлифах, например, ради ответа на вопрос, отвечают ли массивные текстуры равновесию Харди — Вайнберга. При кажущейся очевидности ответа с этой точки зрения они ранее не изучались. В принципе, изучение петрографических структур следует выполнять в 3D. Анализ в 2D оправдывается лишь тем, что их классификация и номенклатура сформировались также по наблюдениям в 2D.

Для типизации тернарных отношений в разбиениях пространства на разнотипные полигоны можно использовать кубические формы, относя разбиения с топологически эквивалентными структурными индикатрисами к одному типу. Проблема состоит в том, что фундаментальная алгебраическая теория весьма сложна [11]. Для наших целей она может быть адаптирована при $n = 2$, то есть представлена в кубических кривых на плоскости благодаря их ньютоновой классификации [14]. Их разнообразие намного больше, чем для квадратичных кривых (рис. 4, из квадратичных кривых на плоскости в качестве индикатрис допустимы лишь эллипс и гипербола). Но остаётся вопрос, какие из них отвечают реальным системам, например статистикам тройных контактов зёрен в биминеральных горных породах. Повышение размерности пространства до $n = 3$, то есть изучение разнообразия кубических поверхностей, отвечающих статистикам тройных контактов зёрен в триминеральных горных породах, можно ожидать от методов компьютерной графики.

Заключение

Таким образом, проблема описания размещений разнотипных случайных точек в 2D, 3D и многомерных пространствах с точки зрения их «тяготения или отталкивания» есть во многих естественных науках. Она легко трансформируется в проблему описания соответствующих неправильных разбиений пространства, сохраняющих особенности разбиений по Вороному — Дирихле. (Так, в 3D два полиэдра граничат по поверхности, три — по ребру, четыре — в точке. Таково строение горных пород, металлов и сплавов.) Равновесия Харди — Вайнберга, обобщённые на тернарные и куотернарные межзерновые отношения, представляют собой классификационные границы в многообразии статистически неравновесных петрографических структур. Последние предложено типизировать по структурным индикатрисам — соответствующим поверхностям 2-го и 3-го порядков. К одному классу предложено относить структуры, обладающие индикатрисами одного топологического типа. Наличие теории алгебраических форм 3-го порядка лишь для двух переменных (ньютонова классификация плоских кривых) вынуждает ограничиться здесь лишь описанием биминеральных петрографических структур. В целом междисциплинарный подход к решению проблем представляется весьма продуктивным.

Автор благодарит рецензента, профессиональные замечания которого весьма способствовали улучшению статьи.

Литература

1. Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М.: Наука, 1980. 88 с.

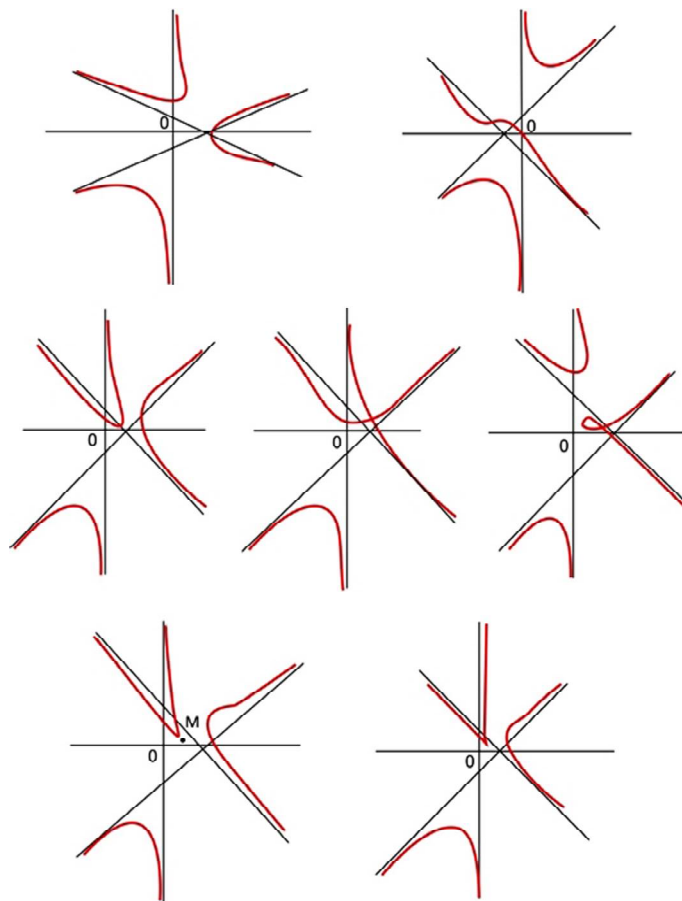


Рис. 4. Некоторые из плоских кубических кривых

Fig. 4. Some of the flat cubic curves

2. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. 384 с.

3. Войтеховский Ю. Л. Приложение теории квадратичных форм к проблеме классификации структур полиминеральных горных пород // Известия вузов. Геология и разведка. 1995. № 1. С. 32—42.

4. Войтеховский Ю. Л. Количественный анализ петрографических структур: метод структурной индикатрисы и метод вычитания аксессуаров // Известия вузов. Геология и разведка. 2000. № 1. С. 50—54.

5. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование. М.: Наука, 1976. 286 с.

6. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.

7. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности. М.: Наука, 1972. 192 с.

8. Кнорре Д. Г., Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.

9. Коренева Л. Г. Генетика и математика // Математика и естествознание. М.: Просвещение, 1969. С. 326—383.

10. Лайтхилл Дж., Хиорнс Р. У., Холлингдейл С. Х. и др. Новые области применения математики. Минск: Вышэйшая школа, 1981. 496 с.

11. Манин Ю. И. Кубические формы: алгебра, геометрия, арифметика. М.: Наука, 1972. 304 с.



12. Мирошников Ю. И., Покровский М. П. (ред.) Новые идеи в научной классификации. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 632 с.

13. Покровский М. П. Введение в классиологию. Екатеринбург: УрО РАН, 2014. 484 с.

14. Савелов А. А. Классификация Ньютона // Плоские кривые: систематика, свойства, применения. Москва — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. С. 44—53.

15. Ткачёв Ю. А. Случайность и пространственная коррелированность разнотипных геологических объектов в пространстве. Метод сочетаний типов ближайших точек // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 5. С. 19—22.

16. Lotka A. J. Elements of physical biology. Baltimore: Williams & Wilkins, 1925. 460 p.

17. Meiring J. L. Interface area, edge length and number of vertices in crystal aggregates with random nucleation // Philips Res. Rep. 1953. No. 8. P. 270—290.

18. Volterra V. Fluctuations in the abundance of a species considered mathematically // Nature. 1926. V. 188. P. 558—560.

19. Watson D. F. The number of edges per face in a large aggregate of space-filling, random-sized, randomly arranged polyhedra // Math. Geol. 1975. V. 7. No. 4. P. 349—354.

References

1. Belenkiy V. Z. *Geometriko-veroyatnostnye modeli kristallizatsii. Fenomenologichesky podhod* (Geometric-probabilistic models of crystallization. Phenomenological approach). Moscow: Nauka, 1980. 88 pp.

2. Vainshtein B. K. *Sovremennaya kristallografiya. T. 1. Simmetriya kristallov. Metody strukturnoy kristallografii* (Modern crystallography. V. 1. Symmetry of crystals. Methods of structural crystallography). Moscow: Nauka, 1979, 384 pp.

3. Voytekhsy Yu. L. *Prilozheniye teorii kvadraticnykh form k probleme klassifikatsii struktur poliminerálnykh gornyykh porod* (Application of the quadratic form theory to the problem of classification of the polymineral rock structures). *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*. 1995, No. 1, pp. 32—42.

4. Voytekhsy Yu. L. *Kolichestvennyy analiz petrographicheskikh struktur: metody «strukturnoy indikatsii» i «vychitaniya akzessoriyev»* (Quantitative analysis of petrographic structures: «structural indicatrix» and «subtraction of accessories» methods). *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*. 2000, No. 1, pp. 50—54.

5. Volterra V. *Matematicheskaya teoriya borby za suschestvovaniye* (Mathematical theory of struggle for existence). Moscow: Nauka, 1976. 286 pp.

6. Galiulin R. V. *Kristallograficheskaya geometriya* (Crystallographic geometry). Moscow: Nauka, 1984, 136 pp.

7. Kendall M., Moran P. *Geometricheskiye veroyatnosti* (Geometric probabilities). Moscow: Nauka, 1972, 192 pp.

8. Knorre D. G., Emanuel N. M. *Kurs khimicheskoy kinetiki* (Lecture course of chemical kinetics). Moscow: Vyshaya shkola, 1984, 463 pp.

9. Koreneva L. G. *Genetika i matematika. Matematika i estestvoznaniye* (Genetics and mathematics. Mathematics and natural sciences). Moscow: Prosvescheniye, 1969, pp. 326—383.

10. Lighthill J., Hiorns R. W., Hollingdale S. H. *et al. Nove oblasti primeneniya matematiki* (Newer uses of mathematics). Minsk: Vysheishaya shkola, 1981, 496 pp.

11. Manin Yu. I. *Kubicheskiye formy: algebra, geometriya, arifmetika* (Cubic forms: algebra, geometry, arithmetic). Moscow: Nauka, 1972, 304 pp.

12. Miroshnikov Yu. I., Pokrovsky M. P. (Eds.) *Novye idei v nauchnoy klassifikatsii* (New ideas in scientific classification). Ekaterinburg: Ural division of RAS, 2010. 632 pp.

13. Pokrovsky M. P. *Vvedeniye v klassiologiyu* (Introduction to classiology). Ekaterinburg: Ural division of RAS, 2014. 484 pp.

14. Savelov A. A. *Klassifikatsiya Nyutona. Ploskiye krivye: sistematika, svoystva, primeneniya* (Newtons classification. Flat curves: systematics, properties, applications). Moscow — Izhevsk: NIC «Regular and chaotic dynamics», 2002, pp. 44—53.

15. Tkachev Yu. A. *Sluchaynost i prostranstvennaya korrelirovannost raznotipnykh geologicheskikh obyektoy v prostranstve. Chast 1. Metod sochetaniy tipov blizhayshih tochek* (Randomness and spatial correlation of diverse geological objects. Part 1. Method of the nearest point type combination). *Vestnik IG Komi SC UD RAS*, 2014, No. 5, pp. 19—22.

16. Lotka A. J. Elements of physical biology. Baltimore: Williams & Wilkins, 1925, 460 pp.

17. Meiring J. L. Interface area, edge length and number of vertices in crystal aggregates with random nucleation. *Philips Res. Rep.*, 1953, No. 8, pp. 270—290.

18. Volterra V. Fluctuations in the abundance of a species considered mathematically. *Nature*, 1926, V. 188, Pp. 558—560.

19. Watson D. F. The number of edges per face in a large aggregate of space-filling, random-sized, randomly arranged polyhedra. *Math. Geol.*, 1975, V. 7, No. 4, pp. 349—354.



ОНТОГЕНЕЗ АКАДЕМИКА

ONTOGENESIS OF ACADEMICIAN

August 17 is the Anniversary of the Chief Researcher of the Laboratory of the Experimental Mineralogy, Academician of RAS Askhab Askhabov, a world-famous scientist in the field of growth of crystals, crystal genesis, nanomineralogy and nanostate of matter. He is the author of more than 440 scientific works, including 10 monographs, 11 separate scientific publications, including textbooks for universities. His researches in many areas of the crystal genetics (physics of a growing crystal, interaction of a crystal and medium, quantitative kinetics of crystal genesis, cluster growth of crystals, etc.) are pioneering and an integral part of textbooks for universities, and gained a wide popularity. He created a scientific school on the study of processes of crystal formation at micro- and nanoscale, which in 2012 was recognized as the leading scientific school in Russia. In 1994 A. M. Askhabov was awarded the academic title of Professor of the Department of Physical Chemistry (Syktvkar University), in 1997 he was elected Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, in 2011 — Full Member of the Russian Academy of Sciences. From May 2006 to April 2016 — the Chairman of the Presidium of the Komi Science Center UB RAS, from February 2008 to December 2017 — Director of the Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS.



17 августа — юбилей главного научного сотрудника лаборатории экспериментальной минералогии, академика Асхаба Магомедовича Асхабова, известного ученого в области роста кристаллов, кристаллогенезиса, наноминералогии.

Асхаб Магомедович Асхабов родился в Дагестане в горном селе Хушпада Цумадинского района. В 1966 году с серебряной медалью окончил среднюю школу № 18 г. Воркуты. В 1971 г. закончил Дагестанский госуниверситет по специальности «физика». Трудовую деятельность начал школьным учителем в Воркуте. В Институте геологии Коми научного центра УрО РАН работает с 1972 г., в 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование процессов роста и формирования кристаллов на стадии регенерации» (кафедра кристаллографии, ЛГИ, г. Ленинград). В 1989 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Ростовая эволюция кристаллов и кристаллообразующих сред» (кафедра кристаллографии, ЛГУ, г. Ленинград). В 1994 г. А. М. Асхабову присвоено ученое звание профессора по кафедре физической химии (СыктГУ), в 1997 г. избран членом-корреспондентом РАН, в 2011 году — академиком РАН. С мая 2006 г. по апрель 2016 г. был председателем Президиума Коми научного центра УрО РАН, с февраля 2008 г. по декабрь 2017 г. — директором Института геологии Коми научного центра УрО РАН.

А. М. Асхабов работает в области теоретической и экспериментальной минералогии, минералогической кристаллографии и кристаллогенезиса, наноминералогии. Он автор более 440 научных работ, среди которых 10 монографий, 11 отдельных научных изданий, включая учебные пособия для вузов. Его исследования по ряду направлений кристаллогенетической науки (физика растущего кристалла, взаимодействие кристалла и среды, количественная кинетика кристаллогенезиса, кластерный рост кристаллов и др.) являются пионерскими, вошли составной частью в учебники для вузов, получили широкую известность. Созданная А. М. Асхабовым научная школа по исследованию

процессов кристаллообразования на микро- и наноуровнях в 2012 г. признана ведущей научной школой России.

Научными трудами А. М. Асхабова внесен крупный вклад в минералогическую кристаллографию, экспериментальное моделирование минералообразующих процессов, в развитие технологий синтеза искусственных минералов, монокристаллов и новых материалов, в теорию и практику наноминералогии. На основе многолетних экспериментальных исследований А. М. Асхабов получил принципиально новые данные о процессах и механизмах кристаллообразования, о влиянии различных факторов на морфологию и рост кристаллов, на их строение и свойства. Создал теоретические модели эволюции системы «кристалл — среда» в процессе роста и растворения кристаллов. Проведёнными им исследованиями заложены основы нового эволюционного направления в кристаллографии и кристаллогенезисе, в котором развиваются представления об организующей роли кристалла в ростовом процессе, о детерминированности особенностей роста кристалла не только его структурой и параметрами среды, но и факторами, генерированными самим растущим кристаллом; о возникновении и роли диссипативных структур в процессах кристаллогенезиса и явлений самоорганизации в системе «кристалл — среда». Значительный вклад А. М. Асхабов внес в раскрытие закономерностей и условий природного кристаллообразования, в проблему генетической интерпретации характеристик роста кристаллов. Он разработал новые морфологические, анатомические и кристаллофизические индикаторы генезиса алмаза, кварца, берилла и других минералов, выявил новые типы геохимических барьеров в виде плотностных градиентных зон в минералообразующих средах. В технологии выращивания искусственных кристаллов широко применяются установленные А. М. Асхабовым закономерности роста и формирования кристаллов на стадии регенерации, предложенные им новые методы синтеза кристаллов, регулирования их свойств. Под его руководством создан уни-



кальный голографический комплекс для непрерывного слежения *in situ* за растущим кристаллом, кинетикой его роста и окружающей средой. В практику кристаллогенетических исследований внедрены новейшие методы, включая методы атомно-силовой микроскопии и компьютерного моделирования. А. М. Асхабов разработал новую кватеронную концепцию конденсации минерального вещества, основанную на открытых им закономерностях кластерной самоорганизации вещества на наноуровне. Эта концепция имеет фундаментальное значение для решения ключевых проблем реального кристаллообразования, интерпретации морфологических и структурных особенностей наноструктур и наноиндивидов, понимания свойств протоминерального мира, развития новых перспективных направлений нанотехнологии и наноминералогии. В рамках кватеронной концепции созданы новые теоретические модели зарождения и роста кристаллов, генезиса некристаллических материалов, образования жидкой воды. На их основе разрабатываются новые методы получения кристаллов, ультрадисперсных материалов, новых видов наноструктурированных веществ. Им предложены кватеронные модели образования шаровой молнии и происхождения жизни. Кватеронная концепция получила широкое признание, и в 2010 г. на международной конференции по росту кристаллов в Пекине А. М. Асхабову как основоположнику данного направления была вручена награда за лучший доклад. В настоящее время А. М. Асхабов занимается проблемами наноминералогии и наносостояния вещества.

А. М. Асхабов ведет большую научно-организационную работу. С 2006 по 2016 гг. возглавлял Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук. Под его руководством была разработана программа преобразования Коми научного центра в Федеральный исследовательский центр. С 2008 по 2017 гг. руководил Институтом геологии. За эти годы им проведена огромная работа по сохранению и развитию научного потенциала Республики Коми.

Академик А. М. Асхабов является руководителем ряда общественных организаций, почетным членом многих научных обществ, в том числе и зарубежных. Он член Президиума УрО РАН, председатель Сыктывкарского отделения Российского минералогического общества, член Национального комитета геологов России, много лет был



членом Бюро Отделения наук о Земле РАН, межведомственного Северо-Западного координационного совета РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям. С 2013 по 2018 гг. А. М. Асхабов был сопредседателем Общероссийского народного фронта и руководителем республиканского отделения Русского географического общества. Им организован и проведен целый ряд международных и всероссийских конференций и совещаний по актуальным проблемам минералогии и кристаллографии, с 2013 г. регулярно проводятся Юшкинские чтения. С 2015 г. А. М. Асхабов возглавляет основанную академиком Н. П. Юшкиным кафедру геологии в Сыктывкарском государственном университете, где ведется подготовка специалистов для Института геологии и других геологических организаций Республики Коми. По его инициативе установлены и успешно развиваются международные творческие связи с учеными из США, Испании, Германии, Болгарии.

А. М. Асхабов активно участвует в подготовке кадров. Им подготовлено восемь кандидатов и два доктора наук. Он читает курсы лекций по актуальным проблемам минералогии в вузах и научных учреждениях страны и за рубежом. А. М. Асхабов — лауреат премии Коми комсомола (1977 г.) и премии АН СССР и Болгарской АН за лучшие совместные исследования (1986 г.). В 2003 г. награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени. В 1998 г. ему присвоено звание «Заслуженный работник Республики Коми», а в 2007 г. он удостоен Государственной премии Республики Коми. В 2009 г. награжден орденом Дружбы. В 2010 г. академик А. М. Асхабов основал многопрофильный научный журнал «Известия Коми научного центра», чуть позже стал главным редактором «Вестника Института геологии Коми НЦ УрО РАН» (оба журнала входят в перечень ВАК). Под его руководством был осуществлен крупный проект по подготовке и изданию комплексного «Атласа Республики Коми».

В 2013 г. академику А. М. Асхабову присвоено звание «Почетный деятель науки Республики Коми», в 2014 — звание «Почетный разведчик недр», в 2014 г. награжден юбилейной медалью им. Н. И. Рычкова, в 2017 г. — почетной грамотой ФАНО России за безупречный труд и высокие достижения в профессиональной деятельности.

Сердечно поздравляем Асхаба Магомедовича с этой знаменательной датой, желаем крепкого здоровья, семейного благополучия, удачи и дальнейших успехов в научной работе!

Редакция Вестника





ПОКОРИТЕЛЬ ЗЕМНЫХ ГЛУБИН

CONQUEROR OF EARTH DEPTHS

Valery Udoratin — a highly qualified specialist in the field of the abyssal structure of the Earth, tectonics, geodynamics, seismicity of the Timan-Pechora region. He published more than 150 scientific papers, including three monographs and eight collective monographs. He guided the installation and launch of a network of digital seismic stations in the city of Syktyvkar. He is the author of the model of the abyssal structure of the territory of Komi Republic and seismic zoning map of the Northeastern European part of Russia.

Валерий Вячеславович Удоратин — высококвалифицированный специалист в области глубинного строения Земли, тектоники, геодинамики, сейсмичности Тимано-Североуральского региона. Им опубликовано более 150 научных работ, в том числе три монографии и восемь коллективных изданий. Под его началом в Сыктывкаре была установлена и запущена сеть цифровых сейсмических станций. Он является автором модели глубинного строения территории Республики Коми и схемы сейсмического районирования северо-востока европейской части России.

Научная деятельность В. В. Удоратина началась в 1994 г. в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с должности технолога первой категории в группе геотектоники и геофизики лаборатории нефти и газа. В 2000 г. Валерий Вячеславович под руководством В. С. Дружинина защитил кандидатскую диссертацию по теме «Глубинное строение и сейсмичность Вычегодского прогиба и прилегающих территорий». В 2002 г. был назначен заведующим геофизической обсерваторией «Сыктывкар».

Благодаря активной деятельности В. В. Удоратина в Сыктывкаре была установлена и запущена сеть цифровых сейсмических станций, с помощью которых осуществляется регистрация сейсмических событий как на территории Республики Коми, так и в прилегающих регионах. Под



руководством Валерия Вячеславовича выполнены сейсмологические работы вдоль регионального профиля MEZTIMPESN общей протяженностью 550 км, вошедшего в реестр глубинных трансектов. По профилю построен глубинный геолого-геофизический разрез до 100 км. По результатам комплексных геолого-геофизических исследо-



ваний создана модель глубинного строения территории Республики Коми. С использованием данных глубинного строения, разломной тектоники, неотектоники, исторических и инструментальных сейсмологических наблюдений создана схема сейсмического районирования северо-востока европейской части России.

В настоящее время Валерий Вячеславович занимается изучением тектоники и геодинамики, проведением профилейных и полигонных сейсмических работ, магнитометрических и радиометрических наблюдений, электроразведочных работ.

По материалам исследований им написано более 150 научных работ, в том числе три монографии и восемь трудов в соавторстве.

За годы работы в Институте геологии под руководством В. В. Удоратина проведено более 20 полевых сезонов в пределах Русской и Печорской плит, Тимана, Урала и Пай-Хоя.

Валерий Вячеславович принимает участие в подготовке будущих специалистов в области геологии и геофизики. Под его чутким руководством подготовлены курсовые и дипломные работы.

За время работы В. В. Удоратин награжден почетными грамотами Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды РК (2000), администрации МО ГО «Сыктывкар» (2008), Агентства РК по физической культуре, спорту и туризму РК (2008), УрО РАН (2012), Министерства природных ресурсов и экологии РФ (2014).

Валерий Вячеславович не только прекрасный геофизик, но и отличный спортсмен. В свободное от исследований время играет в волейбол, ходит в бассейн, катается на лыжах, организует подготовку массовых спортивных мероприятий Коми научного центра. Его главное спортивное увлечение с раннего детства — футбол, и играет он в него до настоящего времени. Имеет первый взрослый разряд по футболу, первый взрослый разряд по боксу и третий взрослый по настольному теннису.

Дорогой Валерий Вячеславович, Вы очень яркий, разносторонний, добрый, понимающий человек и отличный пример для двух чудесных детей, Артема и Дарьи. Поздравляем Вас с юбилеем и желаем крепкого здоровья, счастья и творческих успехов!

Редакция *Вестника*

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ В НАДЕЖНЫХ РУКАХ

IR-SPECTROSCOPY IN GOOD HANDS

Marina Feliksovna Samotolkova, born in 1958, brilliantly graduated in 1980 from the Physics and Mathematics Faculty of the Syktyvkar State University with the qualification "Physics. Teacher" in the field of solid state physics. After giving her duty to the awarded qualification "Teacher" Marina Feliksovna began her career in 1981 at the Institute of Geology of Komi Science Center UB RAS, focusing on the physical methods of study of minerals and rocks. At present she is a Senior Physicist at the Laboratory of Mineralogy. She is also a Master in natural stone products in beads.

Марина Феликсовна Самоitolkova — старший физик лаборатории минералогии, в настоящее время специалист по диагностике минералов методом ИК-спектроскопии. В 1980 году блестяще окончила обучение на физико-математическом факультете Сыктывкарского государственного университета, получив квалификацию физика и преподавателя в области физики твердого тела. Отдав свой долг присужденной квалификации «преподаватель», в 1981 году Марина Феликсовна начала свою работу в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН, специализируясь на применении физических методов для исследования минералов и горных пород.

Из 37 лет работы в стенах института значительное время Марина Феликсовна занималась наукой под руководством Владимира Николаевича Каликова, участвуя в разработке методик и аппаратуры лазерного микроанализа. До широкого распространения в геологических институтах техники электронного микрозонда лазерный микроанализатор являлся практически единственным вариантом экспрессного локального определения химического состава минерального вещества. Особенно активно в нашем институте лазерный микроанализатор использовался при изучении россыпного золота. Результаты лазерных микрозондовых определений состава золотин легли в основу ряда монографий и диссертаций научных сотрудников Т. П. Майоровой, М. Б. Тарбаева, Б. А. Осташенко и др.

Последние 20 лет Марина Феликсовна работает в группе спектроскопических исследований минерального вещества методом инфракрасной спектроскопии. Это самый долгоживущий и один из самых востребованных в институте метод. Пройденная ей линейка оборудования начинается с классического аналогового прибора UR-20, частично компьютеризированного SPECORD M40 и работающего в настоящее время современного фурье-спектрометра «Люмекс». Результаты, полученные Мариной Феликсовной при анализе инфракрасных спектров минерального вещества, активно используются практически во всех научных исследованиях, в которых требуется на микронавеске определить фазовый состав веществ, не поддающихся рентгенофазовым определениям, таким, как биоминеральные объекты, дисперсные и аморфные разновидности минералов. Большое количество научных статей сотрудников института включают благодарности и указания на результаты инфракрасной спектроскопии, выполненные Мариной Феликсовной, некоторые статьи опубликованы в ее соавторстве. Ряд диссертационных работ сотрудников института во многом обязаны своим существованием данным



инфракрасной спектроскопии: можно привести труды по изучению биоминералов (В. И. Каткова), бокситов Среднего Тимана (А. В. Вахрушев). Высокий профессиональный уровень М. Ф. Самоitolkовой проявляется в работе со студентами кафедры геологии СГУ, для которых она с 2001 г. проводит лабораторный практикум по методу ИК-спектроскопии минералов и горных пород.

Плюс ко всем достоинствам Марины Феликсовны как работника в научной сфере — она хорошо известный мастер художественного бисероплетения не только в нашем институте и городе, но и во всей России и, возможно, за рубежом. Ее великолепные работы мы могли неоднократно видеть на выставках в Геологическом музее



им. Чернова, на различных городских и республиканских выставках. Отличающиеся изысканным вкусом, тонкой работой и качественным исполнением изделия из бисера и со вставками натурального камня пользуются большим спросом у представительниц прекрасного пола.

Дорогая Марина Феликсовна! Желаем Вам крепкого здоровья, душевного спокойствия, успехов во всем!

Редакция *Вестника*



НОВОЕ ПОСТУПЛЕНИЕ В ФОНД ИСКОПАЕМЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ

(Геологический музей им. А. А. Чернова)

NEW ENTRY TO THE FOUNDATION OF PLANT REMAINS

(Of the Geological museum named after A. A. Chernov)

В июле 2018 г. фонд ископаемых растительных остатков Геологического музея им. А. А. Чернова пополнился новым экспонатом — ископаемым окаменелым растением, который был обнаружен в «бичевнике», в 5 километрах выше по р. Усе от пос. Адак. Образец представляет собой окаменелый бочонкообразный ствол высотой 30 см, диаметром 16 см, покрытый рубцами от опавших листьев. Образцу присвоен музейный номер № 548/361. Таксономическая принадлежность этой находки определена пока только предварительно. По мнению известного палеонтолога, ведущего научного сотрудника Ботанического института Российской академии наук, д. г.-м. н. А. В. Гоманькова, растение является осмундовым папоротником (класс Polypodiopsida, порядок Osmundales), близким к роду *Thamnopteris*. Для более точного определения нужно изучить анатомическое строение стебля и черешков, а это можно сделать только по шлифам. Надеемся в скором времени подготовить шлифы, без нанесения сильного ущерба образцу, для изучения специалистами.

После определения таксономической принадлежности находка займет достойное место среди других экспонатов фонда ископаемых растительных остатков Геологического музея им. А. А. Чернова.

М. н. с. Л. Жданова

New entry to the Foundation of fossil plant remains (Geological museum named after A. A. Chernov) In July 2018, the Foundation of fossil plant remains of the Geological museum named after A. A. Chernov got a new exhibit — a fossil plant discovered 5 kilometers from the Adak village higher up the Usa river. The specimen is a fossilized barrel-shaped trunk 30 cm in height, 16 cm in diameter, covered with scars from fallen leaves. The specimen was given the museum number 548/361. The taxonomic affiliation of this find is determined only tentatively. In the opinion of the well-known paleontologist DSc A. V. Gomankov, a leading researcher at the Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences, this plant is an osmund fern (class Polypodiopsida, order Osmundales), close to genus *Thamnopteris*. For a more accurate definition it is necessary to study the anatomical structure of the stem and petioles, and this can be done only by thin sections. We hope to prepare thin sections shortly, without seriously damaging the sample, for study by specialists. After determining its taxonomic affiliation, the find will occupy a worthy place among other exhibits of the Foundation of fossil plant remains of the Geological museum named after A. A. Chernov.

Junior Researcher L. Zhdanova



Изображение нового экспоната № 548/361 с разных ракурсов
Different views of the new specimen № 548/361



Иллюстрация из книги Эрнста Геккеля
Kunstformen der Natur, 1904

Picture from the book by Ernst Haeckel
Kunstformen der Natur, 1904

Чистоустовые, или Осмундовые (лат. *Osmundaceae*) — семейство папоротников одноимённого монотипного порядка (*Osmundales*) класса папоротниковых (*Polypodiopsida*).

Самые крупные древнейшие папоротники умеренной зоны Земли. Некогда росшие на всех материках, они сохранились лишь в лесах Кавказа, Восточной Азии и Северной Америки.

Существуют разные мнения по поводу времени появления осмундовых. Согласно одной точки зрения, первые представители группы появились в конце каменноугольного периода, согласно другой — в верхней перми. Большинство представителей этой группы вымерли, и к настоящему времени сохранились только 4 рода и около 20 видов.

Информация из Википедии: <https://ru.wikipedia.org>



НОВЫЕ ИЗДАНИЯ • NEW PUBLICATIONS

УДК 548.5; 82.94

Академик Асхаб Магомедович Асхабов (к 70-летию юбилею). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. 458 с. (Редактор-составитель: к. г.-м. н. Н. Н. Пискунова).

Настоящее научно-информационное издание подготовлено к 70-летию юбилею российского ученого-кристаллографа и организатора науки академика А. М. Асхабова, много лет руководившего наукой в республике Коми. Наряду с библиографическими материалами в книгу включены некоторые его научные работы, тезисы интересных докладов, автобиографические заметки, а также избранные интервью из газет и журналов разных лет. Приведены очерки, подготовленные академиком А. М. Асхабовым к юбилеям выдающегося русского ученого М. В. Ломоносова и академика Н. П. Юшкина. В книге собраны также материалы о А. М. Асхабове, характеризующие разные стороны его научной и научно-организационной деятельности, подготовленные академиком Н. П. Юшкиным, д. г.-м. н. Я. Э. Юдовичем, д. г.-м. н. В. И. Ракиным, его коллегами и учениками. Десятилетний период работы на посту председателя Президиума Коми научного центра отражен в заметке Н. В. Ладановой. Есть статья-воспоминание, написанная профессором Л. С. Крючковой, учившей когда-то русскому языку детей в высокогорном дагестанском селе. Для книги подготовлена

обширная фотогалерея. Издание адресовано широкому кругу читателей, интересующихся наукой.

Автор благодарит всех, кто прислал теплые поздравления и помог осуществить этот издательский проект: Министерство инвестиций, промышленности и транспорта Республики Коми и Коми отделение Русского географического общества. Финансовые расходы, связанные с изданием книги, взяло на себя акционерное общество «МОНДИ Сыктывкарский лесопромышленный комплекс».

Academician Askhab Magomedovich Askhabov (Celebrating the 70th Jubilee). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2018. 458 p. (Editor-compiler: PhD (geology and mineralogy) N. N. Piskunova).

This scientific and information publication was prepared for the 70th Jubilee of Russian scientist-crystallographer and academic organizer Academician A. M. Askhabov, who for many years guided the science in Komi Republic. Along with the bibliographic materials, the book includes some of his scientific works, abstracts of interesting reports, autobiographical notes and also selected interviews from newspapers and magazines of different years. The book presents essays, prepared by Academician A. M. Askhabov for the anniversaries of outstanding Russian scientist M. V. Lomonosov and Academician N. P. Yushkin. The book also includes information about him, describing various aspects of his scientific and organizational activities, which was written by Academician N. P. Yushkin, DSc (geology and mineralogy) Ya. E. Yudovich, DSc (geology and mineralogy) V. I. Rakin, his colleagues and students. Ten years as Chairman of the Presidium of the Komi Science Center were reflected in the article by N. V. Ladanova. There is a reminiscence written by Professor L. S. Kryuchkova, who once taught Russian for children in a highland Dagestan village. The book has a prominent photo gallery. The publication is addressed to a wide range of readers, who are interested in the science.

ХРОНИКА

3 августа — 60-летний юбилей старшего физика лаборатории минералогии Марины Феликсовны Самотолковой.

14 августа — 50-летний юбилей руководителя обсерватории «Сыктывкар», ведущего научного сотрудника к. г.-м. н. Валерия Вячеславовича Удоратина.

14 августа — 50-летний юбилей лаборанта Геологического музея им. А. А. Чернова Ольги Алексеевны Шеиной.

17 августа — 70-летний юбилей академика РАН, главного научного сотрудника лаборатории экспериментальной минералогии д. г.-м. н. Асхаба Магомедовича Асхабова.

Chronicle

August 3 — Marina Samotolkova's 60th Anniversary, Senior Physicist of the Laboratory of Mineralogy.

August 14 — Valeriy Udoratin's 50th Anniversary, PhD, leading researcher, Director of Syktyvkar Observatory.

August 14 — Olga Sheina's 50th Anniversary, laboratory assistant of the Geological Museum named after A. A. Chernov.

August 17 — Askhab Askhabov's 70th Anniversary, DSc, Full Member of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher of the Laboratory of Experimental Mineralogy.

Ответственный за выпуск:
А. Н. Вихоть

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

Компьютерная верстка
Т. В. Хазовой

Подписано в печать 03.10.2018

Тираж 155



Заказ 1079

Редакция:
167982, Сыктывкар, Первомайская, 54

Тел.: (8212) 24-51-60
Факс: (8212) 24-09-70
E-mail: vestnik@geo.komisc.ru

При оформлении обложки использованы фото И. Астаховой, Ю. Глухова, И. Голубевой, Р. Шуктомова