

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК

№ 32



Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ
СБОРНИК
№32**

(Труды Института геологии; Вып. 110)

Сыктывкар 2002

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК. – Сыктывкар, 2002. – № 32. – 194 с. (Труды Института геологии Коми научного центра УрО Российской АН; Вып. 110).

Рассматриваются новые материалы по минералогии северо-востока европейской части России, обсуждаются проблемы генезиса минералов по геологическим и экспериментальным данным, приводятся технологические разработки по освоению минерального сырья.

Сборник представляет интерес для широкого круга геологов производственных и научных организаций.

Ответственные редакторы
академик Российской академии наук Н.П.Юшкин,
доктор геолого-минералогических наук А.Ф.Кунц

ISBN 5-89606-143-9

© Институт геологии Коми научного центра УрО Российской АН, 2002
© Коми научный центр УрО Российской АН, 2002

ВВЕДЕНИЕ

В очередном минералогическом сборнике публикуются статьи, в которых обсуждаются новые данные в области кристаллографии, региональной и экспериментальной минералогии.

Оригинальный анализ истории возникновения и развития математической теории кристаллических решеток приводится в статье К.П. Янулова. Им критически рассмотрены основные их классификации и предложена модифицированная таблица сортов решеток, более органично отражающая переходы между сингониями.

В.А. Петровским с соавторами экспериментально установлено и теоретически обосновано явление образования разной концентрации структурно-эквивалентных точечных дефектов и собственных ионов в ориентационно-различных системах трансляционно-эквивалентных позиций одной правильной системы точек в кристаллах.

В статьях Г.В. Чупрова, В.П. Лютоева с соавторами рассматриваются микроструктурные особенности безрудного и золоторудного кварца Кожымского района на Приполярном Урале, структурные особенности кварца из разреза раннепротерозойских пород Кольской сверхглубокой скважины (КСГС) и их поверхностных гомологов по данным ЭПР, распределение структурных примесей титана в породообразующем кварце архейских комплексов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины, а также в кварце из пород-гомологов района заложения скважины.

С.И.Исаенко приводит сведения о концентрациях N3-дефектов и видовом составе примесных дополнительных азотных дефектов в природных кристаллах алмаза из месторождения Ичетью (Средний Тиман), из россыпей Красновишерского района (Пермская обл.), из кимберлитовых трубок им. М.В. Ломоносова (Архангельская обл.) и им. XXXIII партсъезда КПСС (Республика Саха-Якутия). Показано различие исследованных им образцов по характеру распределения N3-дефектов в кристаллах алмаза, а также по частотам встречаемости систем азотных дефектов – N3, N3, N4 и S1. Автор предполагает, что N4-система может служить индикатором гипергенных преобразований алмаза.

На примере позднерифейских карбонатолитов Пайхойско-Тимано-Уральского региона В.И.Силаевым рассматриваются возможности использования комплекса современных физических методов исследования для минералогического изучения смешанных карбонатных пород.

Н.П. Юшкиным в результате исследований современных оолитов из флюоритового рудника Палат в Болгарии и геолого-гидрогеохимических условий оолитообразования были определены химические и кристаллизационные механизмы формирования этих своеобразных минеральных агрегатов. Выявлен принципиально новый радиально-дендритный тип оолитов, образующихся в условиях очень высоких пересыщений рудничных или пещерных вод, установлены

их морфолого-структурные особенности и тенденции кристаллизационной эволюции. По заключению автора оолиты могут рассматриваться как модели формирования и развития многих сферических геологических тел, включая планетарные и им подобные объекты.

Типоморфные особенности золота из пород тельпосской свиты нижнего ордовика в районе кварцевого месторождения Желанного изучены Н.Ю.Никуловой с соавторами. Ими выделены и охарактеризованы основные морфологические типы, выявлена связь химического состава золота с морфологией.

Новые сведения о золоте из четвертичного аллювия южных районов Республики Коми приводятся в статье Ю.В.Глухова с соавторами.

Одна из разновидностей факторного анализа, метод главных компонент, была применена А.Б.Макеевым и В.А.Дударом для проверки гипотезы об одном из возможных промежуточных коллекторов алмазного конглобрекчиевого горизонта месторождения Ичетью.

В.В. Хлыбов и С.Н. Митяков в пределах вашкинской зоны мезозойской тектономагматической активизации обнаружили зону наложенной аллофановой минерализации, которая приурочена к базальному интервалу сысольской свиты средней юры (бат), залегающей на пестроцветах нижнего триаса. Аллофан играет роль цемента в конгломерате. В статье приводятся диагностические характеристики этого редкого минерала, рассматриваются две точки зрения на его происхождение.

На основе модели изоактивных растворов М.А.Рязанов и А.М.Асхабов разработали метод расчета изотерм растворимости компонентов в тройных водно-солевых системах, подчиняющихся правилу Здановского. Авторами составлена компьютерная программа и выполнены расчеты для ряда изученных экспериментально систем.

О.Б. Котова рассматривает дефектообразование на поверхности минералов и его роль в процессах, протекающих в системе газ – минерал. Среди многообразия поверхностных дефектов ею выделено фотостимулированное дефектообразование.

В статьях А.Ф.Кунца и А.В.Терентьева приведены результаты геологических и экспериментальных исследований процессов преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях

Сборник представляет интерес для широкого круга геологов научных и производственных организаций.

Материалы, включенные в настоящий сборник, поддержаны РФФИ (гранты 00-15-98485, 02-05-64688, 01-05-96403, 02-05-65019, 02-05-64747, 01-05-96409) и ИНТАС (грант 99-0247).

РЕШЕТКИ БРАВЕ И ИХ КЛАССИФИКАЦИИ*

К. П. Янулов

“Настоящее есть следствие прошедшего,
а потому непосредственно обращай взор
свой на зады, чем сбережешь себя от
знатных ошибок.”

К. Прутков

По свидетельству И.И.Шафрановского, предыстория открытия знаменитых решеток теряется в глубине веков. Находки и знакомства с природными многогранниками возбуждали не только эстетический интерес, но и желание проникнуть в тайны их строения. Мыслители Древнего мира, эпохи Возрождения, М.В.Ломоносов сделали первые шаги в познании кристаллов, видя в их внешней форме отражение регулярного размещения корпускул. Р.Ж.Гаюи первый логически обосновал теорию, положив в основу многогранные “интегрирующие молекулы”, без промежутков заполняющие пространство кристалла.

Очень быстро теория встретила с трудностями объяснения ряда физических свойств и формы “интегрирующих молекул” в кристаллах с октаэдрической спайностью. Так, “интегрирующая молекула” флюорита должна была бы существовать в двух формах – октаэдрической и тетраэдрической. В.Волластон, за ним А.Задебек предложили заменить “молекулы” Гаюи шарами – точками, помещёнными в их центры. Совокупность таких шаров-точек образовала решётку. Следующий шаг в развитии теории решётчатого строения кристаллов сделал М.Л.Франкенгейм, предвосхитивший идеи О.Браве. Однако свои взгляды Франкенгейм изложил лишь фрагментарно и не был замечен современниками.

Подлинным творцом математической теории решёток стал Огюст Браве, который в работах 1850-1866 гг. показал, что существует 14 типов ячеек, лежащих в основе любой решётчатой системы точек-узлов [2]. Впоследствии эти элементарные ячейки получили имя автора (рис. 1). О.Браве использовал прин-

*Техническую подготовку статьи к опубликованию осуществили В.Я.Герасименко, А.Ф.Хазов и В.И.Силаев.

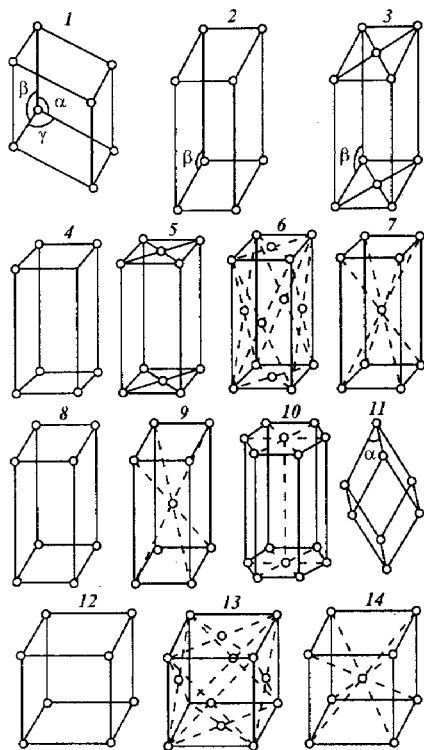


Рис. 1. Решетки Браве: 1 – триклинная, 2 – примитивная моноклинная, 3 – базоцентрированная моноклинная, 4 – примитивная ромбическая, 5 – базоцентрированная ромбическая, 6 – гранецентрированная ромбическая, 7 – центрированная ромбическая, 8 – примитивная тетрагональная, 9 – центрированная тетрагональная, 10 – гексагональная, 11 – тригональная, 12 – примитивная кубическая, 13 – гранецентрированная кубическая, 14 – центрированная кубическая. Отмечены лишь те углы, которые отличаются от 90° .

лучим прямоугольный параллелепипед. Последний сдвигом может быть превращён в косоугольный параллелепипед моноклинной или триклинной сингонии.

цип симметрии, что позволило создать естественную классификацию решёток и установить существование семи и только семи сингоний кристаллов (табл.1).

В 1885 г. была опубликована монография Е.С.Федорова [7]. Казалось, решаемые в ней проблемы – чисто геометрические. Но это был новый вклад в теоретическую кристаллографию. Много лет спустя А.Е.Ферсман отметил замечательную способность Е.С.Федорова вносить методы и достижения одной науки в область другой. Федоров рассмотрел вопрос о выполнении пространства выпуклыми, равными и смежными по целым граням многогранниками, которые он назвал параллелоэдрами. Параллелоэдры Федорова (ПФ) состоят из пар равных и параллельных граней и потому как минимум имеют центр симметрии. Оказалось, что существует всего четыре типа таких фигур, называемых по числу параллельных граней три-, тетра-, гекса- и гептаПФ. Наиболее симметричными многогранниками являются куб; гексагональная призма, ограниченная пинакоидом; ромбододекаэдр и, наконец, особый федоровский кубооктаэдр, у которого все 36 рёбер равны. Все менее симметричные ПФ могут быть получены из вышеперечисленных путём однородных деформаций: растяжений, сжатий и сдвигов. Так, растяжением куба вдоль четверной оси симметрии получим тетрагональную призму; а деформируя её в направлении $[100]$, по-

Классификация симметричных совокупностей по О. Браве [2]

Классы	Совокупности	Характер размещения узлов и типы ячеек
Первый	Тричетвертные	Три варианта размещения узлов: 1 – куб; 2 – центрированный куб; 3 – куб с центрированными гранями
Второй	Шестерные	Прямая призма с основанием в виде ромба с углами 60 и 120°
Третий	Четвертные	1 – прямая центрированная призма с квадратным основанием; 2 – прямая призма с шестиугольным центрированным основанием
Четвертый	Тройные	Ромбоэдр
Пятый	Тридвойные	1 – прямая призма с прямоугольным основанием; 2 – прямая призма с центрированным прямоугольным основанием; 3 – прямая призма с центрированными противоположными сторонами; 4 – прямая центрированная призма с ромбическим основанием
Шестой	Двойные	1 – прямая нецентрированная призма с основанием в виде параллелограмма; 2 – прямая центрированная призма с основанием в виде параллелограмма
Седьмой	Асимметричные	Косая призма с основанием в виде параллелограмма

Уже сам облик ПФ наталкивает на мысль об их связи с минералогией. Известны кубические кристаллы каменной соли и пирита, гексагональные призмы берилла, ромбододекаэдры гранатов и кубооктаэдры алюмокалиевых квасцов. Еще теснее связь выведенных ПФ со структурой кристаллов, в которых центры симметрии укладок соответствуют узлам одной из решеток Браве (табл.2). Центры тяжести симметрии выполняющих пространство кубов образуют простую гексаэдрическую h-решетку. Несколько особняком стоит гексагональная призматическая решётка, обозначенная в табл.2 цифрой 6. Далее следуют додекаэдры (гранецентрированная додекаэдрическая d-решетка) и кубооктаэдры (объемно центрированная октаэдрическая решетка).

В результате однородных деформаций всех этих начальных высокосимметричных решеток и соответствующих им параллелоэдров Е.С.Федоров получил

Таблица 2

Связь параллелоидов Федорова и типов решеток Браве

Классы	Ветви (виды)	Символы граней в зависимости от принятой системы координат				
		h	$h_1h_2h_3$	$d_1d_2d_3$	$o_1o_2o_3$	$p_1p_2p_3$
Тетрагоналоидный (кубический)	Гексаэдрическая	h_1	100	$\bar{1}\bar{1}1$	011	$\bar{1}101$
		h_2	010	$\bar{1}\bar{1}1$	101	$0\bar{1}11$
		h_3	001	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	110	$10\bar{1}1$
	Додекаэдрическая	d_1	011	100	211	$10\bar{1}2$
		d_2	101	010	121	$01\bar{1}2$
		d_3	110	001	112	$10\bar{1}2$
	Октаэдрическая	o_1	$\bar{1}\bar{1}1$	$3\bar{1}\bar{1}$	100	
		o_2	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}3\bar{1}$	010	
		o_3	111	113	001	
Гексагоналоидный		$p_1(6)$	$0\bar{1}\bar{1}$	$0\bar{1}\bar{1}$	$0\bar{1}\bar{1}$	$2\bar{1}\bar{1}0$
		p_2	$10\bar{1}$	$\bar{1}01$	$\bar{1}01$	$\bar{1}2\bar{1}0$
		p_3	$\bar{1}01$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}20$

Кубический тип			Гексагональный тип	Характер деформации
Примитивная структура P (Гексаэдрическая h)	Центрированная структура J (Октаэдрическая O)	Гранецентрированная структура F (Додекаэдрическая d)	Призматическая структура S	
Куб 12 Темп. 8 Триг. 11 Ромб. 4 Ромб. 5 [Мон. 3] Мон. 2 Мон. 3 Мон. 3 Трикл. 1 Трикл. 1 Трикл. 1	Куб 14 Темп. 9 Триг. 11 Ромб. 6 Ромб. 7 [Мон. 3] Мон. 3 Мон. 3 Мон. 3 Трикл. 1 Трикл. 1 Трикл. 1	Куб 13 Темп. 9 Триг. 11 Ромб. 6 Ромб. 7 [Мон. 3] Мон. 3 Мон. 3 Мон. 3 Трикл. 1 Трикл. 1 Трикл. 1	[Гекс. 10] Гекс. 10 Ромб. 5 Мон. 3 Трикл. 1	Растяжение или сжатие по главной оси Растяжение или сжатие 1 главной оси Сдвиг 1 главной оси Второй сдвиг

Рис. 2. Разновидности параллелоэдров Фёдорова – ПФ [по 7] с номерами решеток Браве из рис.1. В квадратных скобках – повторяющиеся разновидности ПФ.

разновидности решеток Браве (рис.2). Эти решётки Е.С.Федоров рассматривал не как абстрактные геометрические модели, а как конкретные кристаллические структуры, связанные взаимными переходами и в согласии с законом пределов мало отличающиеся от четырех начальных высокосимметричных структурных типов. Например, гранецентрированная кубическая решетка растяжением вдоль $[001]$ превращается в тетрагональную. Вместе с ней ПФ-ромбододекаэдр теряет часть своих элементов симметрии, но остаётся гексаПФ. Это даёт основание считать полученную решетку гранецентрированной, а не объёмно центрированной, меньшей по объёму, к которой легко перейти переменной координатных осей.

В табл. 2 даны все 37 ПФ и разновидностей решеток. Все кристаллы и соответствующие им решетки делятся на два не выходящих друг из друга класса – кубический (тетрагоналоидный) и гексагональный (гексагоналоидный). И поскольку нельзя однородными деформациями превратить ПФ с осью симметрии Z_4 в ПФ с осью Z_6 , тетрагоналоидный класс подразделяется на три родственные ветви: h -гексаэдрическую, d – додекаэдрическую, o – октаэдрическую. Гексагональная решетка (“изотропная гексагональная система”) попадает в один ряд с высокосимметричными кубическими. Ей Е.С.Федоров и его ученики уделили особенно много внимания. Эта решетка характеризуется тем, что в неё, как и в кубические решетки, может быть вписан шар. В таком случае отношение осей составит $a:c = \sqrt{3}$. Считалось, что подобной структурой обладают, в частности, кристаллы берилла. Классификация решеток Е.С.Федорова выгодно отличалась от прежних тем, что она значительно расширила представление о внутреннем строении кристаллического вещества.

В 1908 г. была опубликована работа Ю.В.Вульфа [4], в основу которой легли идеи геометра Варшавского университета Г.Ф.Вороного. “Примитивные параллелоэдры”, введённые в кристаллографию Вороным, отличались от ПФ тем, что все точки, в них заключённые, находились к данному узлу решетки ближе, чем к любому другому. Ныне эти многогранники называют областями Вороного. Для трёхмерной решетки (в общем случае это параллелоэдрический 14-гранник) Ю.В.Вульф рассмотрел возможные частные формы, зависящие от типа и симметрии решеток Браве. Грани ПФ параллельны плоским сеткам решетки, а грани параллелоэдров Вороного – Вульфа (ПВ) нормальны к её рядам. Однородные деформации ПВ могут изменить не только симметрию, но и количество пар граней, что можно проиллюстрировать на примере двумерных фигур (рис. 3). Из этого следует, что дипараллелоэдр остаётся таковым и после деформации. Сдвиг федоровского прямоугольника превращает его в параллелограмм (рис. 3, а). Сдвиг же прямоугольника Вороного – Вульфа приводит к шестиугольнику – трипараллелогону, ибо только в этом случае многоугольник будет отвечать условиям области Вороного (рис. 3, б).

Ю.В.Вульф разработал оригинальный метод вывода ПВ с помощью стереографической проекции, варьируя углы между направлениями и поясами парал-

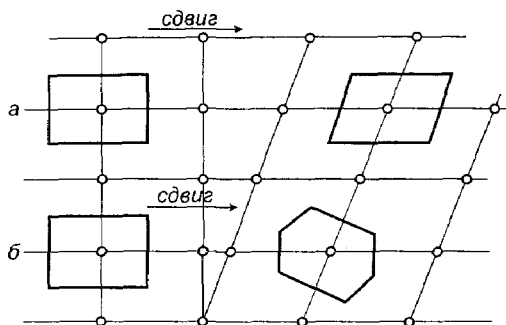


Рис. 3. Преобразования сдвигом:
а – прямоугольника Фёдорова,
б – прямоугольника Вороного –
Вульфа.

Рис. 4. Стереографическая про-
екция главного тетраэдра.

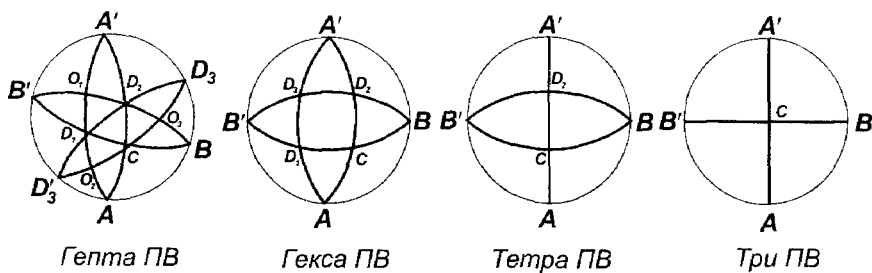
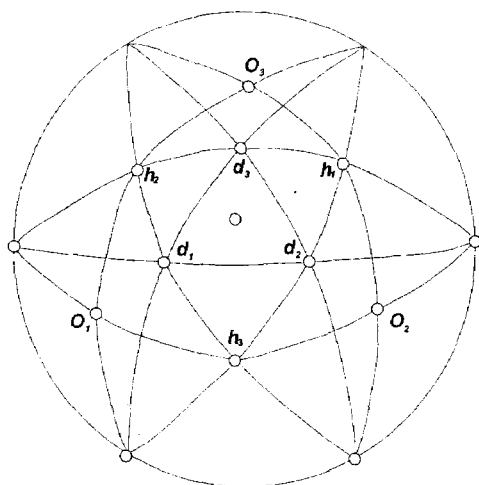


Рис. 5. Получение частных форм ПВ.

лелоздра (рис.4, 5). Согласно Браве, решетка может быть задана “главным тетраэдром”, два ребра которого являются наименьшими параметрами решетки, а третье, проходящее через точку их пересечения, определяет расстояние между параллельными плоскими сетками. На рис. 5 дуги ACA' , BCB' , $D_3D_2D_3'$ и внешний круг являются стереографическими проекциями граней главного тетраэдра. Они пересекаются в 12 точках (A, B, C и т.д.), являющихся проекциями его рёбер. Одновременно в гномостереографической проекции эти точки являются гномостереографическим ПВ, а дуги (сплошные линии) – его поясами.

Последние мы будем называть полными, если они содержат по три пары параллельных граней. Но кроме полных возможны ещё пояса неполные (пунктир), содержащие по две пары граней. Чтобы они стали полными, должны появиться грани в точках $O_1O_2O_3$ (рис.4). Однако возможна лишь одна грань, например O_1 , когда все пояса оказываются полными, и тогда мы приходим к общей форме ПВ – 14-граннику. Внешне по количеству граней этот многогранник соответствует гептаПВ, в котором нет прямых углов. Варьируя углы между поясами, делая некоторые из них прямыми, можно получить частные формы ПВ.

Допустим, что угол между точками станет прямым. Тогда исчезнет заключённая между ними пара граней, и гептаПВ превратится в частную форму гексаПВ. Если добавить ещё один прямой угол, то исчезнут две пары граней и многогранник станет тетраПВ. Еще одна такая операция и тетраПВ превратится в триПВ (рис. 5). Полученные параллелоздры соответствуют основным типам решеток: объёмно-, гранецентрированным и другим примитивным – гексагональной и тетрагоналоидной.

Рассматривая распределение параллелоздров по сингониям, Ю.В.Вульф установил 17 сортов ПВ и отвечающих им решеток (табл.3). Оказалось, что в трёх случаях одной и той же решетке соответствуют две разновидности. Так, объёмно центрированная тетрагональная решетка может характеризоваться гепта- и гексаПВ. Это же можно сказать о решетке ромбической и моноклинной сингоний. Ю.В.Вульф указал на отсутствие принципиального различия между гексагоналоидным и тетрагоналоидным типами структур Федорова. Более того, одну и ту же решетку можно рассматривать в различных аспектах как примитивную, объёмно центрированную и гранецентрированную, гексагональную. О.Браве указывал на эту особенность решетчатых систем. Он писал, что куб с центрированными гранями (сторонами) можно заменить ромбоэдром или центрированной призмой с квадратным основанием.

На рис. 6 представлена стереографическая проекция основных векторов кубического кристаллографического комплекса, где вектор $[111]$ совпадает с центром проекции. Если принять за координатные оси векторы $h_1 [100]$, $h_2 [010]$, $h_3 [001]$, то решетка, построенная на этих векторах, будет примитивной кубической. Выбрав же оси координат $d_1 [110]$, $d_2 [101]$, $d_3 [011]$ или $o_1 [\bar{1}11]$, $o_2 [1\bar{1}1]$,

Таблица 3

Сопоставление данных Ю.В.Вульфа (1) с решетками Браве (2)

1	2
I. Триклинная система	
1. Четырнадцатигранник с различными системами символов в зависимости от выбранной постановки решетки гексаэдрической, додекаэдрической, октаэдрической.	1. Нет
II. Моноклиная система	
2. Восьмигранник гексагонального типа	2. Mode hexaedral
3. Двенадцатигранник додекаэдрического типа	3. Mode octaedral
4. Четырнадцатигранник октаэдрического типа	
III. Ромбическая система	
5. Шестигранник гексаэдрического типа	4. Mode hexaedral rectangle
6. Восьмигранник гексагонального типа	5. Mode hexaedral rhombique
7. Двенадцатигранник додекаэдрического типа	6. Mode octaedral rectangle
8. Четырнадцатигранник октаэдрического типа	7. Mode octaedral rhombique
IV. Ромбоэдрическая система	
9. Двенадцатигранник додекаэдрического типа	8. Нет
10. Четырнадцатигранник октаэдрического типа	
V. Тетрагональная система	
11. Шестигранник гексаэдрического типа	9. Mode hexaedral
12. Двенадцатигранник додекаэдрического типа	10. Mode octaedral
13. Четырнадцатигранник октаэдрического типа	
VI. Гексагональная система	
14. Гексагональная призма	11. Нет
VII. Кубическая система	
15. Куб, гексаэдрический тип	12. Mode hexaedral
16. Ромбический додекаэдр, додекаэдрический тип	13. Mode octaedral
17. Особый кубооктаэдр, октаэдрический тип	14. Mode dodecaedral

$o_3 [11\bar{1}]$, получим соответственно объемо- и гранецентрированную решетки. В этом легко убедиться сложением соответствующих векторов: $d_1 + d_2 + d_3 = [110] + [101] + [011] = [222]$. Полученный символ $d[222]$ указывает, что на середине диагонали параллелепипеда имеется дополнительный узел решетки. Склады-

вая $o_1 + o_2 = [\bar{1}11] + [1\bar{1}1] = [002]$ увидим, что в этом случае решетка центрирована по граням. Таким образом, все тетрагоналоидные решетки Р, I, F оказываются диагонально сопряженными. Сопряжена с ним и гексагональная ячейка. В гексагональной установке кристаллографические направления $H_1[2\bar{1}\bar{1}0]$, $H_2[\bar{1}2\bar{1}0]$, $H_3[\bar{1}\bar{1}20]$, $H_4[0001]$ дают непримитивную гексагональную ячейку. Рисунок 6 можно рассматривать и как гномостереографическую проекцию граней. В зависимости от применяемой установки здесь будут изменяться и символы граней. В табл. 3 приведены три тетрагональные и одна гексагональная системы координат. Однако, несмотря на их различия, сохраняется основной критерий надёжности установок – простота получающихся индексов граней. Это, по утверждению Ю.В.Вульфа, является доказательством единства кристаллических структур. Сам Вульф применил полученные ПВ к объяснению роста кристаллов. Он считал, что в идеальных условиях форма кристалла должна соответствовать форме ПВ. Отсюда видно, что Вульф лишь согласует свои данные с классификацией Браве.

На заре структурного анализа У.Г. и У.Л.Брэгги [3] кроме обычной использовали гексагональную установку в структуре алмаза с вертикальной осью L_3 . В этом случае хорошо заметны “слоистое” строение алмаза и следствие этого – октаэдрическая спайность. Н.В.Белов рассматривал структуру алмаза и лонсдэлевита как сочетание непрерывно осциллирующих между собой ионов $-C_4$ и $+C_4$. В алмазе эти ионы образуют слои типа “.../kkk/...”, а в лонсдэлевите – “.../rrr/...”. Гексагональная установка структуры позволяет объяснить существование аллотропических модификаций углерода, связывающих алмаз и лонсдэлевит со структурой графита. Широко известно сопоставление изображений структур этих двух минералов.

В начале 1930-х гг. на одном из заседаний Минералогического общества в Ленинградском горном институте молодой математик Б.Н.Делоне доложил о разработанной им теории однозначной установки кристаллов и геометричес-

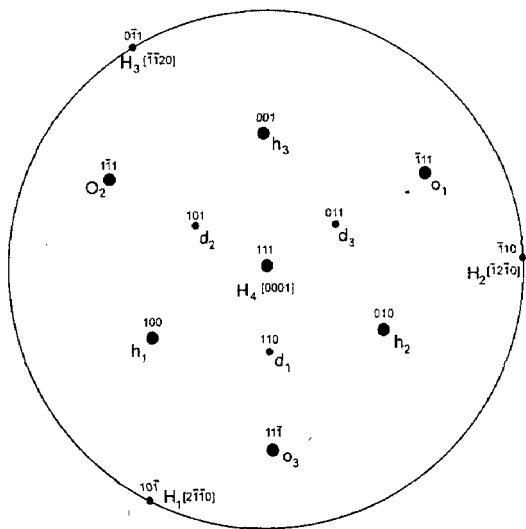


Рис. 6. Проекция основных векторов кубического кристаллографического комплекса.

ких особенностях решеток Браве. Эти проблемы волновали минералогов на протяжении столетия. Однако сообщение Б.Н.Делоне закончилось при полном молчании, даже недоумении аудитории во главе с А.К.Болдыревым. Тогда докладчик, внутренне довольный собой, встал на руки и прошёл по длинному столу президиума. Именно за это он и был награждён бурными аплодисментами. Соответствующая публикация вышла в 1934 году [6].

Как известно, основные трудности разработки метода однозначной установки заключались в проблеме выбора геометрических констант решетки, которые были весьма неоднородны: угловые величины α, β, γ – в градусах, линейные a, b, c – либо в абсолютных величинах, т.е. ангстремах, либо в отношениях $a:1:c$. Чтобы применить однородные параметры Б.Н.Делоне воспользовался параметрами Зелинга: попарными произведениями трёх некомпланарных векторов решетки (осей координат) a, b, c друг на друга и на вектор d , являющийся обратной диагональю параллелепипеда, построенного на этих векторах (рис.7).

Еще в начале XX в. решетки Браве рассматривались как возможные структуры реальных кристаллов. Первые прямые определения строения кристаллов простых веществ как будто подтверждали это. Структуры меди, серебра, золота соответствовали гранецентрированной решетке, а железа – объёмно центрированной. Но уже для бинарных соединений – галита и сильвина – пришлось допустить существование двух вставленных друг в друга гранецентрированных решеток. Для структуры флюорита понадобилось уже три решетки: одна – для ионов кальция, две – для ионов фтора. С переходом к всё более и более сложным структурам требовалось и большое число “вставленных друг в друга” решеток, что не способствовало пониманию строения кристаллов. Поэтому на смену старому пришёл новый взгляд на кристаллическую решетку как на своеобразный трёхмерный элемент симметрии, содержащийся в каждой федоровской правильной системе.

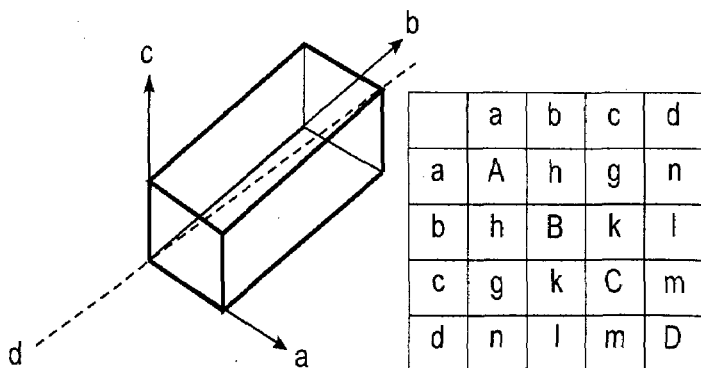


Рис. 7. Параметры Зелинга и соответствующая матрица, которой они заданы.

Наиболее ёмко определил различие между решетчатой моделью и реальной структурой кристалла Н.В.Белов [1]: “Решетка есть не конкретная укладка атомов в неподвижных узлах неподвижного каркаса, и точно так же решетка не есть укладка атомов по полкам этого каркаса, но решетка есть состояние вещества. Геометрическое построение – совокупность плоскостей и линий с узлами – есть математический образ, с помощью которого мы описываем кристаллическое состояние вещества. Удобно решетку считать элементом симметрии, который размножает выбранные нами точки: совершенно аналогично тому, как мы размножаем точки при помощи поворотной или винтовой оси n -ого порядка”.

В связи с таким определением решетки вспоминаются дебаты Н.В.Белова и моего учителя профессора О.М.Аншелеса в стенах кафедры кристаллографии Ленинградского университета в конце 40-х гг. Считая, что в узлах решетки находятся атомы (ионы, молекулы), Аншелес не без успеха показывал, что ряд особенностей роста и облика кристаллов хорошо объясняется законом Браве.

Исходя из пяти наиболее симметричных ПВ, Б.Н.Делоне методом “вариации зон” вывел и все остальные возможные в решетках ПВ. Если взять кубическую объёмно центрированную Y -решетку, содержащую фёдоровский кубоктаэдр, и её растягивать в направлении $[110]$, решетка потеряет кубическую симметрию и станет ромбической. Угол между векторами a и c станет уменьшаться, многогранник останется гептаПВ, но будет состоять из другой комбинации форм. При достижении этим углом величины 90° исчезнет находящаяся между векторами пара граней. Соответствующий многогранник превратится в гексаПВ. Так деформацией кубической решетки с гептаПВ получается тетрагональная Y -решетка, но уже с гексаПВ.

Б.Н.Делоне особое внимание уделял тем деформированным изменениям параллелепедров, которые не выходили из границ “топологической инвариантности”. Иными словами, у него шла речь о многогранниках, которые, изменяясь метрически, не теряли первоначального числа граней.

Приведём ещё один пример деформации кубической решетки, с которой диагонально сопряжена ромбическая ячейка, ограниченная полудиагоналями куба с углом $\alpha = 109^\circ 28'$. Растягивая эту решетку в направлении $[111]$, мы получим тригональную решетку, характеризующуюся гептаПВ, который сохраняется в интервале углов ромбоэдра $109^\circ 28' > \alpha > 90^\circ$. При угле $\alpha = 90^\circ$ решетка становится примитивной кубической. Дальнейшее растяжение вновь возвращает её в тригональную сингонию, но областью Вороного здесь будет не гептаПВ, а гексаПВ, сохраняющийся в интервале $90^\circ > \alpha > 60^\circ$. При угле $\alpha = 60^\circ$ решетка становится кубической гранецентрированной. Рассмотренные изменения решетки при деформации $[111]$ структурно подтверждают давно существующее у минералогов деление ромбоэдрических форм кристаллов на состоящие из ромбоэдров тупых ($\alpha > 90^\circ$), острых ($\alpha > 60^\circ$) и острейших ($\alpha < 60^\circ$).

Выведенные по Делоне параллелепедры и 24 соответствующие им сорта решеток приводят к естественной классификации ПВ. В вертикальных столбцах

соответствующей таблицы (рис. 8) собраны параллелепэдры одного типа. Это позволяет видеть эволюцию ПВ при переходе от одной сингонии к другой. В горизонтальных рядах размещены равносимметричные многогранники. Здесь можно увидеть, что разные параллелепэдры могут характеризовать одну и ту же решетку. Например, тетрагональная решетка может быть представлена и гепта- и гексаПВ. В отличие от ПФ не все многогранники Вороного – Вульфа могут обладать любой возможной симметрией. В частности, нет моноклинного триПВ и триклинного тетраПВ. Обращают также на себя внимание три клетки, отвечающие ромбической и моноклинной сингониям, где размещены по два параллелепэдра. Эти клетки мы специально несколько увеличили по размеру, чтобы они могли вместить двойные изображения. Различающиеся ориентировкой параллелепэдры топологически тождественны, но могут относиться к разным решет-

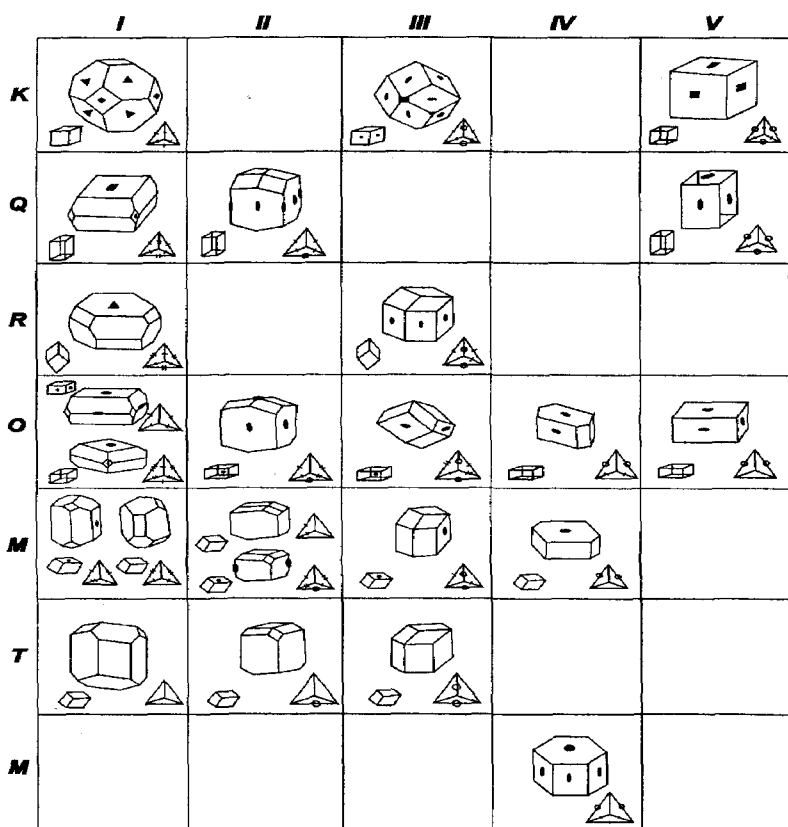


Рис. 8. Двадцать четыре сорта решеток Браве по Б.Н.Делоне.

кам, которые наиболее резко отличаются морфологически. Например, полученный в результате растяжения $[100]$ тетрагонального гептаПВ ромбический многогранник представляет собой комбинацию пинакоида $[001]$ и ромбических призм, а результатом растяжения по $[110]$ является гептаПВ с комбинацией трёх пинакоидов и ромбической дипирамиды.

Нам кажется, что целесообразнее для каждого параллелоэдра выделить отдельную клетку. Тогда связи и различия ПВ будут заметнее. Из рядов этой классификации выпадает гексагональная решетка с тетраПВ. Несмотря на высокую симметрию, она помещена в изолированной отдельной клетке ниже триклинного ряда решеток. Этим нарушены непрерывность и последовательность изменения симметрии гексагоналоидных решеток.

Следует, наконец, обратить внимание на триклинную сингонию, в которой неожиданно оказалось три ПВ. В работе Ю.В.Вульфа фигурирует лишь одна общая форма гептаПВ, у которого в символе нет равных параметров.

Таким путём Б.Н.Делоне осуществил полный вывод возможных параллелоэдров и установил существование 24 сортов решеток Браве. В соответствующей таблице (рис.8) заполнена 21 клетка-позиция и, кроме того, в трёх клетках удвоены фигуры. В указанные 24 сорта вошли и три открытые Вульфом разновидности: моноклинная, ромбическая и тетрагональная решетки с гексаПВ. Удивительно, что, будучи на совершенно правильном пути, Ю.В.Вульф не открыл семь разновидностей. Б.Н.Делоне полагал, что он нашел эти тела “durch ausprobieren” (опытным путем). Вероятно, это было именно так, но возможны и другие предположения. Два гексаПВ, отличающиеся друг от друга числом рёбер (у ромбододекаэдра их 24, у тетрагонального гексаПВ – 28), с топологической точки зрения являются по существу разными телами.

В начале XX века Е.С.Федоров и Ю.В.Вульф не различали эти формы. Появление или исчезновение рёбер тогда объяснялось внешними причинами. Существовавший к настоящему времени обширный эмпирический материал как будто подтверждает эту идею. Так, на кристаллах горного хрусталя часто наблюдается неполное число граней отрицательного ромбоэдра или, напротив, оба ромбоэдра присутствуют в равном развитии, но головки кристаллов имеют разное число рёбер. Искусственно выращенные кристаллы в зависимости от положения в маточном растворе также могут иметь разное число рёбер, сохраняя в огранке обычную комбинацию простых форм. Похоже, что именно поэтому Ю.В.Вульф в ромбической сингонии указал лишь на один гексаПВ с четырьмя шестиугольными гранями и пропустил возможный ромбоэдронд. В триклинной сингонии Б.Н.Делоне установил кроме гептаПВ общего вида еще две частные формы. Решетка Браве, соответствующая этим параллелоэдрам, имеет один прямой угол – напоминание о когда-то предложенной Э.Митчерлихом ди-клинной сингонии. Но уже А.В.Гадолин позже показал ненужность этой дополнительной сингонии, так как все относящиеся к ней кристаллы, если они и суще-

ствуют в природе, по своей симметрии являются триклинными. Тем не менее Гадолин допускал прямые углы между координатными осями в триклинной сингонии. Любопытно, что редактор цитированного издания книги [5] отметил невозможность прямого угла в моноклинной и триклинной сингониях, обнаруживаемого разве “лишь в пределах ошибки измерения”. Видимо, открытие Б.Н.Делоне прошло незаметно и для большинства современных естествоиспытателей, поскольку соответствующие структуры в природе метастабильны и могут существовать лишь при строго фиксированных термодинамических параметрах. Малейшее отклонение температуры вызывает изменение угловых соотношений и прямой угол исчезает.

Отметим близость гексагональной ячейки к решеткам кубическим. Растяжением в направлении $[110]$ простая кубическая решетка при достижении 60° угла между горизонтальными векторами переходит в примитивную гексагональную (рис.9).

Работами математика Б.Н.Делоне завершился классический период исследования кристаллических решеток. Сам Делоне оценил свои работы как имеющие “лишь математическое значение”. Однако позже стало ясно, что теория

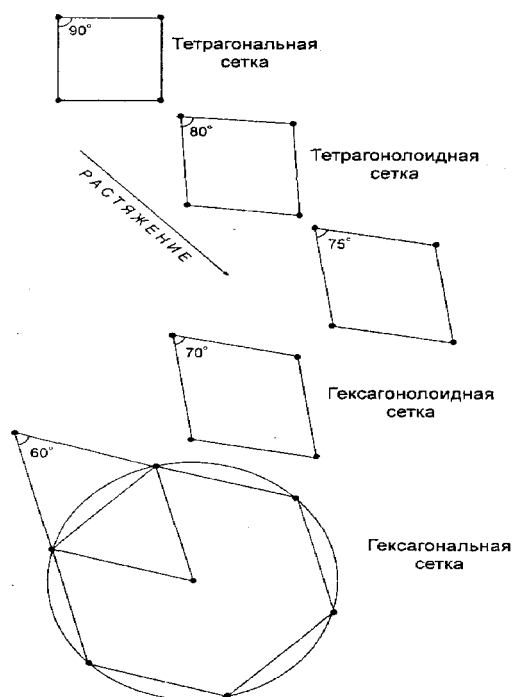


Рис 9. Переход от кубической решетки к гексагональной.

Делоне может быть применена в структурном анализе для быстрого определения сингонии кристалла и типа решетки Браве, а также для правильной установки кристалла (труды А.И.Китайгородского). Ещё обширнее оказалась область приложения теории Делоне к исследованиям морфологии кристаллов. Сторонник представлений об идеальном облике Б.Н.Делоне вывел 33 возможных подсорта параллелепипедальных систем, которые принадлежали к одному из 24 сортов решеток Браве и отличались лишь соотношениями величин параметров Зелинга.

Непредсказуемо велико разнообразие реальных форм кристаллов. В зависимости от условий роста (влияния концентрационных потоков, температуры, примесей) на реальном кристалле кроме граней ПВ (они назва-

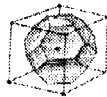
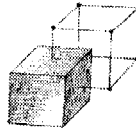
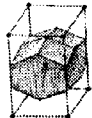
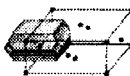
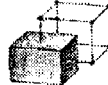
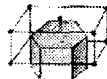
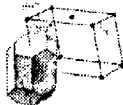
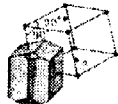
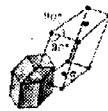
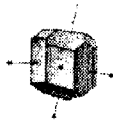
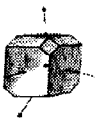
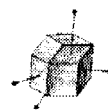
	Гепта ПВ		Гекса ПВ		Три ПВ	Тетра ПВ	
K							
R							
Q							
O							
M							
T							

Рис. 10. Предлагаемая автором основная расширенная таблица сортов решеток Браве.

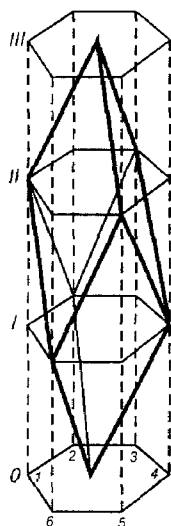


Рис. 11. Замена примитивной гексагональной ячейки на дважды заселённую ромбоэдрическую.

ны “положительными”) образуются “нулевые” грани, касающиеся рёбер ПВ и входящие в огранку после “положительных”. Как показывает опыт, на природных кристаллах могут появиться даже “отрицательные” грани, т.е. реальность продолжает совершенствовать теоретическую и прикладную составляющие кристаллографии.

В предлагаемой нами расширенной форме таблицы (рис.10) мы поменяли местами положения тригональной и тетрагональной сингоний, приблизили ромбоэдрические решетки к кубическим, а тетрагональные к орторомбическим. В результате этого гексагональная решетка оказалась объединенной с тригональными, с которыми у неё много общего: одни и те же простые формы; одинаковая, как правило, четырёхкоординатная установка кристаллов; присутствие в ряде ромбоэдрических пространственных групп гексагональной подгруппы переносов. Как известно, всякую ромбоэдричес-

	Гепта ПВ	Гекса ПВ		Три ПВ	Тетра ПВ	Вид деформации
K R H						Растяжение [100] [110] [111]
Q O						Растяжение [100] [110] Моноклинный сдвиг [110]
M T						Моноклинный сдвиг
						Триклинный сдвиг

Рис. 12. Предлагаемая автором вспомогательная таблица 24 сортов решеток Браве с символами Б.Н.Дэлоне.

кую решетку можно представить в виде дважды заселённой гексагональной решетки (по Н.В.Белову), а ячейку примитивную гексагональную – в виде дважды заселённой ромбоэдрической (рис.11). Именно поэтому Н.В.Белов предложил считать кристаллическую решетку элементом симметрии.

Автор данного сообщения дополнил основную расширенную таблицу сортов решеток Браве, составив вспомогательную таблицу, в которой сохранен порядок символов Делоне и даны основные направления деформации решеток, приводящих к эволюционному изменению симметрии параллелоэдров либо к переходу одного типа ПВ в другой (рис.12).

И.И.Шафрановский успешно объяснил облики многих кристаллов, особенно алмаза, кварца, циркона, применяя закон Браве и учитывая симметрию пространственной группы исследуемого вещества. Эти исследования указали на правомочность альтернативного взгляда на решетку как на носитель материальных частиц. Известно, что приблизительно так рассматривается решетка и в кристаллофизике, в которой широко применяются понятия ячеек Вигнера – Зейца и зон Брюллюэна, представляющих собой параллелоэдры в обратном пространстве. Следует, однако, подчеркнуть, что параллелоэдры для обратной решетки были впервые выведены Ю.В.Вульфом и применялись в минералогической кристаллографии для изучения скоростей роста граней и объяснения габитуса кристаллов. Позже полный вывод параллелоэдров для полярной решетки был сделан Б.Н.Делоне в виде 33 подсортов ПВ. При этом классификация сортов решеток Браве у Делоне в принципе совпадает с фёдоровской.

Автор выражает благодарность Г.И.Дороховой за научное редактирование текста и некоторых иллюстраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 239 с.
2. Браве О. Кристаллографические этюды // Избр. науч. труды. Л.: Наука. 1974. 420 с.
3. Bragg W.H., Bragg W.L. X-rays and Crystal Structure. London: G.Bell & Sons. 1916. P.169.
4. Вульф Ю.В. К теории внешней формы кристаллов // Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.-Л.: Гос. изд-во техн.-теор. литературы, 1951. С. 192-241.
5. Гадолин А.В. Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала. Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 157 с.
6. Делоне Б., Падуров Н., Александров В. Математические основы структурного анализа кристаллов. М.-Л.: ОНТИ ГТТИ, 1934. 328 с.
7. Фёдоров Е.С. Начало учения о фигурах. СПб, 1885.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ПОНИЖЕНИЕ СИММЕТРИИ И СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КВАРЦА

В. А. Петровский, М. И. Самойлович, А. Е. Сухарев

Явление понижения симметрии структуры и структурно-чувствительных физических свойств минералов (кристаллов) в результате образования разной концентрации структурно-эквивалентных точечных (примесных) дефектов или собственных ионов (атомов) в разных системах трансляционно-эквивалентных позиций в кристаллах было обнаружено благодаря исследованию большого числа образцов минералов и горных пород земной коры из различных месторождений и массивов, а также многих искусственно выращенных минералов (кристаллов), но впервые выявлено именно в кристаллах кварца (в аметисте и дымчатом кварце).

Хорошо известно, что одним из основных критериев, характеризующих минерал наряду с его химическим составом, является кристаллическая структура, т.е. закономерное симметрично-тождественное расположение в пространстве составляющих его атомов (молекул) или ионов. Расшифровка структур минералов позволила определить типы пространственных связей атомов (ионов) и связь различных физических и технологических свойств минералов с симметрией расположения атомов и ионов. Расшифровка структур минералов также дала возможность установить, что во многих случаях именно особенности структуры, а не химического состава определяют наиболее важные физико-технические свойства минералов. Классическими примерами этого феномена являются алмаз и графит, вюртцит и сфалерит, а также ряд других минералов. Именно такие примеры позволили выяснить, что структура минералов, как и их химический состав, не сохраняются постоянными с изменением внешних условий. Это явление известно как полиморфизм.

До самого последнего времени предполагалось, что полиморфные превращения (т.е. изменения кристаллического состояния минерала) могут быть обусловлены только такими термодинамическими факторами, как температура и давление. Дело в том, что до открытия понижения симметрии структуры и структурно-чувствительных физических свойств минералов (кристаллов) в результа-

те возникновения разной концентрации структурно-эквивалентных точечных дефектов и собственных ионов в различных системах трансляционно-эквивалентных позиций в кристаллах практически просто не было исследований зависимости концентрационного различия структурно-эквивалентных дефектов в подсистемах одной правильной системы точек от условий минералообразования. Однако уже в работах Г.Г.Леммлейна (1944 г.) и других авторов, указывалось, что симметрия оптических свойств некоторых кристаллов кварца с дымчатой и аметистовой окрасками не соответствует группе точечной симметрии структуры. Позднее (в 1961 г.) А.В.Шубниковым допускалось, что симметрия свойств пирамиды роста кристалла соответствует симметрии грани нарастания соответствующей простой формы. Многочисленные исследования распределения примесных ионов и макровключений по объему кристалла также показали отличие пирамид нарастания граней различных простых форм по коэффициенту захвата примесей и включений. По аналогии с секториальным принципом распределения примесей и включений можно было предполагать существование рассматриваемого нами явления, которое и удалось впервые зафиксировать при исследовании именно кварца.

Сущность понижения структурно-чувствительных свойств кварца заключается в образовании разной концентрации структурно-эквивалентных точечных дефектов (в частности, примесей ионов железа и алюминия) в различных системах трансляционно-эквивалентных позиций одной правильной системы точек в кристаллах или в отдельных его участках в процессе роста, а следовательно относится к кинетическим фазовым переходам. Само существование и величина эффекта (т.е. разность концентрации) определяются не столько особенностями структуры кристалла, сколько кинетическими факторами, а именно условиями выращивания. В кварцах с дымчатой окраской в ряде случаев наблюдается резко неравномерная заселенность примесными ионами алюминия трех кристаллографически эквивалентных, но трансляционно не связанных систем позиций. Было показано, что именно этим обусловлены аномальная плеохроичность и оптическая двуосность кварца. Исследованиями методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) концентрации примесных ионов алюминия в различных системах трансляционно-эквивалентных позиций одной правильной системы точек (в пирамидах всех присутствующих на кристалле граней) было выявлено соответствие между распределением точечных дефектов и симметрией граней [4-6] (рис.1). Этим было экспериментально показано влияние симметрии грани нарастания и также пирамид на характер распределения примесей. Нашими же работами и тоже на примере кварца было установлено, что концентрация структурно-эквивалентных точечных дефектов ($I_{\max}/I_{\min}$) в различных системах трансляционно-эквивалентных позиций существенным образом зависит также от температуры выращивания кристаллов (рис.2) и температур последующей термообработки (рис.3). Позднее в результате исследований ме-

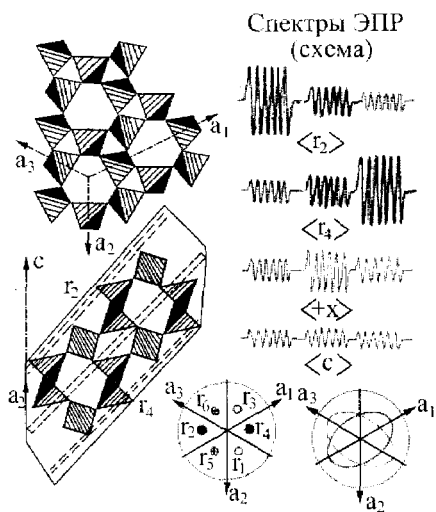


Рис. 1. Диссимметризация кварца (аномальный плеохроизм) в процессе роста.

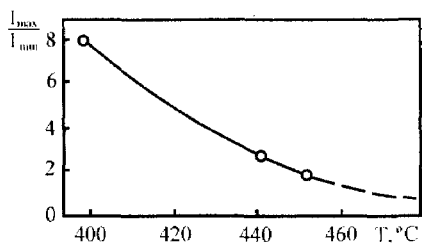


Рис. 2. Зависимость $I_{\max}/I_{\min}$ от температуры кристаллизации.

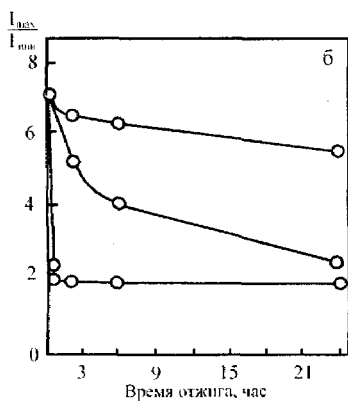
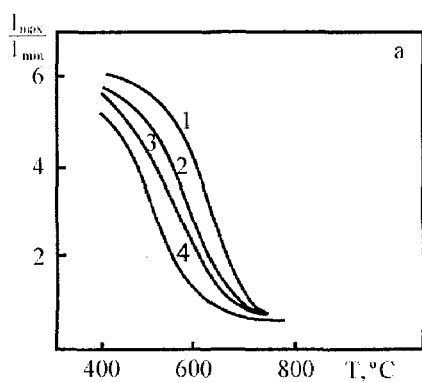


Рис. 3. Зависимость $I_{\max}/I_{\min}$ от температуры (а) и времени отжига (б).

тодом ЭПР ряда минералов и искусственных неорганических и органических кристаллов (аметиста, корунда, фенакита, барита, гердерита, моногидрата оксалата калия $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и многих других) была показана широкая распространенность этого явления [1-3], причем диссимметризация наблюдалась как у примесных ионов, так и у различных центров окраски. В дальнейшем было высказано, а затем экспериментально подтверждено предположение о влиянии грани роста на упорядоченность распределения кремния и алюминия по тетраэдрическим позициям в алюмосиликатах, например в полевых шпатах. Также было установлено, что при одних и тех же условиях роста кристалла, но в зависимости от типа грани, на которой происходит отложение материала, образуются различные полиморфные модификации (кордиерит-индиалит).

Кроме экспериментальных исследований было проведено теоретическое изучение обнаруженного явления [1-3]. На основе геометрических представлений о послойном (тангенциальном) росте кристаллов было показано, что симметрия статистического процесса отложения вещества на ступени роста является подгруппой группы симметрии грани нарастания простой формы и не может быть выше C_1 . Теоретически предсказанные результаты подтвердились экспериментально. На основе этих исследований были разработаны методические рекомендации по проведению экспериментов при исследовании распределения точечных дефектов по системам трансляционно-эквивалентных позиций одной правильной системы точек, которые использовались в позднейших обобщениях и для решения прикладных задач.

Обнаруженное явление позволяет по-новому подойти, например, к проблеме геотермометров, а именно уточнить области применения различных полиморфных минералов в качестве геотермометра. Использование таких высокочувствительных методов, как ЭПР, позволяет с большой точностью определять температуры формирования минералов по особенностям заполнения атомами (ионами) кристаллографически эквивалентных подсистемам позиций. Этот метод мы применили, в частности, при исследовании основного пороодообразующего минерала – кварца. Для выращенных при различных температурах кристаллов кварца была построена зависимость степени заселенности систем трансляционно-эквивалентных кремний-кислородных тетраэдров примесью алюминия. Это позволило определять температуру формирования природных разновидностей кварца с точностью $7-10^\circ$.

Факты образования разной концентрации структурно-эквивалентных дефектов и собственных ионов в различных подсистемах одной правильной системы точек уточняют представления о процессах отложения вещества на ступени и грани роста. Они, в частности, показывают многокомпонентность вхождения собственных агрегатов и примесных ионов, оказывающихся структурно-эквивалентными в кристалле. В теории роста до сих пор не учитывалась неэквивалентность отложения структурных единиц на эквивалентные в структуре кристалла ступени роста. Обнаруженные нами особенности кинетических фазовых

переходов позволяют экспериментально оценить неэквивалентность вхождения и её зависимость от направления ступени роста и грани, а следовательно, указывают практические пути изменения концентрации структурно-эквивалентных точечных дефектов и упорядоченности собственных ионов в различных подсистемах позиций системы точек. Такое изменение концентрации практически важно, например, для изменения времени передачи энергии между системами трансляционно-эквивалентных рабочих примесных ионов в кристаллах квантовых усилителей и генератора.

В целом вся эта группа фактов относится к так называемым кинетическим фазовым переходам, а именно к фазовым превращениям, регулируемым скорее кинетикой процесса, а не такими термодинамическими параметрами, как температура и давление, и подробно рассмотрена в работах А.А.Чернова [7]. В физике твердого тела такого рода превращения достаточно известны в металлических системах, известны они и в стеклах. Однако в кварцевых стеклах не очень хорошо изучена взаимосвязь между кинетикой стеклообразования и реальной структурой и физико-техническими характеристиками как исходной кварцевой крупки, так и полученного кварцевого стекла. Поэтому хотелось обратить еще раз внимание на описанные выше особенности кварца в связи с проблемой кинетических фазовых превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров В.М., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Гайнуллина Н.М. ЭПР и особенности изоморфизма ионов Cu^{2+} в кристаллах моногидрата оксалата калия // Кристаллография, 1976. Т.21. Вып. 4. С.766-773.
2. Винокуров В.М., Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М. // Кристаллохимические аспекты изоморфизма. Киев: Наукова думка, 1976. С.77-92.
3. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Хасанова Н.М. и др. // Кристаллография, 1977. Т.22. Вып.4. С.775-783.
4. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.
5. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Хаджи В.Е., Лелекова М.В. Определение энергии активации образования центров дымчатой окраски в синтетическом кварце с примесью алюминия // Кристаллография, 1968. Т.13. С.850.
6. Цинобер Л.И., Самойлович М.И., Гордиенко Л.А., Ченцова Л.Г. Исследование аномального плеохроизма кристаллов синтетического кварца с дымчатой окраской // Кристаллография, 1967. Т.12. С.65-69.
7. Чернов А.А. Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов // Кристаллография, 1971. Т.16. Вып.4. С.842-863.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА БЕЗРУДНЫХ И ЗОЛОТОРУДНЫХ ЖИЛ КОЖЫМСКОГО РАЙОНА

Г. В. Чупров

В Кожымском районе на Приполярном Урале развиты разнообразные по форме, возрасту и минеральному составу кварцевые жилы. Широко распространены безрудные жилы, многие из которых хрусталеносны, встречаются жилы с наложенной сульфидной и золото-сульфидной минерализацией, представляющие большой интерес при поисках золоторудных месторождений. Жильный кварц и горный хрусталь ряда месторождений в течение многих десятков лет используется как техническое сырье для синтеза монокристаллов и плавки стекла различного назначения.

Опубликовано множество работ, посвященных текстурам и структурам жильного кварца Урала в целом и отдельных его районов [1,3,5,8,9,10,17 и др.]. Однако детальное микроструктурное исследование кварцевых жил Кожымского района не проводилось. В связи с этим нами были исследованы различные

типы кварца золоторудных и безрудных жил этого района. По стандартной методике определения ориентировки главных оптических осей кварца на четырехосном федоровском столике [2,4,7,11,13-16] изучались шлифы, вырезанные перпендикулярно зальбандам жил вкрест их простираения (рис. 1). Диаграммы оптических ориентировок зерен кварца были построены проекцией выходов s -осей с верхней полусферы на сетку Вульфа с использованием программы StereoNett v2.46. В некоторых случаях для более точного определения изучалась ориентировка зерен кварца в шлифах, вырезанных из образца в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

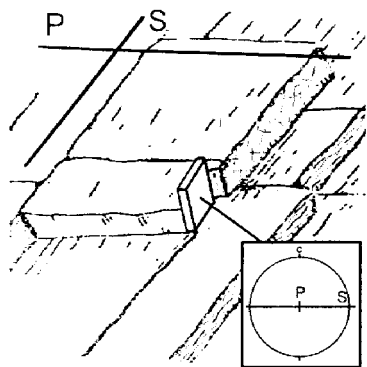


Рис. 1. Схема ориентирования шлифов и построения диаграмм. S – линия падения, P – линия простираения жил.

Многие жилы, как секущие, так и согласные по отношению к сланцеватости вмещающих пород, сложены *крупно-гигантозернистым* молочно-белым или серым кварцем. В секущих жилах индивиды кварца обычно хорошо выражены. Их рост происходил от стенок трещин с образованием параллельно-шестоватых агрегатов. В некоторых жилах наблюдаются друзовые агрегаты. Их особенности детально описаны в ряде работ [6,9,10 и др.]. Основания агрегатов сложены мелкими кварцевыми зернами, большая часть которых выклинивается по мере роста в процессе геометрического отбора. Обычно величина индивидов в поперечнике не превышает 30–40 см, в мощных жилах индивиды могут достигать нескольких метров.

В жилах, выполняющих согласные трещины, ориентировка кварцевых индивидов неясная и зачастую визуально не выявляется. Нами детально изучено несколько линзовидных жил, сложенных прозрачным крупнозернистым кварцем. Мощность жил колеблется от 5 до 20 см. Под микроскопом выявлено, что жилы образованы монокристаллами дымчатого кварца без включений примесей. В них обнаруживается система микротрещиноватости, по которой развита грануляция. Система трещин ориентирована вкрест простирания жил. При скрещенных николях наблюдается облачное погасание, в некоторых жилах индивиды подверглись интенсивному блокованию.

Изучение образцов на федоровском столике показало, что индивиды в жилах ориентированы различным образом. В двух образцах оптические оси монокристаллов кварца ориентированы под углами 45–60° относительно оси c жил (рис. 2, а). Оси $[0001]$ четырех блоков расколотого монокристалла кварца одной из жил лежат в плоскости bc и составляют угол 10–20° с осью c (рис. 2, б). Встречены ориентировки, субпараллельные оси b или наклоненные относительно последней на 40–45° (рис. 2, в).

В районе также распространены жилы, сложенные равномерно-зернистым кварцем, образовавшимся в результате грануляции исходного крупно-гиганто-

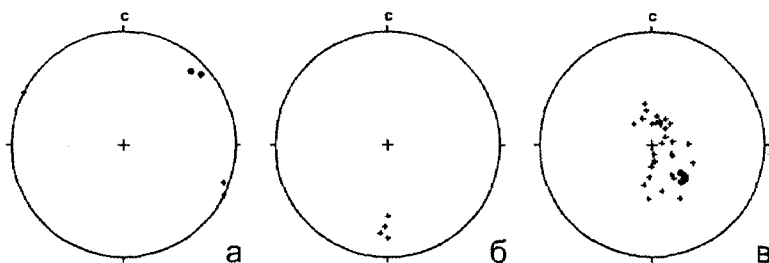


Рис. 2. Диаграммы оптической ориентировки монокристаллов дымчатого кварца линзовидных жил.

зернистого кварца. Нами исследовались жилы, выполненные как практически полностью мелкозернистым гранулированным кварцем, так и с сохранившимися реликтами крупнозернистого пластически деформированного кварца.

Образцы мелкозернистого *гранулированного кварца* были отобраны из согласных жил, залегающих в зеленых сланцах пуйвинской свиты и в гранито-гнейсах на участке Николайшор. Полностью мелкозернистый кварц обычно серого, светло-серого, реже белого цвета. Форма жил плитовидная или линзовидная, границы с вмещающими породами резкие, часто нарушенные. Размытые нечеткие границы имеют наиболее древние кварцевые жилы линзовидной формы, сложенные полностью мелкозернистым темно-серым кварцем. Почти во всех жилах отмечается примесь пластинок слюды, различных невооруженным глазом. На многих контактах присутствуют борозды и штрихи скольжения.

Величина зерен кварца в жилах 0.6–1 мм. Форма их изометричная, границы ровные. Диаграммы оптической ориентировки кварца однотипны и представляют собой “листеровские” типы ориентировок [24,25]. В кварцевых жилах из гранито-гнейсов выходы *c*-осей зерен образуют пояс, наклоненный относительно оси *c* на 25° (рис. 3, а). Внутри пояса выделяется максимум VIII (нумерация максимумов приведена по Ферберну [20]). Оптические ориентировки кварца жил из зеленых сланцев пуйвинской свиты характеризуются двумя пересекающимися вдоль оси *b* поясами (рис. 3, б). В обоих поясах области повышенной плотности имеют концентрацию около 4% и примерно одинаковую площадь, поэтому определить, какой из поясов является основным, не представляется возможным. Описанные “листеровские” типы ориентировок *c*-осей зерен кварца связываются с деформацией простого сдвига, когда внутризерновые скольжения осуществляются по ромбоэдру и призме [23]. При этом отмечается переход от двух- к однопоясовой ориентировке с возрастанием величины деформации.

Жилы, в которых кроме мелкозернистого присутствует *реликтовый пластически деформированный крупнозернистый кварц*, встречаются гораздо чаще, нежели жилы, полностью сложенные мелкозернистым кварцем. Ярким примером является согласная жила линзовидной формы мощностью до 1 м, залегающая в кристаллических сланцах няртинского комплекса в левом борту р. Николайшор. Жила хорошо вскрыта, контакты с вмещающими породами резкие. В основной массе мелкозернистого (0.3–0.6 мм) гранулированного кварца жилы наблюдаются реликтовые интенсивно пластически деформированные зерна удлиненной формы с неровными извилистыми границами. Четко выделяется преимущественная ориентировка направления удлинения зерен по падению жилы. Диаграммы выходов *c*-осей зерен реликтового и гранулированного кварца представляют собой вытянутые максимумы (рис. 3, в,г), субпараллельные петрографической оси *b*.

На этом же участке встречаются жилы, отличительными особенностями которых является наклон направления удлинения реликтовых зерен на угол 20° относительно контактов жил с вмещающими породами и довольно большое

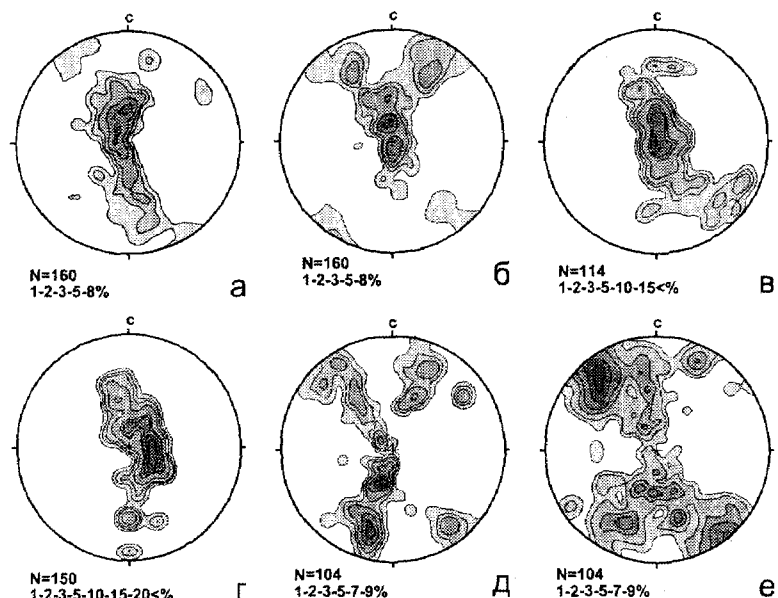


Рис. 3. Диаграммы оптической ориентировки зерен кварца безрудных жил:
 а, б — ориентировка в жилах, сложенных полностью гранулированным кварцем;
 в—е — в жилах, сложенных реликтовым (в, д) и гранулированным (г, е) кварцем.

количество примеси слюды. При этом линейность слюды (Ls) и линейность зерен реликтового кварца (Lq) ориентированы перпендикулярно друг другу (рис. 4). На контактах жил с вмещающими породами присутствуют борозды скольжения, направление которых совпадает с Ls. Оптические оси зерен реликтового кварца направлены преимущественно вдоль их длинных осей или образуют на диаграммах максимумы с признаками неполного пояса (рис. 4, а,б). Ось пояса субпараллельна Ls. Выходы с-осей гранулированного кварца схожи с ориентировкой реликтового кварца, при этом ярче проявляются наклонные пояса и зачастую внутри них фиксируются максимумы, приуроченные к периферии диаграмм (рис. 4, в,г). Данные типы ориентировок гранулированного и реликтового кварца свидетельствуют о направлении движения материала по падению жил [23,24]. Как и в случае с полностью гранулированным кварцем, внутризерновые скольжения происходили преимущественно по призме либо по ромбоэдру.

Более четкая “листеровская” ориентировка была отмечена при изучении кварцевой жилы из зеленых сланцев пуйвинской свиты, залегающей в среднем течении р. Николайшор. На диаграмме оптической ориентировки реликтового кварца присутствуют основной (образованный максимумами большой концентрации)

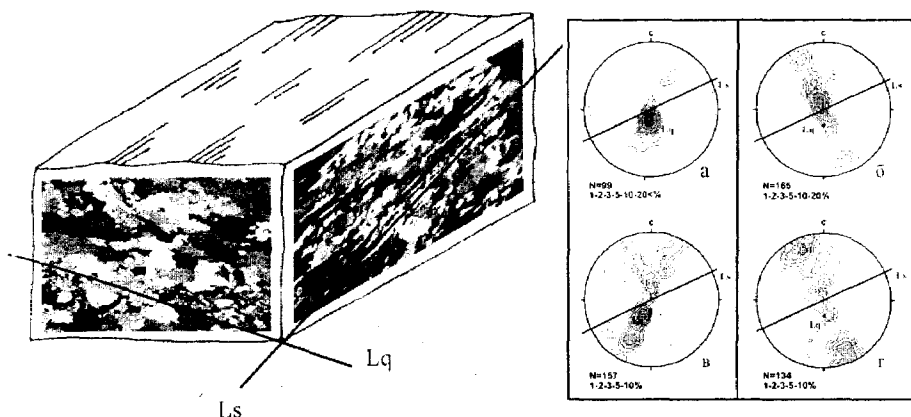


Рис. 4. Схема соотношения линейности кварца (Lq) и слюды (Ls) в жилах. На врезке справа - ориентировка зерен реликтового (а, б) и гранулированного (в, г) кварца.

и дополнительный пояса, пересекающиеся вдоль оси *b* (рис. 3, д). Аналогичные узоры были зафиксированы при исследовании жил из зеленых сланцев пуйвинской свиты, сложенных полностью гранулированным кварцем (рис. 3, б). Также два пересекающихся пояса наблюдаются на диаграмме выходов *c*-осей гранулированного кварца (рис. 3, е). Существенное отличие узоров реликтового и гранулированного кварца заключается в симметричных наклонах основных поясов относительно петрографической оси *c*. Это указывает на противоположные направления скольжения вдоль сместителя (контактов жилы с вмещающими породами), отразившиеся на ориентировке зерен реликтового и гранулированного кварца.

Жильный кварц золоторудных проявлений

Кроме безрудных кварцевых жил участка Николайшор нами были изучены кварцевые жилы золоторудных проявлений Синильга и Караванное.

В пределах проявления Синильга развиты различные кварцевые жилы, залегающие в согласных и поперечных трещинах. Золото-сульфидная минерализация наложена только на секущие жилы. *Безрудные согласные жилы* имеют плитовидную или линзовидную форму, сложены мелкозернистым (0.1–0.3 мм) гранулированным серым кварцем. Мощность обычно небольшая (3–7 см, иногда до 40 см). Наиболее ранние жилы маломощные (2–3 см), форма их линзовидная. Они отличаются размытыми постепенными контактами с вмещающими породами. Зерна изометричные с ровными границами, реликтовые зерна в шлифах не наблюдаются. На диаграммах выходы *c*-осей зерен гранулированного кварца не образуют максимумов с большими концентрациями, наивысшая

плотность достигает 6%. Узоры, образованные этими максимумами, рассматриваются нами как неполные слабо выраженные пересекающиеся пояса (рис. 5, а, б) или как два неполных пояса по малому кругу, ось которых совпадает с петроструктурной осью *c* (рис. 5, в).

Кварц более поздних согласных жил крупнозернистый белого или светлосерого цвета. Форма жил линзовидная, контакты с вмещающими породами резкие. Иногда в шлифах вдоль границ крупных зерен наблюдается грануляция с образованием мелких (0.3–0.7 мм) зерен изометричной формы с ровными границами. Крупные зерна слегка удлиненные вдоль контактов жил или изометричные, границы их обычно зубчатые, реже извилистые.

На рис. 5, г приведена диаграмма оптической ориентировки равномерно зернистого (2–3 мм) кварца линзовидной жилы мощностью около 3 см. Форма зерен изометричная, погасание волнистое. Выходы *c*-осей образуют четыре максимума, лежащих в плоскости *bc* и объединенных областью малых концентраций. Подобный узор был получен нами только при изучении реликтового кварца одной из согласных жил на участке Николайшор. Интересным представляется полное отсутствие в образцах зерен, ориентированных главными оптическими осями вдоль петроструктурной оси *b* жилы. Описаний таких тектонитов в литературе нами не встречено. Можно предположить, что изначально узоры

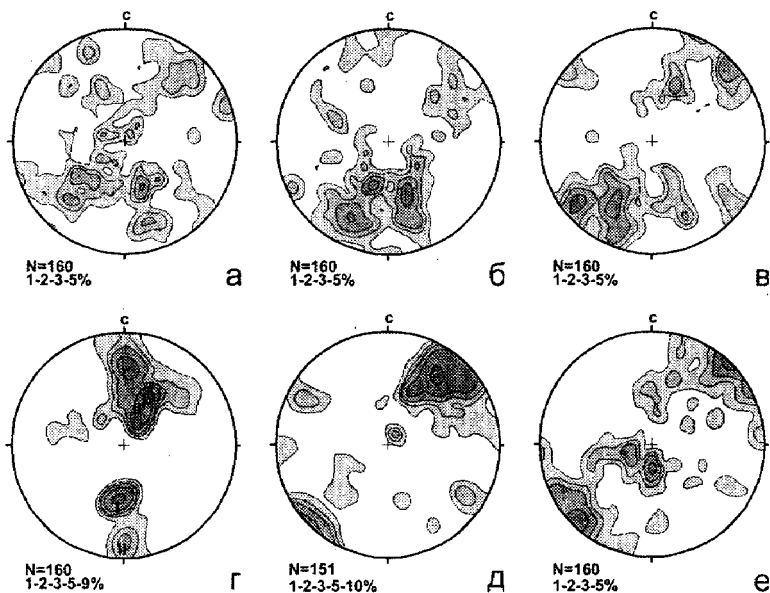


Рис. 5. Оптическая ориентировка зерен кварца в согласных безрудных жилах проявления Синильга, сложенных полностью гранулированным (а-в), крупнозернистым (г) и гранулированным с крупными реликтами (д, е) кварцем.

имели вид двух симметричных максимумов в плоскости bc , расположенных под углом 45° к оси b (на рисунке пары максимумов I-I' или II-II'). Затем, вследствие изменения направления сжимающих напряжений на угол 20° , произошло “переползание” максимумов на тот же угол. Выявить, какая пара максимумов была первичной и в каком направлении произошла переориентировка, ни по микро-, ни по макропризнакам не удалось.

В образце из линзовидной жилы светло-серого крупнозернистого кварца, залегающей в 5 м от предыдущей, c -оси зерен образуют часто встречающийся и описанный выше узор в виде двух пересекающихся поясов. Область повышенной концентрации проекции выходов главных оптических осей зерен кварца на диаграмме совпадает с петрографической осью b .

Как уже говорилось, в некоторых жилах вдоль контактов крупных зерен развиваются мелкие новообразованные зерна с ровным погасанием. Нами были изучены две согласные жилы, сложенные таким кварцем. Мощность жил не превышает 2.5 см. Узор диаграмм оптической ориентировки реликтового кварца обоих образцов представлен симметричным максимумом (S-тектонит) большой плотности (более 10%), лежащим в плоскости ac под углом 40° к петрографической оси c (рис. 5, д). На диаграммах ориентировки мелких зерен кварца присутствует тот же максимум, и появляется размытая область вокруг дополнительного максимума, совпадающего с осью b (рис. 5, е). Эти максимумы объединены областью малых концентраций, образующих неполный наклонный пояс по дуге большого круга.

Золоторудные жилы проявления Синильга залегают в трещинах, секущих сланцеватость вмещающих пород. Мощность жил обычно 30–50 см, реже до 1 м. Они сложены крупнозернистым белым или светло-серым кварцем.

Известно, что c -оси индивидов золотоносных кварцевых жил многих месторождений образуют на диаграммах четкие тектонические ориентировки [11,18,21,22]. В таких жилах “ориентировка роста” не наблюдается или проявлена слабо и с большими изменениями. Для участков жил с низкой золотоносностью, напротив, характерна “ориентировка роста”. Предполагается, что агрегаты кварца, обладающие такими структурами, не подвергались деформации, в них не проявилась поздняя трещиноватость, на которую накладывалось золото, связанное с поздними продуктивными минеральными ассоциациями.

На диаграммах двух изученных нами золоторудных секущих жил проявления оптическая ориентировка зерен кварца образует размытую область, напоминающую наклоненный относительно оси c пояс (рис. 6, а). Внутри области выделяются резкие максимумы, характерные для обоих образцов. Кроме того, под углом 80° к ним лежит вторая область повышенных концентраций. Выходы c -осей нескольких индивидов кварца третьей жилы также лежат в пределах пояса, однако основная их часть ориентирована вдоль зальбандов под углом 15° к линии простирания (рис. 6, б).

В центральной части одной из рудных кварцевых жил наблюдается полоса,

сложенная мелко- и среднезернистым кварцем, в зальбандах жилы кварц крупнозернистый. В ростовых структурах обычно отмечается противоположная картина: от зальбандов к центральной части жил размер зерен увеличивается. Мелкий кварц в изученной жиле образовался скорее всего в результате дробления исходного крупнозернистого кварца. На это указывает и оптическая ориентировка кварца из прослойки. На диаграммах не проявляется какого-либо четкого узора, выходы c -осей хаотично распределены по всей области, плотность единичных максимумов не превышает 4% (рис. 6, б, в). Узор, образованный направлениями $[0001]$ крупнозернистого кварца из этой жилы (рис. 6, г), имеет не характерный вид (преимущественно на периферии диаграммы лежат несколько резко обобщенных максимумов плотностью более 5%), и его интерпретация неоднозначна.

На проявлении Караванном наиболее широко распространены кварцевые жилы, залегающие согласно сланцеватости вмещающих пород, реже встречаются секущие жилы. Форма жил линзовидная, линзовидно-четковидная или плитовидная. Мощность их обычно не превышает 0.5 м, некоторые достигают 1.5–2 м. Многие линзовидные согласные жилы сложены крупно-гигантозернистым молочно-белым кварцем. В линзовидно-четковидных или извилистых жи-

лах, приуроченных к мелкой складчатости, отмечается мелкозернистый гранулированный серый кварц. Золоторудная минерализация наложена, в отличие от проявления Синильга, на согласные кварцевые жилы.

В большинстве случаев оптическая ориентировка мелкозернистого кварца согласных безрудных жил проявления мало отличается от описанных выше и представлена размытыми нечеткими максимумами, которые иногда можно рассматривать как неполные пояса (рис. 7, а). При изучении жил, сложенных реликтовым и гранулированным кварцем, были получены ориентировки, практически не встречающиеся на предыдущих объектах. Главные оптические оси реликтового кварца одной из жил образуют на диаграмме S-тектонит

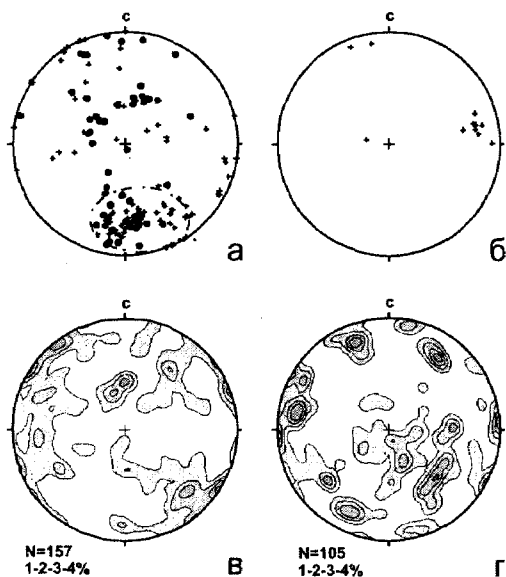


Рис. 6. Диаграммы оптической ориентировки зерен кварца золоторудных секущих жил проявления Синильга.

с одним протяженным симметричным максимумом (рис. 7, б). Зерна гранулированного кварца в этом образце имеют переходную ориентировку от S-тектонита к поясовой в плоскости *ac* (рис. 7, в).

Реликтовый кварц из другой согласной жилы ориентирован как типичный одномаксимумный S-тектонит (рис. 7, г). Резкий максимум, достигающий 12%, повернут относительно оси *c* на угол 5° . Узор ориентировки *c*-осей гранулированного кварца имеет тот же вид S-тектонита, но при этом появляется дополнительный максимум меньшей концентрации, развернутый на 5° в противоположном направлении (рис. 7, д). Данные типы ориентировок образуются при низких температурах или высокой скорости движения материала [13]. При этом внутризерновые скольжения происходят преимущественно по базальной плоскости.

Наиболее широко распространенные узоры оптической ориентировки кварца *золоторудных согласных жил* этого проявления представлены на рис. 8 (а, б). Они имеют сложный вид и состоят из нескольких компонентов. Во-первых, проявляются признаки неполного размытого пояса, образованного несколькими максимумами повышенных концентраций, объединенными областью низкой плотности. Во-вторых, имеется симметричный максимум, лежащий в плоскости S. Третьим компонентом узора является обязательное присутствие отдельных или входящих в состав псевдопояса максимумов, также приуроченных к плоскости S.

Другой тип представлен скоплением небольших максимумов повышенной плотности во внутренней области диаграмм (рис. 8, в). Обычно эта область находится относительно петрографической оси *b* под углом не более 40° . Кроме того, в плоскости *ac* жил присутствует симметричный максимум, имеющий наклон относительно оси *a* около 15° . Следует отметить тот факт, что и данный максимум, и область повышенных концентраций выходов оптических осей лежат в плоскости сланцеватости вмещающих пород (S), а это не характерно для кварца из трещин, секущих сланцеватость вмещающих пород.

Кроме вышеописанных сложных узоров встречаются простые S-тектониты (рис. 8, г), аналогичные узорам, полученным при изучении реликтового кварца безрудных согласных жил проявления Синильга. Угол наклона максимума относительно оси *c* составляет в них $35\text{--}50^\circ$.

По результатам анализа образцов из кварцевых жил можно говорить о том, что *c*-оси зерен и исходного реликтового, и гранулированного кварца безрудных согласных жил района в большинстве случаев образуют мало отличающиеся друг от друга ориентировки, обусловленные деформациями сжатия и сдвига вдоль линии падения. Узоры диаграмм выходов *c*-осей кварца в виде двух пересекающихся поясов характерны только для жил, залегающих в зеленых сланцах пуйвинской свиты. Ориентировка оптических осей зерен кварца в жилах из кристаллических сланцев и гранито-гнейсов проецируется преимущественно как однопоясовой "листеровский" тип. Поскольку по мере нарастания

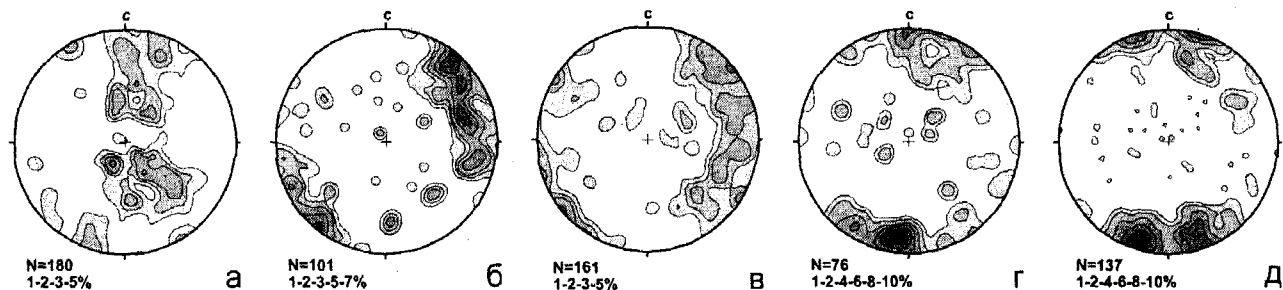


Рис. 7. Диаграммы оптической ориентировки полностью (а) и частично гранулированного кварца (б,г – реликтового, в,д – гранулированного) безрудных согласных жил проявления Караванного.

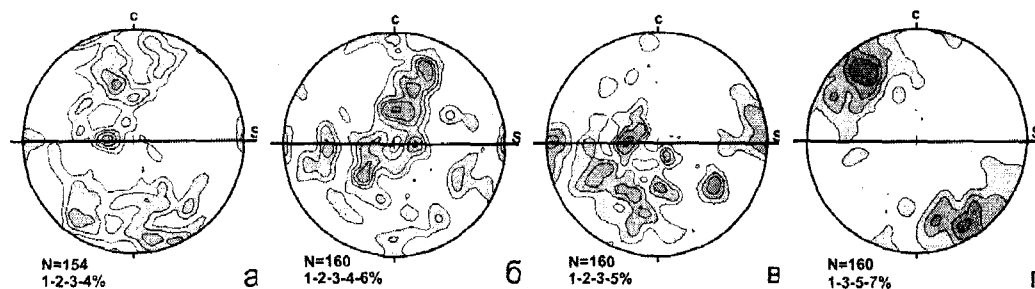


Рис. 8. Оптическая ориентировка кварца золоторудных жил проявления Караванного. S – плоскость сланцеватости вмещающих пород.

величины деформации происходит переход от двух- к однопоясовой ориентировке [23], мы предполагаем, что кварцевые жилы из зеленых сланцев пуйвинской свиты испытали воздействие меньших напряжений, по сравнению с кварцевыми жилами из гранито-гнейсов и кристаллических сланцев.

Кварц безрудных жил, залегающих согласно сланцеватости вмещающих пород (проявления Синильга и Караванное), наиболее часто образует S-тектонитовую ориентировку. Гораздо реже встречаются одиночные наклонные и пересекающиеся вдоль оси *b* пояса. Таким образом, в безрудных кварцевых жилах проявлений сохранилась деформационная история как ранних (деформация чистого сдвига с формированием S-тектонитовой ориентировки), так и более поздних стадий с образованием "листеровских" типов ориентировок. Ранние стадии характеризуются меньшими температурами внутризернового скольжения. Кроме повышения температуры переход к поясовой ориентировке (активизация ромбоздрических и призматических систем скольжения) также мог быть обусловлен увеличением содержания флюидов.

Тектоническая ориентировка зерен кварца секущих золоторудных жил на проявлении Синильга выражена слабо, узоры выходов *c*-осей нечеткие. Скорее всего она возникла в результате хрупких деформаций вследствие переориентировки зерен при дроблении исходных крупно-гигантозернистых агрегатов. В редких случаях на диаграммах наблюдается тенденция к образованию наклонных поясов. В одном образце отмечена необычная для секущих жил ориентировка *c*-осей зерен кварца вдоль зальбандов. Диаграммы выходов главных оптических осей зерен кварца согласных золоторудных жил проявления Караванного имеют вид S-тектонитов или более сложные узоры с признаками поясовой ориентировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант "Ведущие научные школы" 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вертушков Г.Н., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Соколов Ю.А., Якшин В.И. Жильный кварц восточного склона Урала. Методы исследования. Свердловск: СГИ, 1969. 100 с. (Тр. Свердловского горного института; Вып.58. Ч.1.).
2. Вистелиус А.Б. Структурные диаграммы. Л., 1958. 159 с.
3. Делицин И.С. Структурообразование кварцевых пород. М.: Наука, 1985. 192 с.
4. Елисеев Н.А. Основы структурной петрологии. Л.: Наука, 1967. 257 с.
5. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Среднеурал. кн. изд-во, 1988. 272 с.
6. Жабин А.Г. Онтогенез минералов. М.: Наука, 1988. 216 с.
7. Казаков А.Н. Динамический анализ микроструктурных ориентировок минералов. Л.: Наука, 1987. 272 с.

8. Карякин А.Е. Типы кварцевых жил Приполярного Урала и их хрусталеносность // Зап. ЛГИ, 1953. Т. 28. С: 117-128.
9. Кораго А.А., Козлов А.В. Текстуры и структуры жильного кварца хрусталеносных областей. Л.: Недра, 1988. 160 с.
10. Кузнецов С.К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб: Наука, 1998. 203 с.
11. Лукин Л.И. О применении микроструктурного анализа при изучении рудных месторождений // Вопросы изучения структур рудных полей и месторождений. Серия рудных месторождений. М., 1955. N17. С. 55-68. (Тр. Ин-та геологических наук; Вып. 162).
12. Лукин Л.И., Чернышев В.Ф., Кушнарев И.П. Микроструктурный анализ. М.: Наука, 1965. 124 с.
13. Родыгин А.И. Микроструктурный анализ. Томск: ТГУ, 1994. 216 с.
14. Родыгин А.И. Методы стрейн-анализа. Томск: ТГУ, 1996. 170 с.
15. Сазонов А.М. Лабораторный практикум по петрографическим исследованиям. Красноярск: КГУ, 1990. 184 с.
16. Саранчина Г.М. Федоровский метод. Л.: ЛГУ, 1963. 154 с.
17. Синкевич Г.А. Структура гранулированного кварца // Методы изучения и оценки месторождений жильного кварца (Краткие тезисы докладов семинара, 13-16 апреля 1976 г.). Свердловск, 1976. С. 24-25.
18. Сонюшкин Е.П. Опыт применения микроструктурного анализа к изучению жильных месторождений // Вопросы изучения структур рудных полей и месторождений. Серия рудных месторождений. М., 1955. N17. С. 69-81. (Тр. Ин-та геологических наук; Вып. 162).
19. Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К. Палеозойские золоторудные кварцевые жилы на Приполярном Урале // Докл. АН, 1996. Т.350. №5. С. 658-660.
20. Ферберн Х.В. Структурная петрология деформированных горных пород / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1949. 267 с.
21. Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. -149 с.
22. Davis B.K., Hipperett J.F.M. Relationships between gold concentration and structure in quartz veins from the Hodgkinson Province, northeastern Australia // Mineralium Deposita, N.33. 1998. P. 391-405.
23. Law R.D. Heterogeneous deformation and quartz crystallographic fabric transitions: natural examples from the Moine Thrust zone at the Stack of Glencoul, northern Assynt // Journal of Structural Geology, 1987. Vol.19. N.7. P.819-834.
24. Lister G.S. Fabric transitions in the Saxony granulite terrain // Journal of Structural Geology, 1982. Vol.4. N.1. P.81-92.
25. Lister G.S. S-C Mylonites // Journal of Structural Geology, 1984. Vol.6. N.6. P.617-638.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА ИЗ РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОД КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ И ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГОМОЛОГОВ ПО ДАННЫМ ЭПР

В. П. Лютоев, П. К. Скуфьин, Е. Н. Котова, Н. П. Виноградова

Изучение структурных дефектов в кварце вызывает большой интерес в связи с проведением детальных структурно-минералогических и геохимических исследований пород и минералов Кольской сверхглубокой скважины (КСГС) и их поверхностных гомологов по проекту ЮНЕСКО МПГК-408, который направлен на выявление закономерностей изменения состава, кристаллической структуры и изоморфизма минералов-индикаторов в зависимости от глубины их образования, с целью корреляции гомологичных объектов разной глубинности и определения основных закономерностей близповерхностного и глубинного режимов породо-, минерало- и рудогенеза, а также с целью построения адекватных моделей строения земной коры в данном регионе.

Наибольший интерес в этом плане представляют глубинные архейские комплексы пород, вскрытые разрезом КСГС в интервале глубин 6842-12262 м [1,2]. Однако, в силу дискуссионности схем корреляции поверхностных и глубинных архейских образований в данном регионе, а также существенно различной степени их метаморфических преобразований, задача изучения свойств минералов в зависимости от глубины залегания вмещающих толщ наталкивается на большие сложности, связанные с выбором гомологичных образований, и до настоящего времени далека от приемлемого решения. Супракрустальные породы раннепротерозойской Печенгской рифтогенной структуры, перекрывающие архейский кристаллический фундамент и вскрытые непрерывным разрезом КСГС, изучены более подробно. Помимо КСГС, они подсечены по восстанию рядом сателлитных структурных скважин, пробуренных севернее КСГС; кроме того, известны выходы пород этого интервала разреза на поверхность, что позволяет оценить тенденцию изменчивости особенностей структурной организации минералов, связанную с их геологически длительным пребыванием на различных глубинах.

Целью настоящей работы было изучение состава и содержания парамагнитных дефектов в кварце изофациальных раннепротерозойских образований Печенгской рифтогенной структуры. В качестве модельных пород для получения образцов кварца различной глубинности были выбраны крупнозернистые аркозовые песчаники и гравелиты лучломпольской свиты. Для сравнения использовались также изученные нами ранее образцы кварца, выделенные из пород архейского комплекса КСГС и предполагаемых архейских пород-гомологов района ее заложения.

Спектры ЭПР кварца регистрировались на серийном спектрометре SE/X-2547 (RadioPAN) в порошковых препаратах при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота. Специально подобранные режимы отжига и облучения образцов ионизирующей радиацией позволили оценить с помощью отраслевых эталонов ВИМС [3] концентрации в кварце собственных и примесных дефектов. Облучение кварца производилось γ -квантами в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте на установке МРХ- γ -20, (изотоп ^{60}Co , мощности дозы 20 (низкая) или 70 рад/с (высокая).

Кварц из архейских пород разреза КСГС наряду с общераспространенными примесными алюминиевыми центрами содержит примесные германиевые и титановые центры [4, 7]. В спектрах ЭПР образцов кварца раннепротерозойского возраста зарегистрированы только примесные Al-центры и дефекты вакансионной природы – E'_1 -центры; Ge- и Ti-центры в данных образцах не обнаружены.

E'_1 -центры относятся к одним из наиболее хорошо изученных радиоскопическими методами дефектных центров в кварце. В первом приближении их можно рассматривать как одиночные вакансии кислорода в кремнекислородном тетраэдре, образовавшиеся в результате радиационного воздействия на кварц

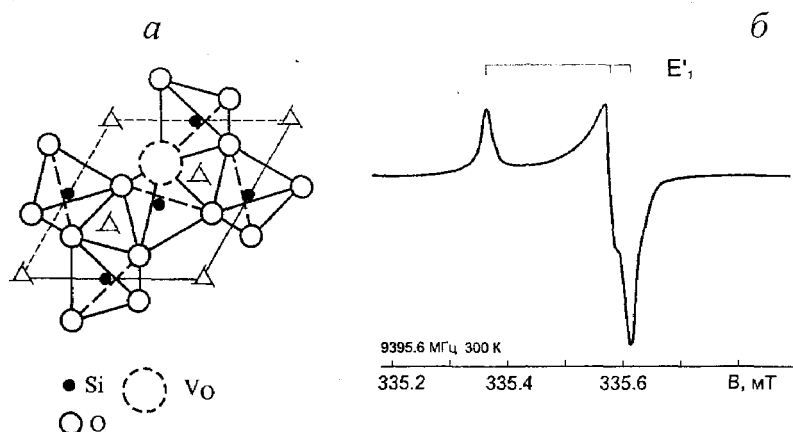


Рис.1. Структура E'_1 -центров в кварце (а) и их порошковый спектр ЭПР (б).

(рис.1). Возможны различные зарядовые состояния вакансий. Парамагнитная форма (E_1') присуща вакансиям с одним захваченным электроном. Время жизни парамагнитной формы в условиях современных поверхностных температур оценивается в сотни миллионов лет. В исходном состоянии исследуемый кварц содержит в основном непарамагнитные формы E_1' -центров. Для их перевода в парамагнитное состояние был применен термический отжиг образцов на воздухе (300°C, 20 мин.) [5,8]. Измеренная после такого воздействия концентрация E_1' -центров является мерой количества образовавшихся вследствие природной радиации равновесных кислородных вакансий в кварце.

В результате изучения проб кварца из поверхностных обнажений архейского возраста было установлено, что E_1' -центры наблюдаются практически во всех образцах, причем содержание этих центров колеблется в пределах 0.04-0.6 ppm (табл.1). В то же время E_1' -центры были зарегистрированы лишь в небольшом количестве проб (10 из 71), отобранных из архейской части разреза скважины в интервале глубин 8.0-12.0 км (табл.2). Эти пробы в основном соответствуют метабазитам из толщ с относительно высокими содержаниями радиоактивных элементов [2]. Таким образом, по полученным данным вакансии кислорода в кварце из пород, находящихся на больших глубинах в отсутствие высокого радиационного поля, нестабильны.

Проследим тенденцию количественных изменений концентрации E_1' -центров в кварце из песчаников и гравелитов этой свиты раннего протерозоя. Мощный горизонт грубообломочных пород в разрезе лучломпольской осадочной свиты, перекрывающей вулканиты пириттиярвинской свиты, представлен в верхней части метаморфизованными песчанистыми доломитами и доломитами, а в нижней – крупнозернистыми аркозовыми песчаниками с прослоями гра-

Таблица 1

Концентрации E_1' -центров в пробах кварца из архейских пород
в районе заложения КСГС

Тектонические блоки, AR_2^1 - AR_2^2	Число проб	C, ppm	
		Среднее	Интервал
Зеленокаменный пояс, Каскамско-Шуортинский фрагмент	12	0.16	0.08-0.4
Лиинахамарский	20	0.22	0.05-0.48
Лапландский	5	0.12	0.09-0.16
Суормусский	15	0.20	0.04-0.61
Мурманский	7	0.19	0.05-0.48

Таблица 2

Регистрируемые концентрации E_1' -центров в пробах кварца из пород архейского комплекса КСГС

Код образца	Глубина, м	C, ppm	Вмещающая порода
27197	8007	0.02	Амфиболит флогопитизированный
31266	8761	следы	Амфиболит
36233	9762	0.05	Биотит-плагиоклазовый гнейс
38431	10352	следы	Амфибол-биотит-плагиоклазовый гнейс
38458-65	10353	0.036	Биотит-плагиоклазовый гнейс с обилием кварц-полевошпатовых прожилков
38599	10490	0.24	Аплит с линзовидными обособлениями граната в гранат-биотит-плагиоклазовом гнейсе
41850	11541	0.19	Биотит-гранат-плагиоклазовый гнейс
42040	11626	0.17	Биотит-гранат-плагиоклазовый гнейс
42088	11634	0.08	Гранатовый амфиболит
44390	12029	0.09	Метабазит

велитов. Породы метаморфизированы в зеленосланцевой фации. Содержание кварца в аркозовых песчаниках составляет от 20 до 35%. В разрезе КСГС породы лучломпольской свиты подсечены в интервале 4673-4884 м, мощность выходов на поверхность этих осадочных пород колеблется от 50 до 300 м [1]. Горизонт аркозовых песчаников хорошо представлен как в разрезе КСГС (интервал 4773-4884 м), так и на поверхности в 8 км к северу от скважины, а также в разрезе скважины-сателлита №IX (интервал 135-410 м), находящейся в том же направлении в 6.5 км от КСГС (рис.2). Геологическая обстановка доказывает непрерывность прослеживания толщи грубозернистых аркозовых песчаников от поверхностных выходов до глубины подсечения этой толщи скважиной №IX и далее до глубины подсечения этих пород сверхглубокой скважиной, что позволяет рассматривать толщу грубозернистых аркозовых песчаников как единое геологическое тело. Из песчаников и гравелитов этого уровня отобраны идентичные мономинеральные фракции кварца в трех вариантах - из пород разреза КСГС (обр. СГ-4871.2 и СГ-4879.8) и из их поверхностных (обр. А-1, А-2) и близповерхностных (обр. IX/304.8 и IX/328.1) гомологов.

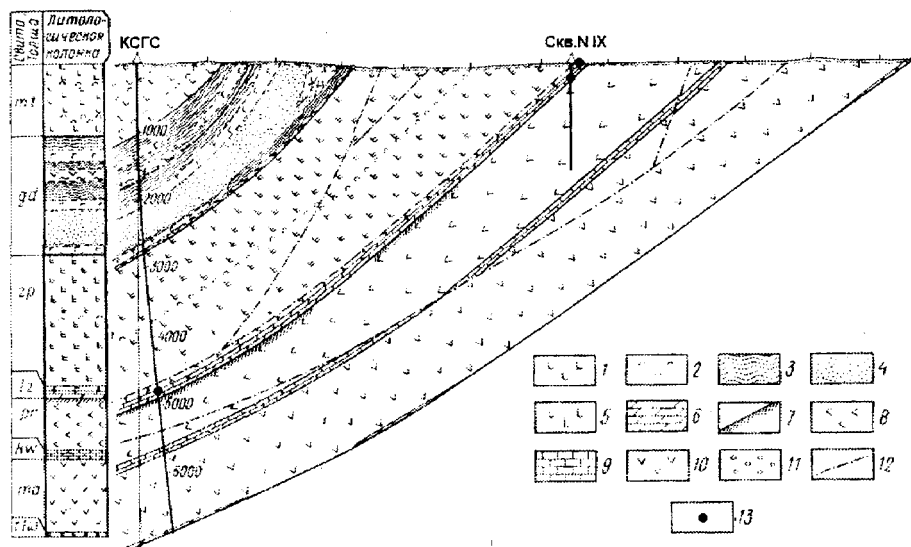


Рис.2. Протерозойские толщи в районе заложения Кольской сверхглубокой скважины по В.С.Ланеву, М.С.Русанову и Ю.П.Смирнову [1].

1 – авгитовые базальты с прослоями пироксеновых и пикритовых порфиров; 2 – туфы и туффиты основного состава; 3 – филлиты, алевроиты с прослоями туфов; 4 – ритмично-слоистые песчаники с подчиненными алевролитами и филлитами; 5 – актинолитизированные базальты; 6 – доломиты, аркозовые песчаники и гравелиты; 7 – серицитовые сланцы; 8 – metabазальты; 9 – доломиты, полимиктовые песчаники; 10 – порфиры и сланцы по ним; 11 – полимиктовые конгломераты, гравелиты; 12 – тектонические нарушения; 13 – точки отбора проб аркозовых песчаников.

Таблица 3

Концентрации E_1' -центров в пробах кварца из раннепротерозойских аркозовых песчаников лучломпольской свиты разной глубинности

Образец	Порода	C, ppm
Обнажения аркозовых песчаников в 6,5 км севернее КСГС		
СГ-А1	Псефитовый песчаник	0.46
СГ-А2	Псаммитовый песчаник	0.45
Аркозовые песчаники из керна скважины № IX		
IX-304.8	Псефитовый песчаник	0.43
IX-328.1	Псефитовый песчаник	0.42
Аркозовые песчаники из керна КСГС		
СГ-4871.2	Псаммитовый песчаник	0.12
СГ-4879.8	Псефитовый песчаник	0.22

Результаты измерений концентрации E'_1 -центров в образцах кварца из аркозовых песчаников различной глубинности приведены в табл. 3. Видно, что кварц в каждой из трех групп образцов весьма однороден и характеризуется попарно близкими содержаниями E'_1 -центров в каждой группе образцов одинаковой глубинности, причем степень этой однородности выше у поверхностных и близповерхностных образцов. Кварц из аркозовых песчаников поверхностных обнажений близок кварцу из песчаников скважины №IX, но тот и другой существенно отличаются от гомологичного кварца из песчаников разреза КСГС.

Результаты измерений позволяют проследить отчетливую зависимость концентраций E'_1 -центров от глубинности образцов кварца (рис.3). Можно констатировать, что с глубиной происходит постепенное уменьшение концентрации E'_1 -центров, т.е. залечивание вакансий кислорода в структуре кварца вследствие повышенных P/T параметров.

Примесный Al в структуре кварца занимает кремниевые позиции, а недостающий положительный заряд компенсируется щелочным ионом или же протоном, которые локализуются в больших каналах рядом с примесным тетраэдром [8]. Возможен иной вариант компенсации заряда – захват дырки (или потеря одного электрона) ионом кислорода алюмо-кислородного тетраэдра. Захват дырки происходит в поле ионизирующего излучения, стимулирующего диффузию от алюминия щелочного иона. В случае протонного компенсатора такой

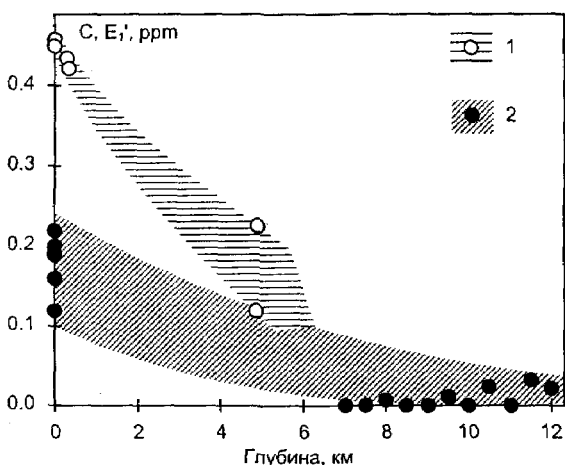


Рис.3. Тенденции изменения концентрации E'_1 -центров в кварце из аркозовых песчаников лучломпольской свиты (1) и из архейских пород в разрезе КСГС и в районе её заложения (2). Точки на архейском разрезе – средние значения по 500-метровому интервалу.

механизм не реализуется. Ион кислорода O^+ парамагнитен и дает характерный спектр ЭПР. Рядом с этим ионом находится магнитное ядро ^{27}Al , обуславливающее сложную сверхтонкую структуру спектра (рис. 4). Установлено, что при облучении кварца гамма-лучами дозой 30 Мрад максимальное количество алюмощелочных дефектов переходит в парамагнитное состояние. Время жизни этого состояния в приповерхностных условиях оценивается в 5 млн лет. Однако переход в парамагнитную форму возможен только для тех алюминиевых

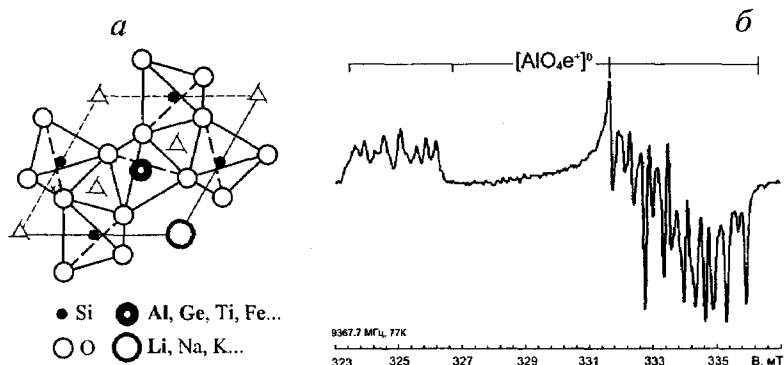


Рис.4. Структура примесных центров в кварце (а) и порошковый вариант спектра ЭПР Al-центров (б).

центров, которые находятся в регулярных структурных позициях. Значительная часть ионов алюминия находится в дефектных областях структуры или имеет в качестве компенсатора протон; для активации таких дефектов необходим предваряющий облучение высокотемпературный отжиг.

Для изучения Al-центров в кварцах данных групп использована следующая методика. Сначала замеряется содержание центров (C) в исходных пробах, которое указывает на величину современной природной радиации. Затем образцы облучаются гамма-лучами дозой 30 Мрад, обеспечивающей полный переход регулярных алюмощелочных комплексов в парамагнитные Al-центры, и измеряется концентрация этих центров C_γ . Значение отношения C/C_γ показывает степень облученности кварца; величина этого отношения определяется прежде всего мощностью потока природной радиации. Это отношение также сильно зависит от средней температуры кварца в период стабильности парамагнитного состояния Al-центров. Далее образец отжигается в течение 1 часа при 1000°C и вновь облучается. Зарегистрированная после этого концентрация (C^T) характеризует общее количество примесного алюминия в кварце, а отношение (C^T/C_γ) возрастает с увеличением степени дефектности кварца и его насыщенности OH-группами. По некоторым данным, значение этого отношения уменьшается с повышением температуры кристаллизации или степени последующего метаморфизма минерала [6]. С другой стороны, дефектность возрастает при накоплении палеодозы E_γ -центров, особенно на поверхности зерен.

Результаты измерений, представленные в табл. 4, показывают, что эффективность современного естественного образования парамагнитной формы Al-центров в кварце максимальна для близповерхностных образцов из сателлитной скважины №1X. В глубинных образцах кварца из разреза КСГС (глубина свыше 4800 м) эти центры вообще не формируются. Отметим, что именно на этой глубине зарегистрирована аномально высокая плотность теплового потока [2].

Таблица 4

Концентрации Al-центров в пробах кварца из раннепротерозойских аркозовых песчаников лучломпольской свиты разной глубинности

Образец	Песчаник	Концентрация Al-центров, ppm			C/C _γ	C ^T _γ /C _γ
		C	C _γ	C ^T _γ		
Обнажения в 6,5 км севернее скважины СГ-3						
СГ-A1	псефитовый	16	33	44	0.5	1.3
СГ-A2	псаммитовый	10	33	40	0.3	1.2
Керн скважины № IX						
IX-304.8	псефитовый	19	29	87	0.7	3.0
IX-328.1	— “ —	26	32	69	0.8	2.2
Керн скважины СГ-3						
СГ-4871.2	псаммитовый	0	11	23	0	2.1
СГ-4879.8	псефитовый	0	11	20	0	1.8

Примечание. Погрешность определения концентрации Al-центров в кварце без учета систематической ошибки количества спинов в эталоне составляет 5-10%, с учетом — 20-25%.

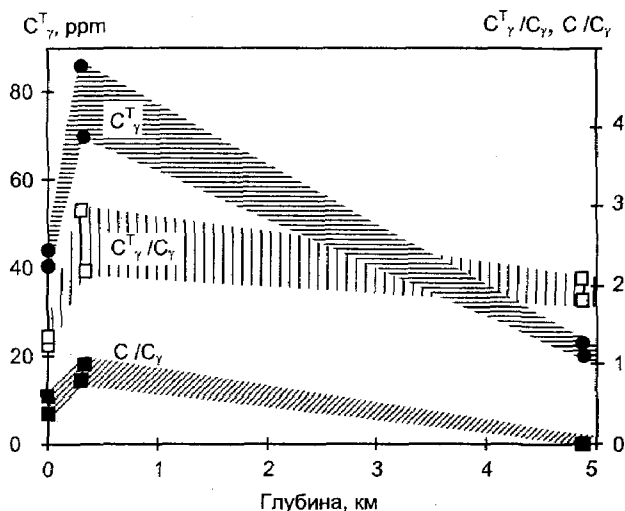


Рис.5. Характер изменения концентраций Al-центров в кварце из аркозовых песчаников лучломпольской свиты.

У поверхностного кварца значение отношения $\frac{I_{\text{пл}}}{I_{\text{пл}}^0}$ близко к единице (1.3-1.5). Резкое увеличение данного показателя у кварца из сателлитной скважины № IX (до 2-3) позволяет предположить возрастание на этой глубине мощности радиационных потоков. У глубинного кварца из разреза КСГС величина отношения $\frac{I_{\text{пл}}}{I_{\text{пл}}^0}$ снижается (1.8-2.1), но остается более высокой, чем у образцов с поверхности. Концентрации структурного алюминия (Al-центров, активированных высокотемпературным отжигом и облучением) также изменяются с глубиной аналогичным образом – максимум их содержания наблюдается в кварцах из скв. IX, а минимум – у поверхностных образцов (рис. 5).

Выводы

Полученные нами результаты показывают, что концентрации E_1' -центров, а также структурное состояние Al-дефектов зависят от глубины погружения вмещающих толщ. Установлено, что E_1' -центры (вакансии кислорода) обнаруживаются практически во всех поверхностных образцах кварца, в то время как кварцы из глубинных пород разреза КСГС их почти не содержат. С увеличением глубины происходит постепенное уменьшение концентрации E_1' -центров, т.е. залечивание вакансий кислорода в структуре кварца. Вакансии кислорода в кварце из архейских пород, находящихся на больших глубинах в отсутствии высокого радиационного поля, нестабильны.

Эффективность современного естественного образования Al-центров в кварце максимальна у близповерхностных образцов из сателлитной скважины № IX. В глубинных образцах из разреза КСГС (глубина свыше 4.8 км) они вообще не формируются. Вариации естественных концентраций Al-центров и их распределения по регулярным и дефектным частям структуры кварца определяются возрастанием давления и температуры с увеличением глубины залегания вмещающих пород и колебаниями в них мощности радиационных потоков.

Работа выполнена в рамках проекта 408 Международной программы геологической корреляции при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 00-05-64047 и “Ведущие научные школы” 00-15-98485.

Авторы выражают признательность Ю.В.Глухову за постоянный интерес к работе, ряд ценных замечаний и советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины / Под ред. Е.Е. Козловского. М.: Недра, 1984. 490 с.

2. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. М.: МФ "Технонефтегаз", 1998. 260 с.

3. Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. Методическая инструкция. М.: Изд-во ВИМС, 1986. 23 с.

4. Лютоев В.П., Виноградова Н.П., Котова Е.Н. Германиевые центры в кварце как критерий корреляции метаморфических толщ архейского фундамента Печенгской структуры (по разрезу Кольской сверхглубокой скважины) // Сыкт. минер. сборник, 2000. №29. С.76-92. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 106).

5. Моисеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 174 с.

6. Раков Л.Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография, 1989. Т34. №1. С. 260-262.

7. Lutoev V.P., Vinogradova N.P., Glukhov Yu.V., Kotova Ye.N.. Rank correlation between the spectroscopic properties of rock-forming leucocratic minerals and Precambrian host-rock types from KSDB section // The results of the study of the deep substance and physical processes in the Kola Superdeep borehole section down to a depth of 12261 m. Apatity, 2000. P.17-19.

8. Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Minerals, 1984. V.10. P.149-165.

ТИТАН В КВАРЦЕ ИЗ ГЛУБИННЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОРОД РАЙОНА ЗАЛОЖЕНИЯ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ

Е. Н. Котова, В. П. Лютоев, Н. П. Виноградова

Решение проблем корреляции метаморфических пород архейских комплексов разреза Кольской сверхглубокой скважины (КСГС) и района ее заложения, выявление свойств пород и минералов, находящихся на больших глубинах в сравнении с изофациальными приповерхностными образованиями, составляют главные задачи проекта ЮНЕСКО МПГК-408. Опыт изучения материалов по скважине убедительно показал, что для построения адекватных моделей строения литосферной коры необходимы данные прямого исследования вещества глубинных пород и их гомологов на поверхности [1-4]. Знание физических характеристик горных пород, залегающих на больших глубинах, имеет и утилитарное значение с связи с проблемами длительного хранения отработанных экологически опасных материалов. В этой связи большой интерес представляет изучение типоморфных особенностей кварца как одного из основных компонентов существенно гнейсовых пород архейских комплексов региона.

Проведенные нами ранее исследования методом ЭПР кварца из различных пород по разрезу скважины и их поверхностных гомологов показали, что одним из надежных критериев для типизации и корреляции глубоко преобразованных толщ раннего докембрия могут служить структурные примеси германия, поскольку они достаточно хорошо сохраняются в кристаллической решетке минерала в процессах метаморфизма [5].

Следующей нашей целью было выявление глубинных закономерностей изменения в породообразующем кварце состава и содержаний титановых центров. В отличие от структурных примесей германия, примесный титан локализуется в дефектных областях решетки кварца, в большей степени подверженных трансформации [9]. Исследования проводились методом ЭПР на мономинеральных протолочках кварца из метаморфических пород разреза КСГС и их гомологов, обнажающихся в районе заложения скважины.

Архейские комплексы пород широко представлены в обрамлении Печенгской рифтогенной структуры и вскрыты на ее северо-восточном фланге разрезе

зом КСГС в интервале глубин 6842-12262 м. В отличие от пород обрамления глубинные породы претерпели интенсивный зеленосланцевый и эпидот-амфиболитовый диафорез, поэтому их корреляция с приповерхностными образованиями до сих пор остается дискуссионной [1-4]. Традиционно существенно гнейсовые образования разреза КСГС подразделяются на пять ритмов, каждый из которых состоит из двух толщ: верхней (I, III, V, VII, IX толщи), сложенной биотит-плаггиоклазовыми гнейсами с примесью высокоглиноземистых минералов (ВГМ) – граната, ставролита, силлиманита, кианита, андалузита, и нижней толщи, как правило более мощной (II, IV, VI, VIII, X толщи), сложенной биотит-плаггиоклазовыми либо биотит-амфибол-плаггиоклазовыми гнейсами, в которых встречаются ортит и эпидот. Однако в силу того, что контакты между названными образованиями нечеткие, такое стратиграфическое расчленение является условным. На основе минералого-петрологического исследований была проведена структурно-формационная типизация архейских пород разреза КСГС и выделены [1]:

1) зеленокаменный структурно-формационный комплекс (интервал глубин 6842-8250 м), коррелируемый с позднеархейскими прогрессивно метаморфизованными вулканогенно-осадочными толщами зеленокаменного пояса южного обрамления Печенгской рифтогенной структуры (Каскамско-Шуортинский фрагмент);

2) гнейсо-гранулитовый инфракрустальный структурно-формационный комплекс, включающий амфиболит-гнейсовую (8250-9456 м) и гранулит-гнейсовую (9456-12262 м) ассоциации горных пород, соответствующие полиметаморфическим образованиям северо-восточного и юго-западного обрамлений Печенгской структуры.

В процессе исследования было проанализировано более 150 мономинеральных проб кварца, выделенных из протолок различных амфиболитов, биотит-плаггиоклазовых, гранат-биотит-плаггиоклазовых, гранат-двуслюдяных, двуслюдяных гнейсов и сланцев, пегматитов и кварц-полевошпатовых прожилков разреза КСГС, а также одноименных пород-гомологов района заложения скважины. Исследования ЭПР проводились с помощью стандартного радиоспектрометра SE/X2547. Запись спектров производилась с порошковых препаратов кварца (навеска около 100 мг) при температуре кипения жидкого азота. Для активации титановых центров образцы кварца предварительно облучались γ -квантами дозой $5 \cdot 10^5$ рад, выявляющей максимальные концентрации данных дефектов. Облучение образцов производилось в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте на установке МРХ- γ -20 (изотоп ^{60}Co , мощность дозы 20 рад/с). Отдельные пробы кварца изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6400) и микрозонда (энергодисперсионная приставка Link Isis-300).

Содержание титана в породах архейского комплекса из разреза КСГС колеблется от 0.1 до 2.2 мас.% в пересчете на TiO_2 [3]. Наибольшие его концентрации

характерны для железистых амфиболитов (в среднем 1.6-2.2 мас.%), в других типах амфиболитов они значительно ниже (0.1-2.2 мас.%). В целом минимальные содержания титана определены в гранитоидах (0.1-0.3 мас.%). Различного типа биотит-плагноклазовые гнейсы содержат относительно постоянное количества TiO_2 (0.3-0.7 мас.%). Наибольшими концентрациями титана выделяются биотит-плагноклазовые гнейсы с примесью ВГМ (0.4-0.7 мас.%). Основными минеральными формами титана в пределах архейского комплекса КСГС являются сфен, ильменит и рутил [4].

Минеральные фазы титана присутствуют в виде включений в зернах кварца. Методом электронной микроскопии нами было проведено исследование сколов кварца из пегматитов, извлеченных с глубины 11.3 км. При просмотре поверхности сколов кварца под микроскопом были выявлены включения игольчатых кристаллов рутила с хорошо проявленными кристаллографическими формами (рис. 1). На сколах кварца было обнаружено большое количество отверстий с кристаллографическими очертаниями стенок, по-видимому ранее также содержавших игольчатые кристаллы (рис. 2).

Титан может содержаться в кварце и в виде растворенной структурной примеси, изовалентно замещая атомы кремния: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [8]. В четырехвалентной форме ионы титана непарамагнитны, но под воздействием γ -облучения они могут перейти в трехвалентное парамагнитное состояние. В зависимости от способа компенсации избыточного отрицательного заряда образуется несколько видов Ti-центров. К наиболее распространенным в природном кварце относятся стабильные при комнатной температуре титановые центры с литиевым и протонным компенсаторами – Ti/Li- и Ti/H-центры [8,10]. Формирование щелочных разновидностей титановых центров происходит путем радиационно-стимулированной диффузии к дефектным тетраэдрам щелочного иона, а в случае протонных разновидностей – атомарного водорода. Компенсирующие ионы лока-

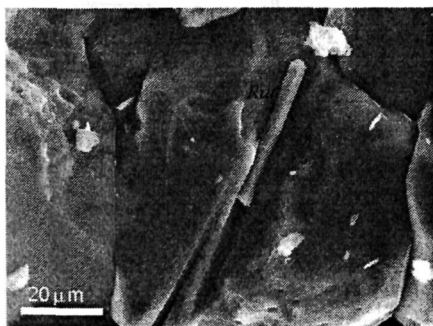


Рис.1. Включение кристалла рутила в кварце.

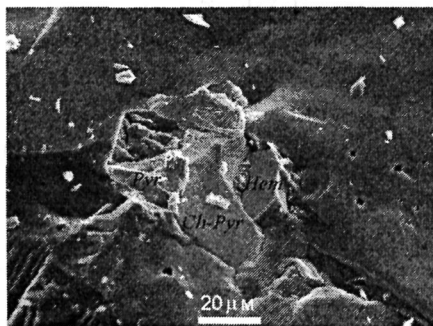


Рис.2. Скопление пор в кварце, в центре – зерно халькопирита.

лизуются в структурных каналах около одного или другого ребра тетраэдра с ионом титана (рис.3, а). Щелочной ион занимает центральное положение, а протон сдвигается к одному из ионов кислорода в примесном тетраэдре. Эти дефекты регистрируются методом ЭПР при температуре образца, близкой к температуре кипения жидкого азота.

Типичные спектры ЭПР образцов исследуемого кварца с линиями титановых центров представлены на рис.3, б. Чаще всего в спектре наблюдались только линии Ti/Li-центров, характеризующихся следующими главными значениями g-факторов: $g_z = 1.9788$; $g_y = 1.9310$; $g_x = 1.9120$, компоненты спектра имеют суперсверхтонкую структуру от компенсирующего щелочного иона ($a_y = 2.8$ мТ). Спектр ЭПР Ti/H-центров наблюдался только в суперпозиции с линиями Ti/Li-центров. Линии спектра Ti/H-центров имеют дублетную суперсверхтонкую структуру ($a_z = 0.3$; $a_y = 0.3$; $a_x = 0.5$ мТ) и характеризуются следующими значениями g-факторов: $g_z = 1.9856$; $g_y = 1.9310$; $g_x = 1.9151$. Сверхтонкая структура от магнитных изотопов титана в спектре ЭПР порошка не проявляется. Оценка относительных концентраций производилась по интенсивности компонента, соответствующего g_z . В случае Ti/H-центров измерения проводились по высокополевой линии суперсверхтонкого дублета. Вследствие различных ширины и формы линий спектра шкалы относительных содержаний данных разновидностей титановых центров также различны. Однако следует заметить, что во всех случаях основной вклад в суммарное содержание титановых центров в изученных образцах вносят литиевые разновидности дефектов.

Ti-центры были обнаружены почти во всех образцах из нижней архейской

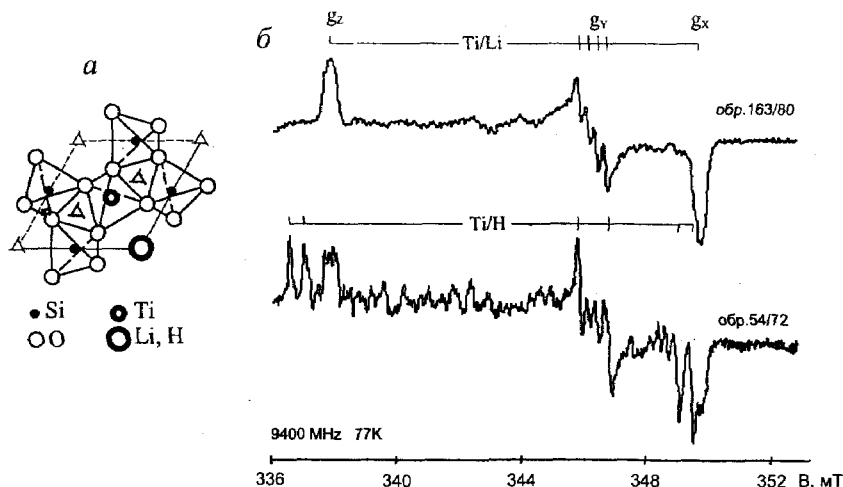


Рис. 3. Структура (а) и "порошковые" спектры ЭПР Ti/Li и Ti/H-центров в кварце района заложения КСГС (б).

Таблица 1

Концентрации титановых центров в кварце из пород разреза КСГС

Номера образцов	Интервал глубин, м	Горная порода	Ti/Li (усл. ед.)
<i>Метабазиты</i>			
27197	8008-8017	Амфиболит	Не обн.
31252	8755-8767	" -	" -
31266	8755-8767	" -	" -
31581	8852-8870	" -	" -
36045	9570-9573	Амфиболит (диафторированный двупироксен-амфибол-плагиоклазовый кристаллический сланец)	0.36
36634	9902-9966	" -	0.16
36921	9957-9963	Амфиболит с кварц-полевошпатовыми прожилками	0.27
37399	10045-10093	Амфиболит	Не обн.
39940	10903-10937	" -	0.25
40549	10846-10937	" -	0.47
40816	11238-11261	Амфиболит гранатсодержащий с кварц-полевошпатовыми прожилками	0.38
41449	11417-11420	Амфиболит гранатовый	Не обн.
41651	11474-11499	Амфиболит	" -
41669	11474-11499	" -	" -
42088	11634-11635	Амфиболит гранатовый	0.16
43432-447	11385-11387	Амфиболит с биотит-кварц-полевошпатовыми прожилками	0.20
43710	11385-11387	Амфиболит	0.23
43790	11736-11752	Амфиболит	0.22
43900	11767-11799	" -	0.28
<i>Биотит-плагиоклазовые гнейсы</i>			
30152	8600	Гнейс биотит-плагиоклазовый	Не обн.
30657	8665	То же	" -
38370	10290-10295	Гнейс амфибол-биотит-плагиоклазовый милонитизированный	0.19
38431	10332	То же	0.34
39232	10702	Гнейс биотит-плагиоклазовый	0.32
39345	10633-10641	То же	0.28
39602	10662-10685	" -	Сл.
40032	10970-10998	Гнейс биотит-плагиоклазовый с кварц-полевошпатовыми прожилками	Сл.
40175	10998-11099	То же	0.20
40423	10808-10815	Гнейс биотит-плагиоклазовый	Сл.
40728	11198	Гнейс биотит-плагиоклазовый с кварц-полевошпатовыми прожилками	Сл.
41103	11321	То же	Не обн.
44085	11749-12028	Гнейс биотит-плагиоклазовый	" -
44438	12052	То же	0.35
<i>Биотит-плагиоклазовые сланцы и гнейсы с ВГМ</i>			
24180	7458.4	Сланец двуслюдяной с андалузитом, силлиманитом, гранатом	Не обн.
35492	9480	Гнейс гранат-биотит-плагиоклазовый	" -
37869	10182	Гнейс милонитизированный биотит-плагиоклазовый с фибролитом	" -
38206	10248-10270	Биотит-мусковит-кварц-полевошпатовая порода	0.53
41850	11541	Гнейс гранат-биотит-плагиоклазовый	Не обн.
41877	11560	То же	0.16
41940	11570	" -	0.23
42040	11626	" -	Не обн.
42064	11630	" -	0.22
42119	11637-11656	" -	0.21

Номера образцов	Интервал глубин, м	Горная порода	Ti/Li (усл.ед.)
<i>Гранитизированные биотит-плагиоклазовые гнейсы</i>			
25158	7758.3	Гнейс гранитизированный биотит-плагиоклазовый	Не обн.
26874	7976	То же	"
27088	7988.8	"	"
27466	8074.3	"	"
27520	8089.3	"	"
31319	8780	"	"
35707	9563	Гранит гнейсовидный	"
35829	9650.5	Гнейс гранитизированный биотит-плагиоклазовый	"
36233	9768.1	Гнейс биотит-плагиоклазовый мусковитизированный	"
36288-331	9801.4	То же	"
<i>Кварц-полевошпатовые прожилки, пегматиды</i>			
15858	4115	Жильный кварц из метабазальтов	Не обн.
29644a	8535-8537	То же	"
35486	9477.9	Кварц-полевошпатовая жила	"
35888	9669	Кварц-полевошпатовая жила в гранитизированном биотит-плагиоклазовом гнейсе	"
36609	9908	Кварц молочно-белый из зоны катаклаза	0.25
37673	10145	Кварц-полевошпатовая жила на контакте биотит-плагиоклазового гнейса и амфиболита	0.51
37989	10193-10197	Кварц-полевошпатовая жила в мусковит-силлиманит-биотит-плагиоклазовом бластомитоните	0.58
38030	10205	Кварц-полевошпатовый прожилок в мусковит-силлиманит-ставролит-плагиоклазовом бластомитоните	0.39
38458-65	10352-10353	Кварц-полевошпатовый прожилок в гнейсе	0.23
38507	10355-10366	Кварцевая жила	0.54
38599	10483-10507	Аплитовидное обособление в гранат-биотит-плагиоклазовом гнейсе	0.35
39100	10670-10676	Кварц-полевошпатовая порода в биотит-плагиоклазовом гнейсе	сл.
39445-1	10671.8	Плагиоклазово-кварцевый пегматит в эпидот-биотит-плагиоклазовом гнейсе	0.32
39190	10688-10697	Кварц-полевошпатовая порода в биотит-плагиоклазовом гнейсе	0.16
39443	10662-10728	Кварцевая жила в биотит-плагиоклазовом гнейсе	0.33
Q11	11000	То же	0.17
40923	11258-11266	Пегматит с реликтами биотит-плагиоклазового гнейса	Сл.
38032	11360	Кварц из биотитового пегматита	
41305	11382.2	Обособление кварца в эпидот-амфибол-биотит-плагиоклазовом сланце	0.23
44267	11991	Кварцевый прожилок в метагббро	0.16
<i>Песчанники</i>			
СТ-A2'	304.8	Гравелитопесчанник, <i>сателлитная скважина №1X</i>	Не обн.
СТ-A2"	328.1	То же	"
СТ-A3'	4871.2	Песчанник, КСГС	"
СТ-A3"	4879.8	Гравелитопесчанник, КСГС	"

Примечание. Курсивом указаны глубины по данным первичной документации керна без учета корректировки глубин с помощью каротажа.

части разреза КСГС (9.5-12 км), т.е. в кварце из пород гранулит-гнейсовой ассоциации [1], но не наблюдались в кварце верхних архейских толщ (6.8-9.5 км). Значения содержаний Ti/Li-центров варьировали от 0.14 до 0.58 у.е. (табл. 1). Центры с протонным компенсатором в кварце пород архейской части разреза КСГС не обнаружены.

Изменчивость содержания Ti/Li-центров в различного типа породах из разреза скважины показана на рис.4. На рисунок вынесены также ранее полученные нами данные о концентрации в этих же пробах Ge-центров [5]. Близкие по валовому содержанию германия породы разреза КСГС и района ее заложения четко различаются по концентрации и характеру распределения Ge/Li-центров. Амфиболиты и основные кристаллические сланцы характеризуются устойчиво низкими концентрациями структурного германия в кварце; протерозойские метабазалиты – отсутствием значимых содержаний этого микроэлемента в структуре кварца; а гнейсы, напротив, - повышенными значениями концентраций Ge/Li-центров с широким интервалом колебания их содержания в зависимости от принадлежности пород к различным структурно-формационным комплексам докембрия.

В отличие от Ge-центров отчетливое влияние состава вмещающих кварц пород на концентрации титановых центров не прослеживается. Тем не менее в разрезе КСГС зоны повышенного содержания Ti/Li-центров практически совпадают с участками повышенных концентраций Ge/Li-центров. Однако структурные примеси титана в решетке кварца характерны исключительно для пород гранулит-гнейсовой ассоциации (интервал глубин 9456-12262 м) в составе гнейсо-гранулитового инфракрустального структурно-формационного комплекса. Ритмостратиграфическое подразделение архейских комплексов в разрезе КСГС на чередующиеся толщи биотит-плаггиоклазовых гнейсов с примесью высокоглиноземистых или высококальциевых минералов вариациями концентраций структурных примесей титана в решетке кварца не маркируется. Таким образом, характер распределения структурных примесей титана в породообразующем кварце согласуется с альтернативным подразделением архейской части разреза КСГС, представленным в статье Н.П.Виноградовой с соавторами [1].

В кварце из поверхностных образований района заложения скважины примесные титановые центры встречаются относительно редко. Ti/Li-центры были обнаружены лишь в восьми пробах кварца, в которых концентрация колеблется от 0.2 до 2.8 у.е. (табл. 2). В четырех из этих проб помимо Ti/Li-центров присутствуют также Ti/H-центры. Диапазон вариации содержаний протонной разновидности титановых центров составляет 0.3-1.1 у.е. Изоморфные примеси титана встречаются в кварце гранат-биотит-плаггиоклазовых и чарнокитизированных двупироксен-амфибол-плаггиоклазовых гранулитов Лиинахамарского и Лапландского тектонических блоков инфракрустального комплекса в северо-восточном и юго-западном обрамлении Печенгской структуры. Эти приповерхност-

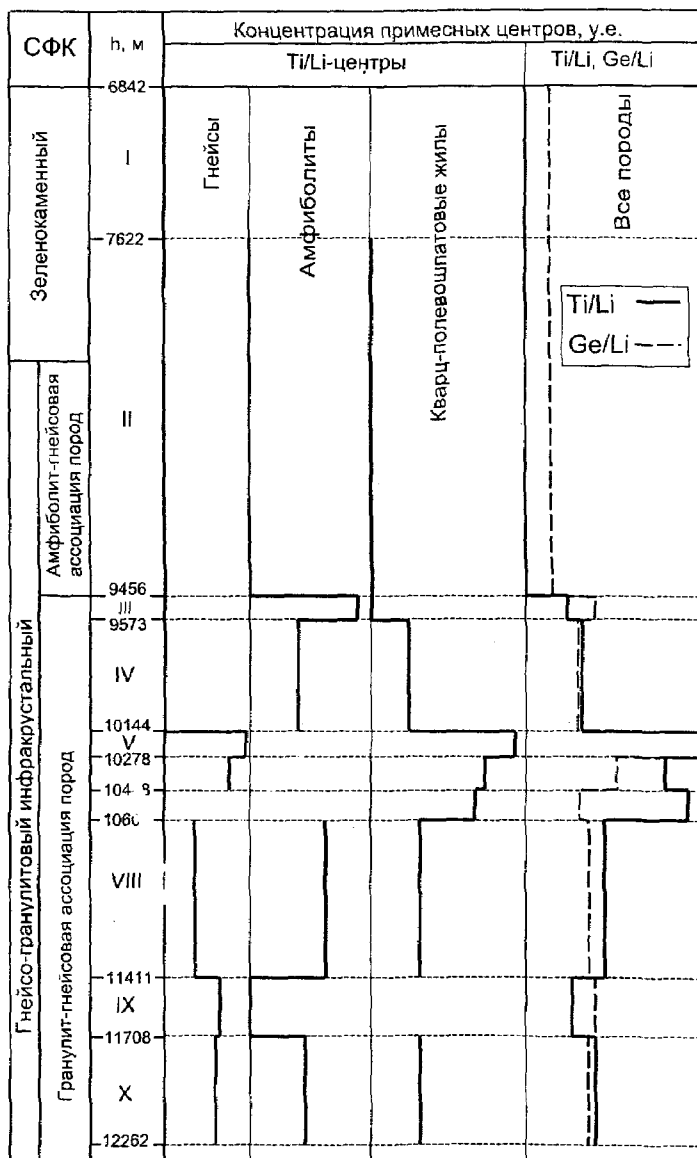


Рис.4. Распределение литевых разновидностей титановых и германиевых центров в кварце из пород архейской части разреза КСГС. Данные усреднены по стратиграфическим толщам биотит-плагиоклазовых гнейсов с ВГМ (I, III, V, VII, IX) и биотит-плагиоклазовых гнейсов с примесью высококальциевых минералов (II, IV, VI, VIII, X) [4]. Приведена также типизация пород разреза на структурно-формационные комплексы (СФК) [1].

Таблица 2

Концентрации титановых центров в кварце из пород района заложения КСГС

Горная порода	Номер пробы	Ti/Li, усл.ед.	Ti/H, усл.ед.
<i>Печенгская структура</i>			
Гравелитопесчаник	СГ-А1', СГ-А1"	Не обн.	Не обн.
<i>Реликты инфракристалльных пород в зоне глубинного разлома на северном фланге Печенгской структуры</i>			
Пегматит биотит-кварц-полевошпатовый в гранитизир. биотит-плагиоклазовом гнейсе	26/81	Не обн.	Не обн.
Гнейс гранат-биотит-плагиоклазовый диафторированный	3/81	..	..
<i>Селенокаменный пояс южного обрамления Печенгской структуры</i>			
Гнейсы с ВГМ*	218/76, 209/76, 54/80	Не обн.	Не обн.
Амфиболиты	46/80, 38/80, 50/80, 75а/80, 5в/82, 226/80, 42в/80, 55/80, 3г/82, 736/82, 79в/82	..	..
<i>Лавландский блок</i>			
Амфиболит мигматизированный	539/84, 538/84	Не обн.	Не обн.
Гранулит двупироксен-амфибол-плагиоклазовый чарнокитизированный	22/72	1.027	0.51
Гранулит кордиерит-гранат-биотит-плагиоклазовый	54/72	0.97	1.09
Гранулит гранат-биотит-плагиоклазовый	101/72	0.86	0.32
<i>Линнахамарский блок</i>			
Гранулит гранат-биотит-плагиоклазовый	25/81	0.23	0.25
Гранулит кордиерит-гранат-биотит-плагиоклазовый	39/80, 109/82, 186/80, 17/80, 3326/81, 340/81, 4/82, 87/82, 89/82, 187а/80	Не обн.	Не обн.
Гнейс с ВГМ	3/82, 50/82, 87д/82	..	..
Гнейс биотит-плагиоклазовый	52а/81, 85/82, 87а/82, 341/81	..	..
Гранулит двупироксен-амфибол-плагиоклазовый чарнокитизированный	163/80	2.82	..
То же	148/80	0.68	..
..	1276/80	0.43	..
..	47/77, 506а/78, 462/81	Не обн.	Не обн.
Метагаббро	18/81	..	..
Магнетит-силикатная порода	453з/81	..	..
<i>Суермусский блок</i>			
Гранулит диафторированный кордиерит-гранат-биотит-плагиоклазовый	4476/78	Не обн.	Не обн.
Гнейс биотит-плагиоклазовый	2/76, 152/76, 165/76, 106/82, 34/84, 464/78, 28/76	..	..
Амфиболит	72/79, 1766/76, 401а/78, 24а/78, 509/78, 517/78, 31/79, 523/84	..	..
<i>Титовский фрагмент Мурманского блока</i>			
Амфиболит	486/78, 474/78	Не обн.	Не обн.
Гранулит двупироксен-амфибол-плагиоклазовый чарнокитизированный, диафторированный	521ж/84, 452в/78, 521м/84, 5226/84, 545д/84, 4486/78	..	..
Пегматит кварц-двуполевошпатовый	51/76	..	..

*ВГМ—высокоглиноземистые минералы

тные образования рассматриваются в качестве гомологов гранулит-гнейсовой ассоциации горных пород в составе гнейсо-гранулитового инфракрустального структурно-формационного комплекса [1], кварц которых также обогащен структурными примесями, что является дополнительным аргументом корректности корреляции этих комплексов.

Возникает вопрос, почему протонные разновидности титановых центров присутствуют в кварце из поверхностных пород-гомологов, но не выявляются в кварце из пород архейской части разреза КСГС, хотя их литиевые разновидности здесь широко распространены? Любопытные результаты были получены при сопоставлении содержаний кристаллизационной воды в единичных пробах триоктаэдрических слюд из амфиболитов архейского комплекса КСГС и их аналогов на поверхности [6]. Оказалось, что слюды архейской части разреза КСГС содержат заметно большее количество кристаллизационной воды по сравнению с поверхностными породами, т.е. имеет место ситуация, обратная выявленной нами в кварце. Однако следует заметить, что лишь небольшая часть амфиболитов является архейскими образованиями, в основном это раннепротерозойские интрузии [2]. Не исключены также техногенные изменения структуры слюд в процессе бурения и подъема керна.

В литературе имеются сведения о том, что с повышением температуры образования природного кварца происходит понижение протонной доли титановых центров относительно их литиевой разновидности [10]. Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными по искусственному отжигу кварца. Было установлено, что прогрев кварца вызывает разрушение Ti/H центров и практически не меняет концентрацию Ti/Li-центров. Предполагается, что в условиях повышенных температур в кварце формируются дополнительные дефекты, более эффективно захватывающие атомы водорода, или происходит удаление водорода из кристаллической структуры, а в высокотемпературных кварцах ростовое содержание водорода низкое [7,10]. Согласно полученным нами результатам, базирующимся на изучении большой выборки кварца из разнообразных пород архейского комплекса, кварц из пород разреза КСГС на больших глубинах (9.5-12 км) не содержит протонных разновидностей титановых центров, в отличие от поверхностных гомологов. Это, по-видимому, связано не с генетическими условиями кристаллизации породообразующего кварца, поскольку сопоставлялись образцы кварца изофациальных толщ поверхностных или глубинных толщ. Возможно, длительное пребывание кварца в условиях повышенных температур и давлений на больших глубинах приводит к потере кристаллической структурой примесей OH-групп, не исключены и вторичные воздействия водорода на кварц в приповерхностных условиях.

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено распределение структурных примесей титана в породообразующем кварце архейских комплексов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины, а также в кварце из пород-гомологов района заложения скважины.

Таким образом, результаты проведенных нами исследований показали, что структурные примеси титана в породообразующем кварце характерны только для гранулит-гнейсовой ассоциации горных пород в составе гнейсо-гранулитового интразонального структурно-формационного комплекса разреза скважины и их гомологов в северо-восточном и юго-западном обрамлении Печенгской рифтогенной структуры, что является дополнительным аргументом корректности предложенных Н.П.Виноградовой с соавторами [1] структурно-формационного расчленения глубинных комплексов и схемы их корреляции с приповерхностными образованиями. Ритмостратиграфическое подразделение архейских комплексов в разрезе КСГС на чередующиеся толщи биотит-плагиоклазовых гнейсов с примесью высокоглиноземистых или высококальциевых минералов вариациями концентраций структурных примесей титана в решетке кварца не маркируется.

Установлено, что в кварце глубинных архейских комплексов пород, в отличие от их приповерхностных гомологов, отсутствуют протонные разновидности титановых центров. Предполагается, что длительное пребывание кварца в условиях повышенных температур и давлений на больших глубинах приводит к потере кристаллической структуры примесей ОН-групп, не исключены и вторичные воздействия водорода на кварц в приповерхностных условиях.

Работа выполнена в рамках проекта 408 Международной программы геологической корреляции при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 02-05-64747 и "Ведущие научные школы" 00-15-98485.

Авторы выражают признательность В.Н.Филиппову за сотрудничество при электронно-микроскопических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова Н.П., Егоров А.С., Смирнов Ю.П., Лютов В.П. Тектоническое строение архейского фундамента Печенгской рифтогенной структуры (по разрезу Кольской сверхглубокой скважины) // Докл. РАН, 2000. Т.374. № 3. С.362-365.
2. Виноградова Н.П., Смирнов Ю.П. Раннепротерозойские метабазиты в архейском фундаменте Печенгской рифтогенной структуры (по разрезу Кольской сверхглубокой скважины) // Результаты изучения глубинного вещества и

физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12262 м. Апатиты: Изд-во МУП "Полиграф", 2000. С.72-76.

3. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины. / Под ред. Е.Е. Козловского. М.: Недра, 1984. 490 с.

4. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. М.: МФ "Технонефтегаз", 1998. 260 с.

5. Лютоев В.П., Виноградова Н.П., Котова Е.Н. Германиевые центры в кварце как критерий корреляции метаморфических толщ архейского фундамента Печенгской структуры (по разрезу Кольской сверхглубокой скважины) // Сыкт. минер. сборник, 2000. №29. С.76-92.

6. Никитина Л.П., Яковлева А.К., Яковлев Ю.Н. и др. Реальная структура триоктаэдрических слюд из амфиболитов архейского комплекса Кольской сверхглубокой // Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12262 м. Апатиты: Изд-во МУП "Полиграф", 2000. С.36-41.

7. Раков Л.Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография, 1989. Т.34. №1. С. 260-262.

8. Раков Л.Т. Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // Минеральное сырье, 1997. №1. С. 74-84.

9. Раков Л.Т. Исследование процесса накопления низкодозных парамагнитных центров в кварце // Геохимия, 1998. №4. С.422-425.

10. Раков Л.Т., Кувшинова К.А., Моисеев Б.М. и др. Типоморфное значение однопородных центров в кварце // ДАН СССР, 1991. Т.317. №1. С.181-185.

ВИДОВЫЕ СОСТАВЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА СО СРЕДНЕГО ТИМАНА И ИЗ ДРУГИХ РЕГИОНОВ РОССИИ

С.И. Исаенко

Как известно, основной структурной примесью в природных алмазах является азот, содержание которого может достигать 0.5 ат.%. Спектроскопические методы позволяют выявлять азотсодержащие структурные дефекты и оценивать их концентрацию. С этими азотными дефектами связан ряд важных характеристик алмазов, таких, как механические твердость и прочность, фотопроводимость, теплопроводность, электропроводность (полупроводниковые свойства). Все эти физические свойства в конечном итоге и определяют высокую практическую ценность алмазов в ювелирной промышленности, обрабатывающей и горнодобывающей индустрии, прецизионной электронике и технологиях будущего. Важно, что соотношение отдельных азотных дефектов, степень примесной неоднородности кристаллов, распространенность посткристаллизационных дефектов являются ценными генетико-информативными характеристиками, способными помочь в решении задач генезиса и, возможно, прогноза коренной алмазоносности. Азотные дефекты в алмазах надежно идентифицируются и поддаются количественной оценке при помощи таких спектроскопических методов, как фото- и рентгенолюминесценция, оптическое поглощение.

На сегодняшний день в природных кристаллах алмаза различными спектроскопическими методами обнаружено около двух десятков примесных азотсодержащих дефектов. К основным азотным дефектам относятся С-, А-, В1-дефекты, которые различаются степенью агрегации примесных атомов азота. Если С-дефект – одиночный атом азота, то А-дефект – это структура из двух атомов азота в соседних узлах решетки алмаза. Что касается В1-дефекта, то, по Е.В. Соболеву, это не что иное, как азотные сегрегации в плоскостях октаэдра (111) в виде петель размером 20-300 нм. Далее следуют дополнительные азотные примесные дефекты, такие, как N3, N3, N4, S1.

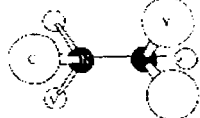
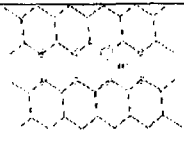
Самым распространенным и наиболее изученным дефектом в алмазах смешанного типа является *N3-дефект*. Он обуславливает голубую люминесценцию и соломенно-желтую окраску кристаллов и характерен только для природных

алмазов. Данный вид дефекта образован тремя замещающими атомами азота в плоскости (111) и вакансией. По интенсивности бесфоновной линии 415.2 нм в спектре оптического поглощения может быть оценена концентрация N3-дефектов в кристалле по формуле $C_{N3} = 2 \cdot 10^{17} \alpha_{415.2}$, предложенной Е. Соболевым (1984). С N3-дефектом в видимой области спектра коррелируются по интенсивности N2- и N4-центры.

N3-дефект. Известно, что зеленоватая окраска и желтая фотолюминесценция индуцируются в природных алмазах, содержащих азотные дефекты, при облучении нейтронами или электронами с последующим отжигом при температуре выше 800 К. N3- и N4-дефекты могут образоваться в результате пластической деформации [1]. Установлено, что N3-дефекты возникают в кристалле,

Таблица 1

Азотные дефекты и их влияние на свойства кристаллов алмаза [7]

Тип дефекта	Структура	Оптическое поглощение	Фотолюминесценция	Примечание
N3	 Треугольник Митчелла в плоскости (111) + вакансия Парамагнитный центр	415.2 нм	Бесфоновная линия 415.2 нм	$C_N = 10^{14} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
N3	 Транс-конфигурация*	Система N3 503.2 нм	Система N3, 503.2 нм	Возникает только в кристаллах с А-центрами. С повышением концентрации А-центров интенсивность снижается
N4	 Гош-конфигурация*	Система N4 495.8 нм	Система N4, 495.8 нм	Возникает только в кристаллах с В1-центрами
S1	N-V Комплекс «атом азота – вакансия»		Бесфоновные линии 503.4 нм и более слабая 510.7 нм. В катодолюминесценции не проявляется	Парамагнитен. Наблюдается только в спектрах ФЛ алмазов типа IaA+Ib. Концентрация дефектов уменьшается с повышением концентрации А-центров

если присутствуют А-дефекты, а Н4-дефекты проявляются в алмазах, обязательно содержащих В1-дефекты. Оба дефекта стабильны при отжиге до 1200-1500 К. С повышением концентрации А-дефектов интенсивность свечения Н3-дефектов уменьшается. По модели Е. Соболева Н3-центр состоит из двух атомов азота и двух вакансий, возникающих при захвате А-центрами двух вакансий с образованием VN_2V -центра в транс-конфигурации.

S1-дефект наблюдается только в спектрах фотолюминесценции природных алмазов типа Ia+Ib, не проявляется в катодолюминесценции. Получить искусственно S1-дефект при облучении и пластической деформации удавалось только в синтетических алмазах после нагревания до температуры 2200 К под давлением [4]. Этот вид дефекта обуславливает желтую фотолюминесценцию кристаллов алмаза, которая характеризуется присутствием двух бесфононных линий – 503.4 нм и более слабой 510.7 нм. Модель этого дефекта – NV. Концентрация S1-дефекта в алмазах не превышает $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ и уменьшается с возрастанием содержания А-дефектов [1].

Помимо вышеперечисленных в кристаллах алмазов также могут встречаться следующие примесные азотные дефекты: 640 нм (NV^+), 575 нм, 884 нм (NV^-), 490,7 нм (NVN), N_2V^- , N_2D , ND, S3, 793 нм, 603,8 нм, 700 нм, 788 нм и ряд других, относящихся к малораспространенным.

С целью выявления признаков сходства и различия кристаллов алмазов из разных местонахождений – из месторождения Ичетью Среднего Тимана, из россыпей Красновишерского района Пермской области, из кимберлитовых трубок им. М.В. Ломоносова Архангельской области и им. XXIII Паргсъезда КПСС Республики Саха-Якутия – по спектрам оптического поглощения были оценены концентрации азотных Н3-дефектов. Анализ спектров фотолюминесценции (80 К) изученных образцов позволил выявить системы азот-

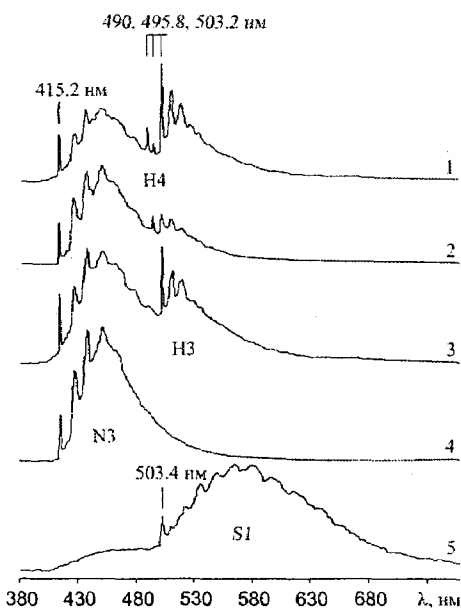


Рис.1. Спектры фотолюминесценции кристаллов алмаза, полученные при температуре образца 80 К, возбуждении 365 нм: 1 – обр. 163, 4 – обр. 338, Красновишерский район; 2 – обр. 84, Ичетью; 3 – обр. 6, 5 – обр. 7, кимберлитовая трубка им. М.В. Ломоносова. Коррекция на спектральную чувствительность аппаратуры не производилась.

ных дефектов, таких, как N3, N3, N4, S1 с соответствующими бесфононными линиями 415.2, 503.2, 495.8, 503.4 нм (рис.1).

Для алмазов россыпи Ичетью характерны концентрации N3-дефектов, варьирующие в интервале $(0.0-7.8) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ при среднем значении по выборке $1.8 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$.

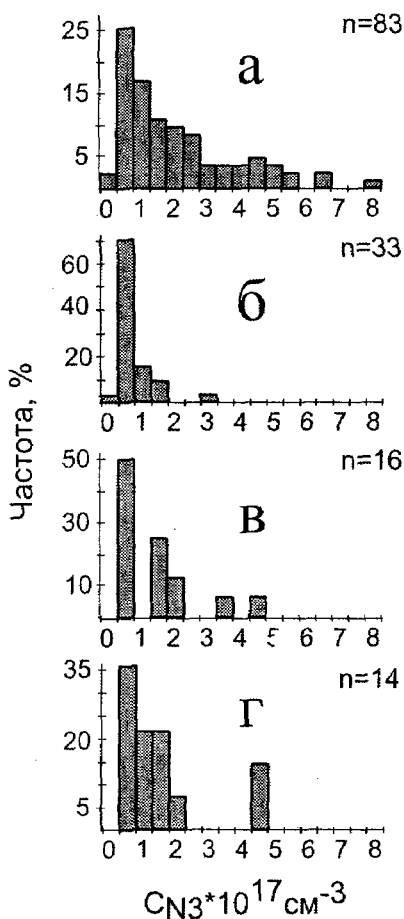


Рис.2. Характер распределения N3-дефектов в кристаллах алмазов (n – количество образцов): а – со Среднего Тимана, б – из Республики Саха – Якутия, в – из Архангельской области, г – из Красновишерского района Пермской области.

Алмазы этого месторождения отличаются полимодальным распределением, что проявляется в наличии нескольких максимумов уровней концентраций N3-дефектов (рис.2, а). В алмазах из кимберлитовой трубки им. XXIII Партсъезда КПСС наблюдаются самые низкие концентрации N3-дефектов из всех изученных выборок при одномодальном распределении. Концентрации N3-дефектов находятся в диапазоне $(0.05-2.6) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ при среднем значении $0.4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, что ниже на порядок по сравнению с кристаллами алмазов других выборок (рис.2, б). Характерным отличием семидесяти процентов якутских кристаллов алмазов являются низкие концентрации N3-дефектов диапазона $(0.05-0.5) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Для кристаллов алмазов из кимберлитовой трубки им. М.В. Ломоносова значения концентраций N3-дефектов варьируют в пределах $(0.05-4.3) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ при среднем по выборке $1.2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ (рис.2, в). Уровни концентрирования N3-дефектов в кристаллах алмазов из россыпей Красновишерского района находятся в диапазоне $0.2-4.3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, при среднем значении по выборке $1.3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ (рис. 2, г).

Рассмотрение представленных выборок на предмет встречаемости систем азотных дефектов, выявленных в спектрах фотолюминесценции, позволяет отметить следующее (табл. 2). В спектрах фотолюминесценции кристаллов алмазов Ичетью отчетливо зафиксированы системы азотных дефектов, такие, как N3 (93%), N3 (27%), N4 (12%). Что касается встре-

чаемости систем азотных дефектов в якутских кимберлитовых алмазах, тут можно заметить следующее: наличие N3-системы зафиксировано во всех образцах, N3- — у 9% кристаллов, H4-система не обнаружена, S1- встречается у 9% алмазов. Спектры фотолюминесценции кристаллов алмазов из кимберлитовой трубки им. М.В. Ломоносова выявили следующий состав систем азотных дефектов: N3-система характерна для 63% образцов, N3- и S1- — для 19%. Характерным

Таблица 2

Насыщенность N3-дефектами и видовой состав дефектов спектров фотолюминесценции (80 К) алмазов

Месторождение	Число образцов	Концентрация N3-дефектов, 10^{17} см^{-3}	Частота встречаемости дефектов, %			
			N3	H3	H4	S1
Ичетью (Средний Тиман)	99	$\frac{0.0-7.8}{1.8}$	93	27	12	0
Трубка им. XXIII Партеъзда КПСС (Саха, Якутия)	33	$\frac{0.05-2.6}{0.4}$	100	9	0	9
Трубка им. М.В. Ломоносова (Архангельская обл.)	16	$\frac{0.0-4.3}{1.2}$	63	19	0	19
Красновшерский район (Пермская обл.)	14	$\frac{0.2-4.3}{1.3}$	100	21	7	0

для этих кристаллов является отсутствие H4-систем в спектрах фотолюминесценции. Анализ спектров фотолюминесценции алмазов из россыпей Красновшерского района позволил выявить наличие следующих систем азотных дефектов — N3 (100%), H3 (21%), H4 (7%).

Анализ степени неоднородности алмазов месторождения Ичетью и других алмазоносных районов по концентрациям N3-дефектов и видовому составу центров свечения позволяет сделать несколько выводов.

Для алмазов со Среднего Тимана характерна большая вариация концентраций N3-дефектов. По этому признаку им близки алмазы Архангельской и Пермской областей. Распределение N3-дефектов в репрезентативной коллекции алмазов Ичетью демонстрирует отчетливый полимодальный характер. Кристаллы Якутии, напротив, имеют незначительный разброс по уровням концентрации

рования N3-дефектов и в целом относительно более низкое значение их среднего.

Картина встречаемости N3-системы в спектрах фотолюминесценции кристаллов алмазов таким же удивительным образом воспроизводит специализированность алмазов по средним содержаниям N3-дефектов, определенным по спектрам оптического поглощения, – там, где уровни концентраций N3-дефектов выше, соответственно и выше частота встречаемости N3-дефектов, а пониженным концентрациям N3-дефектов соответствуют пониженные частоты встречаемости N3-дефектов. Данный факт пока не нашел четкого объяснения, так как по экспериментальным результатам N3-система регистрируется лучше, если слабее N3-система.

По встречаемости H4- и S1-дефектов выборки алмазов разделяются следующим образом. В алмазах из заведомо кимберлитовых диатрем (Архангельской области и Республики Саха) встречаются S1-дефекты, которые не отмечены у алмазов со Среднего Тимана и из Пермской области. H4-система, напротив, ни разу не была обнаружена в спектрах фотолюминесценции алмазов из трубки им. М.В. Ломоносова и трубки им. XXIII Партсъезда КПСС, зато отмечалась в спектрах алмазов с Ичетью и из Красновишерского района.

Ранее нами неоднократно [2,3,5,6,8] сообщалось об эпигенетическом происхождении H4-дефектов и их связи с радиационным облучением кристаллов алмазов в россыпи Ичетью. Присутствие H4-системы в спектрах фотолюминесценции вышеупомянутых кристаллов может указывать на то, что россыпные алмазы по отношению к кимберлитовым претерпели более значительные гипергенные преобразования. Таким образом, H4-система может служить индикатором посткристаллизационных преобразований.

Необходимо отметить, что для выяснения надежности установленных закономерностей, безусловно, необходимо проведение исследований на более представительных выборках алмазных кристаллов. Как известно, алмазы из кимберлитовых тел в зависимости от глубины нахождения могут различаться по составу примесных азотных дефектов. В этой связи отсутствие H4-системы в спектрах фотолюминесценции изученных нами кимберлитовых алмазов может быть связано с самими выборками образцов. Если выборка алмазов представляет не все кимберлитовое тело, а лишь отдельный его объем, то разнообразие азотных дефектов в алмазах выборки и в алмазах кимберлитового тела в целом может различаться.

Автор выражает глубокую благодарность В.П. Лютоеву, Ю.В. Глухову за ценные советы и научные консультации, а также А.Б. Макееву за любезно предоставленный материал для исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант “Ведущие научные школы” 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука 1986.
2. Исаенко С.И. Статистическая связь спектроскопических характеристик алмазов Среднего Тимана с металлическими пленками на их поверхности: Тез. докл. 14-й Коми республиканской молодежной научной конференции. Т1. Сыктывкар, 2000. С. 127-128.
3. Исаенко С.И. Тенденции распределения азотных дефектов в алмазах месторождения Ичетью (Средний Тиман): Тез. докл. Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия". Санкт-Петербург, 17-21 сентября 2001 г. СПб, 2001. С. 142-142.
4. Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. и др. Превращения оптически активных центров в синтетических алмазах под действием температуры // ЖХФ, 1982. 56. №3. С. 524-531.
5. Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Исаенко С.И. Радиогенные H4-дефекты как признак эпигенного немантийного происхождения металлических пленок на поверхности алмазов Среднего Тимана // Алмазы и алмазность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 153-155.
6. Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Исаенко С.И. Эпигенные азотные дефекты и металлические пленки на поверхности алмазов Среднего Тимана // Докл. РАН, 2000. Т.375. №2. С. 229-232.
7. Природные алмазы России: Научно-справ. изд. / Под ред. В.Б. Кваскова М.: Полярон, 1997. 304 с.
8. Isaenko S.I., Glukhov Y.V., Lutoev V.P. Structural H4-defects with Indications of Radiation Genesis. Abstracts of "Mineralogy and Spectroscopy: 4th European Conference", Paris, France // Bull.Liaison S.F.M.C. 2001.-V.13. P. 81-82.

ФАЗОВАЯ ДИАГНОСТИКА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ В ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВЫХ СМЕСЯХ

В. И. Силаев, Ю. В. Глухов, Е. Н. Котова

Широкое распространение в природе карбонатов предопределяет их статус важнейшего источника генетической информации. Однако весьма часто реализации генетико-информационных возможностей, заложенных в карбонатах, существенно мешает присутствие этих минералов в смесях. Опыт показывает, что рутинные методы (оптические, химического окрашивания и др.) для фазово-раздельного исследования таких объектов малопригодны. Ниже рассматриваются результаты использования комплекса физических методов для минералогического изучения смешанных карбонатных пород.

Объекты исследований. Для исследования мы выбрали позднерифейские карбонатолиты Пайхойско-Уральского региона, обнажающиеся в трех районах эксгумации кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы: Амдерминском на Северо-Западном Пай-Хое (амдерминская свита), Марункеу-Харбейском на Полярном Урале (немурьюганская свита) и Кожымском на Приполярном Урале (мороинская свита). Исследуемые образования представляют собой единую серию трехкомпонентных терригенно-известково-доломитовых пород, характеризующихся весьма широкой вариацией пропорций между кальцитом, доломитом и терригенной примесью: от чистых карбонатолитов до мергелей, от мономинеральных кальцитовых до практически чисто доломитовых пород. Регионально разобщенные свиты исследуемых карбонатолитов тем не менее хорошо коррелируются между собой и сопоставляются с позднепротерозойскими карбонатными толщами миньярской и укской свит позднего рифея Южного Урала [7, 12].

Термогравиметрия является наиболее простым методом точной фазовой диагностики карбонатов. Это связано с существенными вариациями как температур диссоциации этих минералов, так и соответствующих эффектов потери

массы (испарение CO_2). Наши гравитермографические исследования были осуществлены на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM. В качестве эталона использовался синтетический аморфный глинозем.

На полученных кривых нагревания позднерифейских карбонатолитов зафиксированы один или два эндоэффекта с максимумами при 730-785 и 880-930°C. Как известно [13], первый из этих максимумов отвечает термической диссоциации доломита по схеме $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2 \rightarrow (\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow)$, а второй – диссоциации кальцита по схеме $\text{CaCO}_3 \rightarrow (\text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow)$. Принято также считать, что температура максимума более низкотемпературного “доломитового” эффекта практически не зависит от степени разбавления карбонатов термopассивными примесями (кварцем, глинистым веществом), а температура максимума более высокотемпературного “кальцитового” эффекта заметно понижается с возрастанием степени такого разбавления.

Результаты анализа показали, что в случае относительно чистых карбонатных пород значимой корреляции между температурами обоих эндоэффектов и содержанием терригенных примесей не отмечается (табл. 1). Однако такая корреляция возникает между температурой “кальцитового” эндоэффекта, с одной стороны, и содержаниями кальцита и доломита по отдельности – с другой. Последнее выражается в том, что с увеличением содержания кальцита в породах температура “кальцитового” эффекта растет ($r = 0.77$), а с возрастанием количества доломита она, напротив, падает ($r = -0.74$). Выявленные корреляции могут быть представлены в виде соответствующих уравнений регрессии (K – кальцит, D – доломит): $T (^{\circ}\text{C}) = 885 + [0.37 \cdot \% K]$; $T (^{\circ}\text{C}) = 918 + [0.33 \cdot \% D]$.

Изложенное выше позволяет сделать следующий вывод. В относительно чистых кальцит-доломитовых породах основным фактором, регулирующим температуру диссоциации карбонатов, является не содержание термopассивной примеси, а относительное количество доломита в смеси. Можно предположить также, что начавшаяся сразу же после распада доломита диссоциация MgCO_3 вовлекает в диссоциацию и CaCO_3 , который в отсутствии доломита был бы устойчив до температуры не менее 900°C. Более раннее начало диссоциации кальцита и приводит в рассматриваемом нами случае к снижению температуры “кальцитового” эффекта. С другой стороны, примесь к доломиту какого-то количества кальцита несколько увеличивает продолжительность термодиссоциации карбонатов, что сказывается на сдвиге максимума “кальцитового” эффекта диссоциации таких смесей в область более высоких температур по сравнению с чистым доломитом. С достижением содержания термopассивной терригенной примеси в породах примерно 25 мас.% она становится более важным фактором, регулирующим температуру диссоциации карбонатов. С повышением количества этой примеси “кальцитовый” пик на кривой нагревания начинает довольно быстро смещаться в область более низких температур вплоть до наложения на “доломитовый” пик. В результате этого двухпиковая кривая ДТА вы-

Таблица 1

Результаты термогравиметрии карбонатолитов
Пайхойско-Тимано-Уральского региона

Состав пород, %			Положение максимума термoeffекта, °C		Конечная потеря массы, %
Кальцит	Доломит	ТП*	Доломитовый	Кальцитовый	
1.67	96.37	1.96	760	890	46.87
1.97	96.28	1.75	755	880	43.15
2.16	96.15	1.69	770	895	46.37
1.37	96.12	2.51	770	890	46.95
1.96	95.96	2.08	780	895	47.20
1.36	95.84	2.80	765	880	46.25
2.43	94.73	2.84	770	890	45.37
2.90	93.81	3.29	740	885	46.50
2.31	93.78	3.91	755	880	46.25
7.06	91.57	1.37	770	885	47.37
2.22	90.37	7.41	770	880	44.62
10.77	76.39	12.84	775	885	40.50
24.15	72.44	3.41	785	910	45.62
21.51	69.23	9.26	765	890	43.45
32.03	64.45	3.52	780	905	45.87
39.73	56.46	3.81	780	910	46.25
43.53	52.57	3.90	775	900	44.12
0.57	41.80	52.63	770	870	19.13
56.44	39.29	4.27	750	910	43.95
71.25	25.92	2.83	730	905	47.95
84.68	3.36	11.96	775	910	38.80
95.40	0	4.60	Не обн.	930	43.60
93.59	0	6.41	—	920	43.00
91.29	0	8.71	—	925	42.65
90.54	0	9.46	—	920	41.20
89.84	0	10.16	—	910	38.75
88.37	0	11.63	—	900	37.70

* Терригенная примесь

рождается в однопиковую, что свидетельствует о практически совместной диссоциации карбонатных молекул $MgCO_3$ и $CaCO_3$.

Рентгеновская дифрактометрия в настоящее время является не только важнейшим методом фазовой идентификации карбонатов [2], но и средством решения гораздо более сложных кристаллохимических задач [4, 5, 9]. Как известно, фазовая диагностика карбонатных минералов этим методом осуществляется на основании серии характеристических отражений от плоских сеток (104), (006), (110), (113). Для рассматриваемых нами карбонатов соответствующие межплоскостные расстояния могут быть определены следующим образом (первая циф-

ра отвечает кальциту, вторая – доломиту): (104) – 3.035 и 2.885; (006) – 2.845 и 2.67; (110) – 2.495 и 2.405; (113) – 2.285 и 2.192 Å.

Рентгеноструктурные исследования нами проводились на автоматическом дифрактометре ДРОН-2 (Cu катод, α -излучение, скорость – 2 град/сек, $V = 30$ kV, $I = 20$ mA). На полученных рентгенограммах кальцит-доломитовых смесей оказались хорошо разрешенными полные серии собственных линий кальцита и доломита. Кроме того, обнаружилась сильная зависимость отношений интенсивностей тождественных отражений от пропорции между содержаниями соответствующих минералов (табл. 2). Согласно расчетам между величинами отношений интенсивностей дифракционных пиков и содержанием карбонатов в кальцит-доломитовых смесях существует аналитическая зависимость ($r = 0.94-0.99$). Это открывает возможность достаточно точного определения кальцит-доломитового соотношения (К/Д) в осадочных породах на основе, например, следующего уравнения линейной регрессии: $K/D = 1.28 \cdot I_{104}^K / I_{104}^D$.

Таблица 2

Оценка кальцит-доломитовой пропорции
в карбонатолитах Пайхойско-Тимано-Уральского
региона по соотношению интенсивностей важнейших
рентгенодифракционных пиков

I_K/I_D				Содержание минералов, %		Пропорция К/Д
Индексы плоских сеток				Кальцит	Доломит	
104	006	110	113			
0.85	0.50	1.19	0.71	32.03	64.45	0.5
0.36	–	0.66	0.17	24.15	72.44	0.33
0.02	–	–	–	1.96	95.96	0.02
–	–	–	–	1.37	96.12	0.01
–	–	–	–	1.97	96.28	0.02
0.03	–	–	–	1.67	96.37	0.02
0.02	–	–	–	2.43	94.73	0.03
0.14	–	–	0.80	10.77	76.39	0.14
–	–	–	–	8.21	89.56	0.09
2.02	1.20	4.40	2.55	71.25	25.92	2.75
1.08	0.69	2.50	1.22	56.44	39.29	1.44

Инфракрасная спектроскопия является весьма эффективным методом анализа фазового состава карбонатов. Это связано с тем, что в спектрах ИК-поглощения карбонатов в области $700-900\text{ см}^{-1}$ имеются две узкие полосы, положение которых достаточно строго определяется массой и ионным радиусом октаэдрических катионов [1, 14, 15]. В частности, для кальцита и доломита частоты

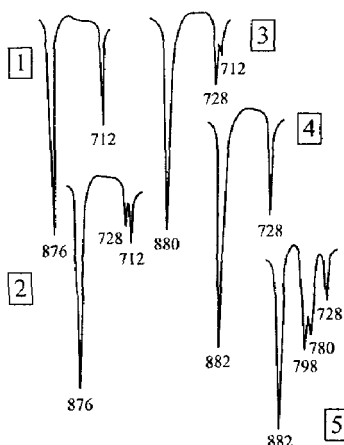


Рис. 1. Характерные спектры ИК-поглощения карбонатолитов Пайхойско-Уральского региона: 1 – известняка, 2 – известняка доломитового, 3 – доломита известкового, 4 – доломита, 5 – мергеля доломитового.

рассматриваемых полос различаются следующим образом (первая цифра – кальцит, вторая – доломит, см⁻¹): $\nu_4 = 712$ и 728 ; $\nu_2 = 876$ и 882 [8, 10].

ИК-спектры исследуемых нами карбонатов и карбонатных смесей были получены на спектрографе SPECORD M80. При этом использовались порошки, определение частот поглощения производилось в автоматическом режиме.

Полученные данные показали, что в ИК-спектрах кальцит-доломитовых смесей при резком различии содержаний этих минералов разрешаются только полосы преобладающего карбоната – кальцита или доломита (рис. 1, табл. 3). Однако в случае смесей с более

Таблица 3

Полосы ИК-поглощения в спектрах карбонатов из карбонатолитов Пайхойско-Тимано-Уральского региона

Полосы		Содержание компонентов, мас. %			Пропорция К/Д
ν_4	ν_2	Кальцит	Доломит	ТП	
Амдерминская свита					
712	876	91.29	0	8.71	0
712	876	94.42	0	5.58	0
Немурьюганская свита					
712 (728)	876	71.25	25.92	2.83	2.75
728	882	0	91.86	8.14	0
728	882	10.77	76.39	12.84	0.14
728	882	4.21	91.57	2.24	0.05
712	876	84.68	3.36	11.96	25.20
728	882	8.21	91.57	1.64	0.09
728 (712)	880	39.29	56.44	2.83	0.70
728	882	6.29	41.80	52.76	0.15
Мороинская свита					
728 (714)	880	32.03	64.45	3.52	0.50
728	882	1.97	96.28	1.75	0.02
728	882	2.43	94.73	2.84	0.03
728 (714)	882	24.15	72.44	3.41	0.33
728	882	1.67	96.37	1.96	0.02
728	882	1.96	95.96	2.08	0.02
728	882	1.37	96.12	2.51	0.01
728	882	1.96	95.96	2.08	0.02

или менее сопоставимыми количествами кальция и доломита в ИК-спектрах в области асимметричных деформационных колебаний (ν_4) наряду с полосой основного появляется сателлитная полоса примесного карбоната (рис. 1 - 3). Кроме того, в ИК-спектрах мергелей к полосам карбонатов добавляется характерный дублет в области 780-800 см^{-1} , очевидно обусловленный значительной примесью кварца (рис. 1, спектр 5). Судя по степени разрешения этого дублета, кварц в этих породах характеризуется довольно совершенной кристаллическостью.

В целом результаты исследований приводят к следующему выводу. Метод ИК-спектроскопии дает возможность достаточно точной фазовой диагностики отдельных карбонатов в смесях, но не позволяет, подобно рентгенодифракционному методу, количественно оценить их относительные содержания.

Электронный парамагнитный резонанс. Важную информацию о кристаллохимии карбонатов дает использование ЭПР-спектроскопического метода. Это связано с практически постоянным вхождением в карбонаты структурной примеси марганца, широко варьирующей на фоне широких и генетически обусловленных колебаний валового содержания этого элемента в карбонатных породах. Как известно, при низких концентрациях изоморфного марганца карбонаты характеризуются спектром изолированных ионов Mn^{2+} с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Неэквивалентность позиций ионов Mn^{2+} в решетке доломита (замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) отражается в появлении в спектрах ЭПР двух нетождественных систем линий. С увеличением содержания структурного марганца в карбонатах в спектрах ЭПР происходит постепенное уширение этих линий (рис. 2). Это обусловлено появлением в соответствующих минералах кластерообразных сгущений ионов Mn^{2+} , способствующих обменным процессам. Опыт показывает [3, 6], что в качестве ин-

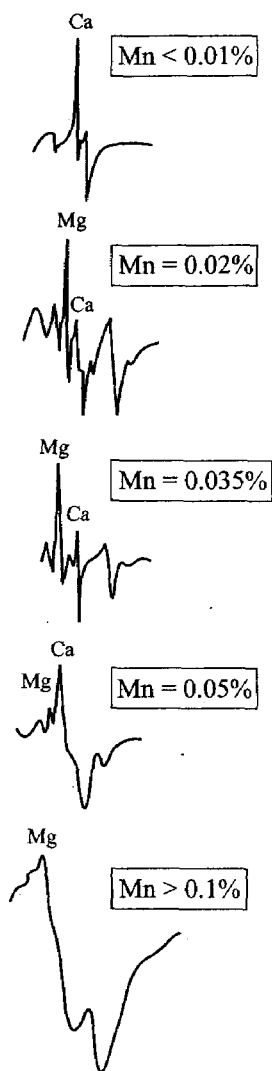


Рис. 2. Корреляция характера спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в карбонатах с валовой концентрацией марганца в карбонатолитах Пайхойско-Уральского региона.

дикативных параметров ЭПР-спектров можно использовать интенсивность и ширину линий, отвечающих резонансному поглощению на ионах Mn^{2+} в кальцевой ("Ca") и магниевой ("Mg") структурных позициях.

Спектры ЭПР были получены нами на спектрометре X-диапазона SE/X 2547 при комнатной температуре. В качестве препаратов использовались порошки. Полученные данные (табл. 4) приводят к следующим выводам.

Карбонаты исследуемых пород характеризуются низкой и умеренной концентрациями структурного марганца. По этому признаку карбонатолиты Пайхойско-Уральского региона вполне сопоставимы с позднепротерозойскими карбонатными породами Южного Урала [11]. Визуально обнаруживаемое уширение линий Mn^{2+} в спектрах ЭПР исследуемых пород фиксируется уже при достижении валовой концентрации марганца в 100-150 г/т. Постепенное вырождение спектров наблюдается до концентрации в 0.15-0.2 мас.% Mn. Достижение такой концентрации делает параметральную оценку отдельных линий в спектре ЭПР малонадежной (рис. 2).

Таблица 4

Параметры спектров ЭПР изоморфных ионов Mn^{2+} в карбонатах из карбонатолитов Пайхойско-Тимано-Уральского региона, усл.ед.

$Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$			$Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$			Mn , г/т	ТП	Кальцит	Доломит
A_1	dH_1	I_1	A_2	dH_2	I_2		мас. %		
Амдерминская свита									
0.06	0.234	0.0033	н.о.	н.о.	н.о.	52	0	60-100	0-40
0.09	0.267	0.0064	н.о.	н.о.	н.о.	330	0		
0.005	0.221	0.0024	н.о.	н.о.	н.о.	70	0		
0.23	0.315	0.0228	н.о.	н.о.	н.о.	300	0		
0.16	0.245	0.0096	н.о.	н.о.	н.о.	230	0		
Немурьюганская свита									
0.29	0.419	0.0509	н.о.	н.о.	н.о.	90	11.96	84.68	3.36
0.11	0.395	0.0172	0.03	0.18	0.0010	200	2.23	7.06	91.57
0.02	0.245	0.0012	0.02	0.199	0.0008	250	4.27	71.25	25.92
0.04	0.314	0.0039	0.08	0.25	0.0050	500	2.83	56.44	39.29
Мороинская свита									
0.04	0.358	0.0051	0.04	0.199	0.0016	н.о.	3.41	24.15	72.44
0.03	0.275	0.0023	0.33	0.19	0.0119	1000	3.52	32.03	64.45
0.18	0.36	0.0233	0.13	0.201	0.0053	360	2.51	1.37	96.12
0.19	0.335	0.0213	0.15	0.189	0.0054	190	2.08	1.96	95.96
0.20	0.306	0.0187	0.06	0.17	0.0017	140	1.75	1.97	96.28
0.24	0.46	0.0508	0.04	0.215	0.0018	600	1.96	1.67	96.37
0.21	0.35	0.0257	0.05	0.173	0.0015	н.о.	2.84	2.43	94.73

Примечание. A, dH, I – соответственно интенсивность, ширина и интегральная интенсивность линий.

Четких связей между интегральными интенсивностями ЭПР-линий Mn^{2+} и валовыми содержаниями марганца в породах не установлено. Не выявляется также корреляция между относительным содержанием кальцита и доломита, с одной стороны, и интенсивностями линий ионов Mn^{2+} , находящихся соответственно в кальциевых и магниевых позициях, — с другой. Очевидно, что такая несогласованность обусловлена аддитивным влиянием на изучаемые спектры ЭПР как концентрации структурного марганца в карбонатах, так и количественных соотношений между кальцитом и доломитом — в нашем случае факторов взаимно независимых.

Рентгенолюминесценция. Важным подтверждением не только вхождения марганца в структуру карбонатов исследуемых пород, но и его неравномерного распределения между кальциевыми и магниевыми позициями служит рентгеностимулированное свечение этих минералов в оранжево-красной области. Наши исследования были проведены методом порошка на оригинальном приборе, включающем рентгеновский аппарат УРС-1.0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод,

Таблица 5

Параметры рентгенолюминесценции
на основных центрах в карбонатах из карбонатолитов
Пайхойско-Тимано-Уральского региона

№ п/п	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Полуширина Δ , нм	I Mn^{2+} интегр., отн. ед.	$[CO_3]^{3-}$	Порода
Амдерминская свита					
1	623	76	180	—	Известняк
2	624	79	430	—	—
3	625	78	460	—	—
4	623	74	710	—	—
5	624	73	290	—	—
Немурьюганская свита					
6	633	81	5700	—	Известняк доломитовый
7	631	83	2800	—	То же
8	634	83	3100	—	—
9	632	81	1400	—	—
10	631	79	790	—	—
11	645	94	780	—	Доломит известковый
12	662	89	3100	+	Доломит
Морюинская свита					
13	663	82	3800	+	Доломит
14	662	82	5000	+	—
15	664	86	2400	+	—
16	665	86	1600	+	—
17	665	86	2800	+	—

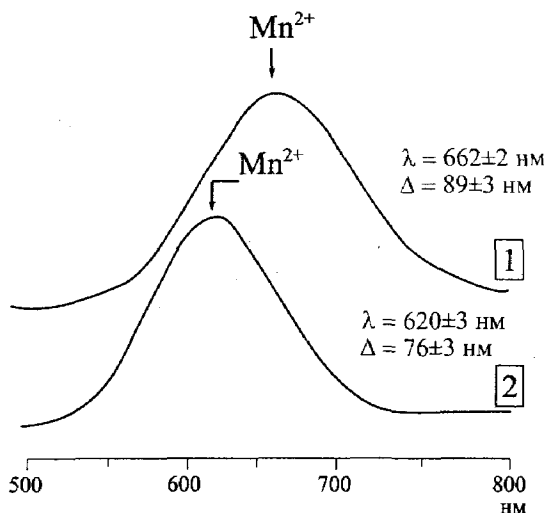


Рис. 3. Положение полос рентгенолюминесценции на ионах Mn^{2+} в РЛ-спектрах доломита (1) и кальцита (2). Пояснения в тексте.

$V = 50 \text{ kV}$, $I = \text{mA}$), ФЭУ-106 и монохроматор ААС-1 (Carl Zeiss, Jena). Полученные спектры корректировались на фоточувствительность ФЭУ.

В РЛ-спектрах исследованных нами карбонатолитов наблюдается, как правило, одна довольно широкая полоса, положение максимума которой после корректировки приходится на интервал 620–665 нм (табл. 5). Анализ показал, что в спектрах чистых доломитовых пород максимум полосы РЛ имеет отметку $662 \pm 2 \text{ нм}$, а в спектрах чистых кальцитовых – $620 \pm 3 \text{ нм}$ (рис. 3). Спектры РЛ доломитовых известняков и известковых доломитов характеризуются промежуточным положением максимума полосы.

Очевидно, что выявленная картина обусловлена различием структурного положения ионов марганца в структурах доломита и кальцита. Понятно также, что в условиях нашего эксперимента спектр РЛ носит аддитивный характер, суммарно отражая излучение на центрах Mn^{2+} в “кальциевой” и “магниевой” позициях. При переходе от доломитов к доломит-кальцитовым породам повышается вклад излучения на ионах Mn^{2+} в кальциевых позициях, что и приводит к постепенному смещению полосы РЛ в коротковолновую область вплоть до положения полосы в чисто “кальцитовом” типе РЛ-спектра.

Обнаруженная нетождественность РЛ на ионах Mn^{2+} , находящихся в разных структурных позициях, в принципе открывает еще один путь в изучении карбонатных смесей. Для этого необходимо регистрировать спектры рентгеностимулированного излучения в условиях глубокого охлаждения образцов.

Корреляция между валовым содержанием марганца в породах и интегральной интенсивностью РЛ на Mn^{2+} выявлена нами только в отношении известняков амдерминской свиты. Для известково-доломитовых и доломитовых пород явной связи между этими параметрами не установлено.

Следует также отметить, что кроме описанной выше полосы РЛ на ионах Mn^{2+} в спектрах некоторых изученных доломитов зафиксированы слабые полосы, которые обычно приписываются излучению на центрах $[CO_3]^-$ – собственных дефектах структуры карбонатов (табл. 5, № 12 - 15). Наконец, в спектре РЛ одной из проб доломита из мороинской свиты (табл. 5, № 13) выявилась малоинтенсивная полоса с максимумом при 290 нм и полушириной в 60 нм. Обычно подобное излучение наблюдается при исследованиях флюорита. Отсюда можно предположить, что появление в РЛ-спектре доломита полосы ультрафиолетового свечения свидетельствует о присутствии в нем примеси этого минерала.

Авторы благодарят А.В. Ильина за сотрудничество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А.И., Поваренных А.С. Инфракрасные спектры поглощения важнейших минералов из классов карбонатов и нитратов // Минералогический сборник Львов. ун-та, 1968. № 22. Вып.1. С.11-21.
2. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 141 с.
3. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 223 с.
4. Демчук И.Г. Количественное определение изоморфного железа в анкеритах и железистых доломитах методом рентгеноструктурного анализа // ДАН СССР, 1985. Т.283. № 4. С.981-984.
5. Демчук И.Г. Рентгенографическое исследование изоморфизма в доломитах // Известия РАН. Сер. геол., 1992. № 10. С.153-158.
6. Крутиков В.Ф., Щербаков В.Д. Диагностика кальцита, магнезита и доломита в карбонатсодержащих породах методом ЭПР и фотолуминесценции. Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1995. 8 с.
7. Маслов А.В. Карбонатные последовательности типа рифея // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Пермь: ПГУ, 2001. С.8-12.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 132 с.
9. Об образовании анкеритов в карбонатных породах авзянской свиты рифея Башкирского мегаантиклинория (Туканский район) / И.Г.Демчук, М.Т.Крупенин, В.Н.Сазонов, Р.Эльмис // Ежегодник-2000. Екатеринбург, 2001. С.114-116.
10. Орлов В.Ю., Успенская М.Е., Гусева Е.В. Применение метода комбинационного рассеяния света в минералогии. М.: Изд-во МГУ, 1985. 113 с.

11. Спектроскопические свойства как показатель постседиментационной сохранности карбонатов / С.Л.Вотяков, И.М.Горохов, Д.Р.Борисов и др. // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: КГУ, 1997. С.92-101.

12. Унифицированная схема верхнепротерозойских отложений Урала (верхний рифей). М., 1990.

13. Цветкова А.И., Вальяшихина Е.Н., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 168 с.

14. Adler H.H., Kerr P.E. Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates// Amer. Miner., 1963. V.48. № 1-2.

15. Sterzel W., Schnee W.D. Die intermolekulare Wechselwirkung der nicht ebenen Deformationsschwingung in Carbonaten // Z. anorgan. und allgem. Chem., 1972. B.392. № 2. S.173.

КАЛЬЦИТОВЫЕ ООЛИТЫ ФЛЮОРИТОВОГО РУДНИКА ПАЛАТ, БОЛГАРИЯ

Н. П. Юшкин

Введение

Весной 1983 г. на почве одной из горных выработок флюоритового рудника Славянка (Палат)* на юго-востоке Болгарии мы наблюдали формирование карбонатных оолитов (пизолитов) в условиях интенсивного капежа высокоминерализованных подземных вод.

Находка оолитов представляет серьезный минералогический интерес по крайней мере по двум обстоятельствам. Во-первых, пещерные и рудничные оолиты (известные также под названием "пещерный жемчуг") - образования довольно редкие [1, 7, 11, 14] и их генезис не совсем ясен, а наблюдения над их кристаллизацией в известных и контролируемых условиях горных выработок могут дать важную информацию о механизме оолитообразования. Во-вторых, флюоритовое месторождение Палат рядом исследователей рассматривается как месторождение молодое, даже современное [9, 10], следовательно карбонатное оолитообразование является одним из компонентов заключительной стадии процесса формирования флюоритового парагенезиса, и познание генезиса оолитов - это познание одного из аспектов генезиса месторождения. Нами поэтому была собрана и изучена представительная коллекция рудничных оолитов Палата, интерес к которым стимулировался еще и тем, что подобные образования были объектом наших исследований и ранее [11, 13, 14].

Геология и строение рудных тел флюоритового месторождения Палат

Охарактеризуем весьма кратко геологическую ситуацию участка оолитообразования [5, 6, 9, 10].

Месторождение Палат представляет собой контролируемое тектоническим разломом довольно протяженное и выдержанное жильное тело с несколькими

* В настоящее время рудник законсервирован.

апофизами, простирающееся по азимуту 100-200° и погружающееся на северо-восток под углом 50-60°, с глубиной падение становится более крутым (от 65-80° до вертикального). Протяженность жилы по простиранию более 4 км, по вертикали она вскрыта горными выработками на 0.5 км.

Вмещающими жильное тело породами являются двуслюдяные, мусковитовые и биотит-амфиболовые гнейсы докембрийского метаморфического комплекса Родопского массива (вероятно, архейские), которые местами сверху несогласно перекрываются глинисто-песчаными отложениями плиоценового возраста. Флюоритовое жильное тело в верхней своей части переходит из архейских гнейсов в плиоценовые песчаники без изменения морфологических особенностей и элементов залегания, что свидетельствует о довольно молодом возрасте как оруденения, так и контролирующих его тектонических трещин. Возраст оруденения определяется от плиоценового до современного, причем рядом геологов его формирование связывается с развитием палеогидротермальной системы плиоценового массива Кожук.

Мощность жильного тела варьирует от 0.05-0.1 м в пережимах до 2-3 м и даже 5-10 м в раздувах; ритмичное чередование раздувов и пережимов придает ему своеобразную четковидную форму. По особенностям внутреннего строения это типичное тело выполнения. Контактные изменения проявляются в виде каолинитизации и окварцевания. Минеральное выполнение внутрижильного пространства симметрично-зональное, отражающее трехстадийное (или трехимпульсное по Б.Зидаровой и Н.Зидарову) формирование минерализации. Каждая стадия характеризуется одной и той же последовательностью кристаллизации трех главных минералов: кварц → флюорит → кальцит с резким преобладанием флюорита. Флюорит первой стадии зеленый, второй – темно-фиолетовый, третьей – светло-фиолетовый радиально-лучистый или бесцветный; кварц гребенчатый, сахаровидный, опаловидный, халцедоновидный. Кроме этих трех основных минералов встречаются барит, пирит, монтмориллонит. Мощность жильного выполнения в лежащем боку существенно больше, чем в висячем, что объясняется влиянием гравитации на процессы кристаллизации.

В раздувах жильного тела довольно часто встречаются остаточные щелевидные пустоты шириной до 0.5 м и протяженностью до 15-20 м по простиранию и восстанию. Стенки их образованы индивидами минералов последних генераций. Как правило, это сферолитовые почки радиально-лучистого светло-фиолетового флюорита, снежно-белый кальцит. Нередко поверхность агрегатов, сформированных минералами последней генерации, покрыта тонкими корочками или пленками скрытокристаллического монтмориллонита. В нижних частях ряда полостей были обнаружены студнеподобные белые коллоидные массы, оказавшиеся водным гелем монтмориллонита с большим количеством (иногда до 80%) кристаллитов флюорита, распределенных в массе геля [2, 9, 10]. Такие скопления геля изучались нами в 1983 г. в галерее “Восток” на горизонте 80 м, в 25 м от развилки [15].

Именно в этом месте, где край полости выходит в штрек, из нее происходит довольно интенсивное истечение высокоминерализованных вод в виде капеза с кровли и потоков по стенкам выработки. Почва выработки под капезом покрыта новообразованной карбонатной коркой, стекая с которой высокоминерализованная вода собирается в ручеек, включающийся затем в общую дренажную систему.

Карбонатная корка и по внешнему виду, и по особенностям строения не отличается от обычных пещерных почвенных кор. Она имеет неровную поверхность с натеками, заберегами, ванночками, небольшими ямками. Местами на ней встречаются скопления оолитов или одиночные оолиты. Часто оолиты цементируются друг с другом, формируя своеобразный оолитовый конгломерат (рис.1). Цвет оолитов кремово-желтый, кремово-белый иногда с грязновато-серым оттенком.

Оолиты имеют почти правильную шарообразную или близкую к ней форму (рис.2). Размер их колеблется от 3 до 31 мм, составляя в среднем 10 мм, удлинение (отношение длины к средней ширине) 1.14, уплощение 1.06. В целом соотношение размеров оолитов можно описать формулой

$$y = 1.41x - 2.01; R = 0.945,$$

где y - длина, x - средняя ширина, R - коэффициент корреляции, но реальная зависимость y от x несколько сложнее. На графике (рис. 3), где представлена вся совокупность соотношений размеров оолитов, видно, что до размера примерно 8-10 мм оолиты идеально шарообразные, с увеличением размера их форма все более и более отличается от сферической, удлинение увеличивается.

Для сравнения на том же рис.3 приведены данные о размерах исследованных нами ранее оолитов из рудника Шорсу (Узбекистан), соотношение длины и

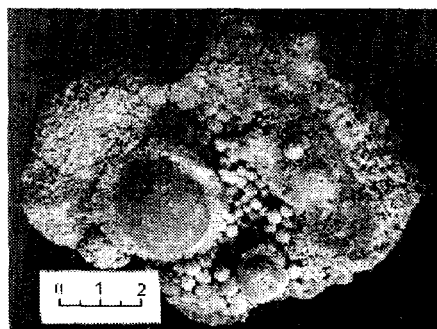


Рис. 1. Участок почвенной карбонатной корки с оолитами. Палат.

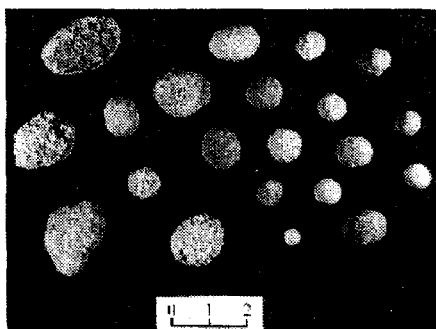


Рис. 2. Оолиты. Палат.

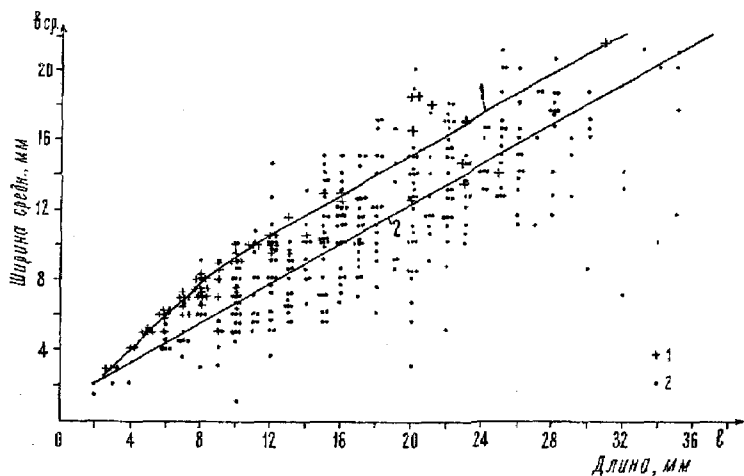


Рис. 3. Размеры и соотношение длины и ширины оолитов из рудников Палата (1) и Шорсу (2).

ширины которых описывается уравнением регрессии

$$y = 1.36x + 3.15; R = 0.945.$$

Как видно из этих данных, форма шорсуйских оолитов существенно более удлинённая, чем палатских. Они отличаются и заметно большим размером (от 2 до 68 мм, средний 19 мм).

По характеру внешней поверхности можно выделить два крайних типа оолитов (рис.4). Первый тип – оолиты с гладкой мелкобугристой поверхностью, каждый бугорок представляет собой выход на поверхность сферолитоподобного агрегата игольчатых кристаллов, преобладающий размер бугорков 0.5-1 мм.

Второй тип – оолиты с друзовой поверхностью, верхний слой является друзой неплотно прилегающих друг к другу скелетных кристаллов. Между этими крайними типами существуют промежуточные формы с различной степенью сплошности скелетных индивидов в друзе (рис.5).

Среди крупных оолитов встречаются сложные образования, основу которых составляет

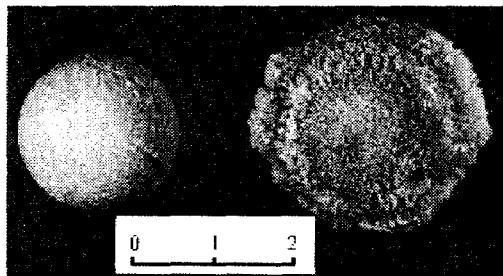


Рис. 4. Оолиты с гладкой (слева) и с друзовой (справа) поверхностью. Палат.

шарообразный оолит. На него по экваториальному поясу нарастает друзовый венчик скелетных дендритовидных кристаллов (рис.4), нередко многоярусный. Наличие друзового венчика свидетельствует о прекращении вращения оолита в процессе его формирования и цементации в почвенную карбонатную корку. Друзовые венчики на стабилизированных оолитах являются аналогами так называемых заберегов коровых ванночек. Встречаются также *аггломератные* оолиты, у которых нижняя поверхность гладкая, верхняя - друзовая. Это тоже стабилизированные, прекратившие вращение индивиды.

Минеральный состав оолитов кальцитовый. В незначительных количествах (не более 1%) присутствуют кварц, гипс, монтмориillonит. Это подтверждается и данными химического анализа, приведенными в табл.1.

Таблица 1

Химический состав оолитов*

Компоненты	Оолит из рудника Палат	Оолит из рудника Шорсу [14]	
		светлый концент	темный концент
CaO	50.78	50.43	54.36
MgO	0.87	0.98	0.19
CO ₂	41.23	41.53	43.72
SO ₃	Не опр.	Не опр.	0.42
Al ₂ O ₃	0.26	0.52	0.01
Fe ₂ O ₃	0.12	0.22	0.33
K ₂ O+Na ₂ O	0.60	0.72	0.051
S элем.	2.31	1.91	Не опр.
SiO ₂	Не опр.	Не опр.	0.53
F ⁻	Не опр.	Не опр.	0.041

*Аналитик В.В.Маркова, Институт геологии Коми ЦН УрО РАН

Внутреннее строение оолитов

Оолиты состоят из ядра и концентрически-слоистой оболочки (рис.5). Ядрами могут быть изометричные угловатые, нередко неправильной формы обломки вмещающих гнейсов, обломки поликристаллической брекчиевой почвенной карбонатной корки, зернистые агрегаты кальцита, обломки кальцитовых и флюоритовых кристаллов. Иногда роль ядра играют агрегаты сцементированных пелитоморфным карбонатом очень мелких оолитов.

В разрезе карбонатной оболочки оолитов четко выражена концентрическая макро- и микрослоистость.

Макрослоистость представлена чередованием крипто- и явнокристаллических слоев. Криптокристаллические слои имеют кремовую окраску, состоят из пелитоморфного или мелкокристаллического кальцита. Мелкие кристалли-

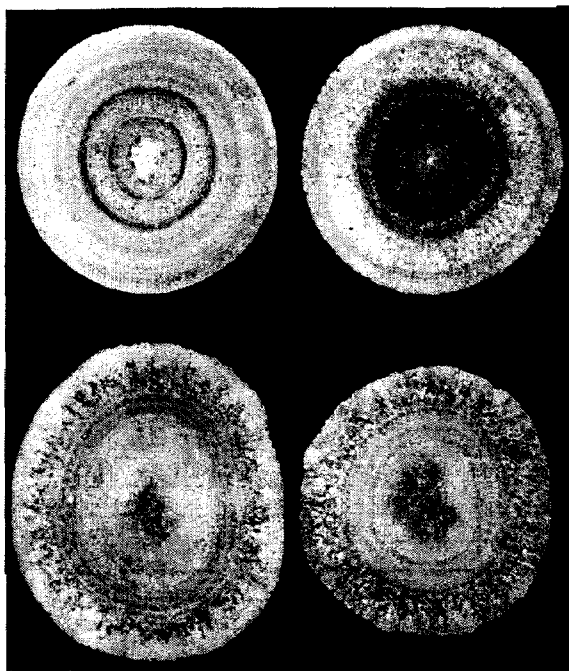


Рис. 5. Внутреннее строение оолитов. Палат.

ки кальцита, изометричные или несколько удлиненные, брусковидные, часто ориентированы по слоистости. Такое чередование слоев пелитоморфного, обычно загрязненного глинистоподобным непрозрачным материалом, и мелкокристаллического кальцита формирует тонкую микрозональность криптокристаллических слоев. В каждом слое насчитывается по несколько десятков пар микрослоев.

Явнокристаллические слои сложены довольно крупными кристаллическими индивидами кальцита, имеют белую или серовато-белую окраску, местами бесцветны, полупрозрачны.

Микрослоистость выражается зональностью индивидов, перпендикулярной их удлинению и параллельной микрослоистости; таким образом один и тот же индивид может проходить через множество слоев оолита. В строении оолитов обычно участвуют от 2 до 6 пар крипто- и явнокристаллических слоев, причем резко преобладают оолиты с 4-4.5 парами слоев. Вероятно, каждая пара отражает годовой период в формировании оолита. Это было установлено нами прямыми наблюдениями за оолитообразованием в руднике Шорсу, где за пять лет сформировались десятиконцентричные оолиты. Следовательно, возраст наиболее старых палатских оолитов на момент их сбора (1983г.) достигал 6 лет, основная же их масса сформировалась за 4.0-4.5 года. Известны оолиты возрастом 35-42 года. Это образования диаметром до 1.5 см из рудников штата Айдахо, США [16].

Оолиты первого типа (с гладкой поверхностью) и второго типа (с друзовой поверхностью) имеют в общем близкое внутреннее строение, но последние более крупнокристаллические, пелитоморфный материал в них имеет подчиненное значение, развитие отдельных игольчато-скелетных индивидов (ветвей дендри-

тов) прослеживается чуть ли не от ядра до поверхности (рис.6).

По данным сканирующей электронной микроскопии индивиды и субиндивиды кальцита имеют изометричный или несколько удлиненный облик и скаленоэдрический габитус. Грани неизменных кристаллов плоские (рис.7, а-в), иногда тонко скульптурированы, покрыты треугольными вициналями роста. На поверхностях срастания индивидов наблюдается грубая индукционная штриховка (рис. 7, г).

Однако неизменные кристаллы относительно редки, большинство их подверглось растворению. Ребра и вершины кристаллов сглажены, грани закручены (рис.8, а). На месте вершин пинакоида образуются конические углубления часто с холмиками внутри, форма которых зависит от симметрии при тупленной вершины (рис.8, б-в). Вероятно, такая морфологическая картина обусловлена более быстрым растворением кристалла по отдельным зонам роста. На поверхностях закругленных граней и по краям конусов травления наблюдается своеобразная занозистость, представленная многочисленными остроскаленоэдрическими грубо оформленными кристаллическими субиндивидами, ориентированными

параллельно друг другу и растворяющемуся материнскому кристаллу (рис.8, г, д). Ямками травления отчетливо декорируются дислокации и полосы механического скольжения (рис.8, е). Особенно интенсивно растворение кристаллов кальцита развивается на поверхностях оолитов, во внутренних зонах оно несколько слабее, хотя фиксируется по ядерной области. Отдельные кристаллы

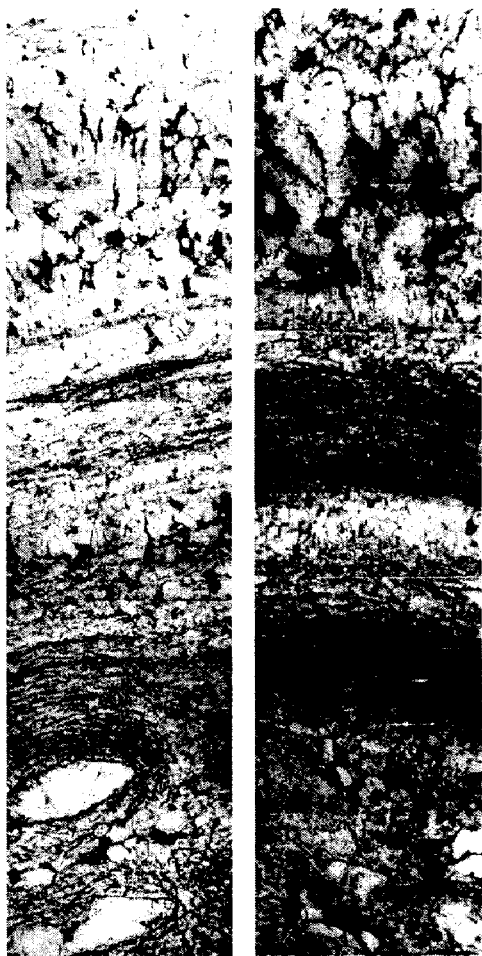


Рис. 6. Внутреннее строение друзовых (дендритных) оолитов. Проходящий свет $\times 30$.

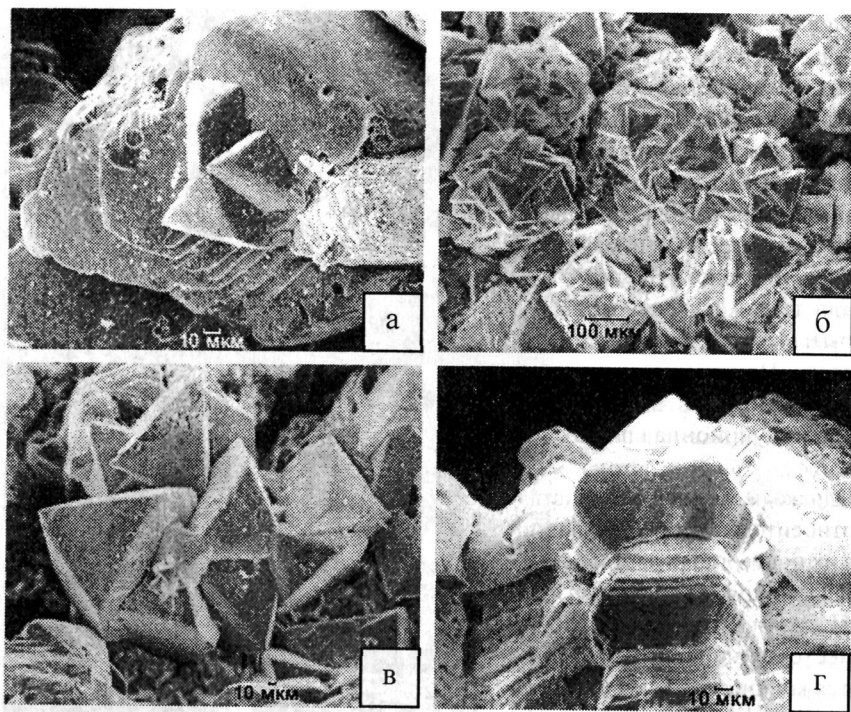


Рис. 7. Кристаллы кальцита из оолитов (а-в) и индукционная поверхность срастания (г).

кальцита срастаются друг с другом в субпараллельном положении, формируя ветви дендритов, разрастающихся из внутренних частей оолита к его поверхности и пересекающих, как уже отмечалось выше, некоторые концентрические слои (рис.9).

На поверхности кристаллов, а также в интерстициях между ними постоянно встречаются жгутообразные волокна монтмориллонита. Волокна нередко свиваются друг с другом в бечевообразные агрегаты (рис.10).

Таким образом, оолиты рудника Палат отличаются от оолитов большинства других мест образования высокой кристалличностью, друзово-дендритным строением кристаллических агрегатов, идиоморфизмом индивидов и наличием признаков их растворения.

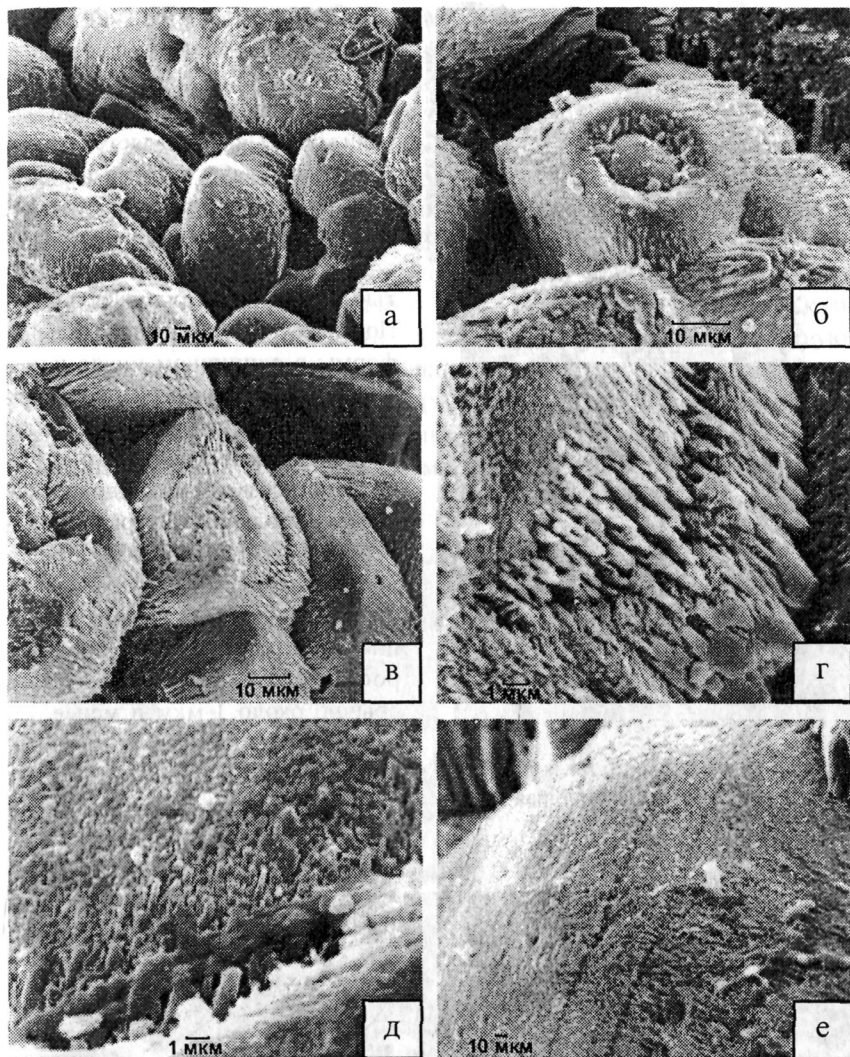


Рис. 8. Формы растворения кристаллов из оолитов (сканирующая электронная микроскопия):

а - округлые кристаллы; б, в - конусовидные фигуры на вершине; г-д - субиндивиды раствора на поверхности граней; е - декорация плоскостей скольжения ямками травления.

Пористость и плотность оолитов

Необычной особенностью оолитов из Палата является их высокая пористость, которая обусловлена не только большим объемом незаполненного межзернового пространства, но и высокой пористостью самих кристаллов кальцита. Поры округлой, реже неправильной формы в единичном числе или в виде множественных скоплений наблюдаются на гранях и в изломах кальцитовых индивидов (рис. 11), часто встречаются цилиндрические каналы, уходящие внутрь кристаллов. Поры, очевидно, являются полостями газовых и жидких включений, а каналы - следами перемещения газовых пузырьков в процессе роста кристаллов. Диаметр пор обычно около 1 мкм и менее, но встречаются и более крупные поры. Последующим растворением объем пор может увеличиваться во много раз, даже на порядок.

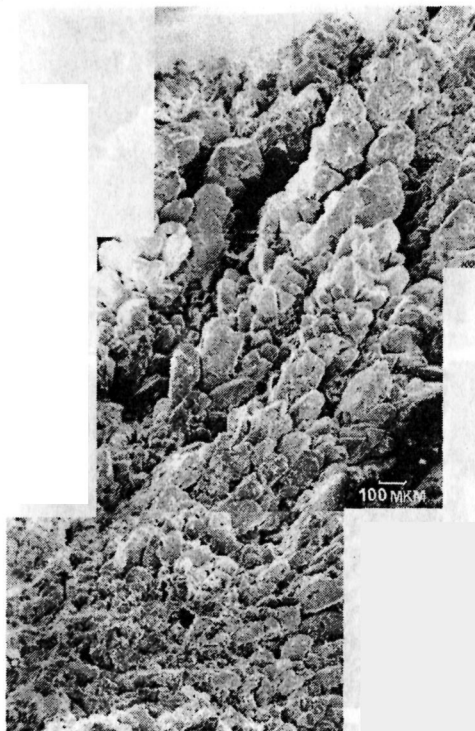


Рис. 9. Дендритные срастания кристаллов кальцита (сканирующая электронная микроскопия) $\times 50$.

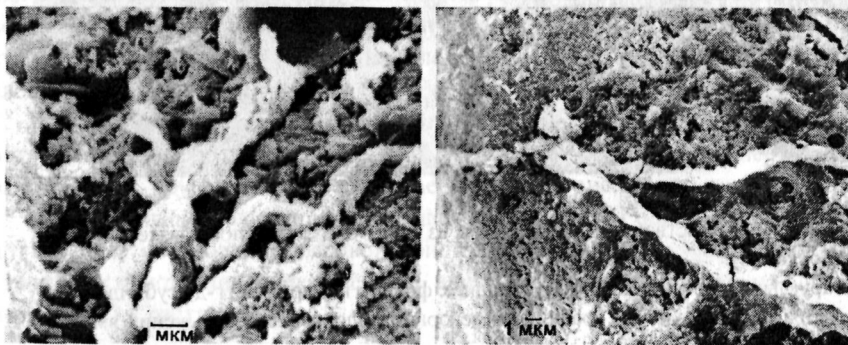


Рис. 10. Жгутовидные агрегаты монтмориллонита на кристаллах кальцита (сканирующая электронная микроскопия) $\times 7000$.

В табл.2 приведены количественные характеристики пористости палатских и шорсуйских оолитов, полученные методом ртутно-интрузионной порозиметрии. Пористость дендритных оолитов Палата, как видно из этих данных, в два-три раза превышает пористость всех других оолитов при примерно одинаковой плотности межпорового скелета. То же относится и к среднему диаметру пор. Плотные оолиты Палата существенно не отличаются от оолитов Шорсу.

Особенно ярко различия шорсуйских и палатских оолитов проявляются на индивидуальных порограммах (рис.12). Если кривые распределения пор по диаметру для оолитов Шорсу имеют пилообразный вид, свидетельствующий о колебании величины пор в широких пределах (можно выделить несколько предпочтительных размеров: 0.02; 1-8; 15-20; 60-100 мкм), то на соответствующих кривых для дендритных оолитов Палата размеры пор отчетливо дифференцированы на две группы: 0.015-0.1 мкм (максимумы 0.015; 0.02; 0.09 мкм) и 8-200 мкм (максимумы 10 и основной 100 мкм). Для плотных оолитов первый максимум выражен слабо, второй максимум в интервале 2-100 мкм характеризуется

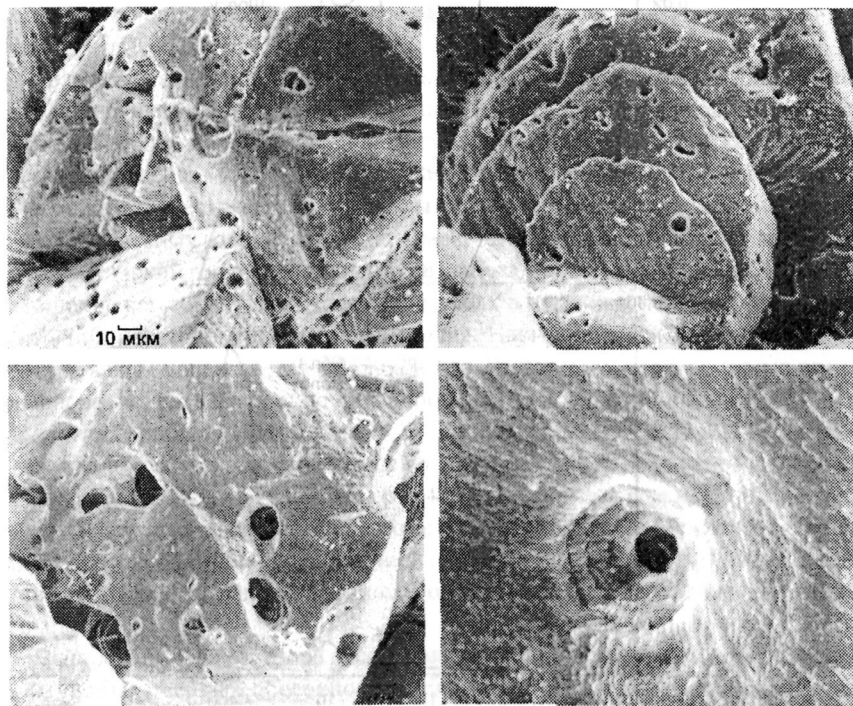


Рис. 11. Поры и каналы в кристаллах кальцита (сканирующая электронная микроскопия).

Пористость и плотность оолитов

Показатели пористости	Оолиты из рудника Шорсу		Оолиты из рудника Палат	
	с малым ядром, плоские	с большим ядром, изометричные	плотные	дендритные
Пористость, %	5.01	8.05	9.16	14.29
Объемная плотность, г/см ³	2.46	2.46	2.41	2.26
Скелетная плотность, г/см ³	2.59	2.62	2.66	2.64
Средний диаметр пор, мкм	0.084	0.099	0.135	0.362
Мед. диаметр (по объему), мкм	1.982	13.135	8.569	76.060
Мед. диаметр (по поверхности), мкм	0.020	0.033	0.038	0.063
Площадь пор, м ² /г	0.97214	1.32302	1.12669	0.69918

Аналитик А.Д.Кочанов (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).

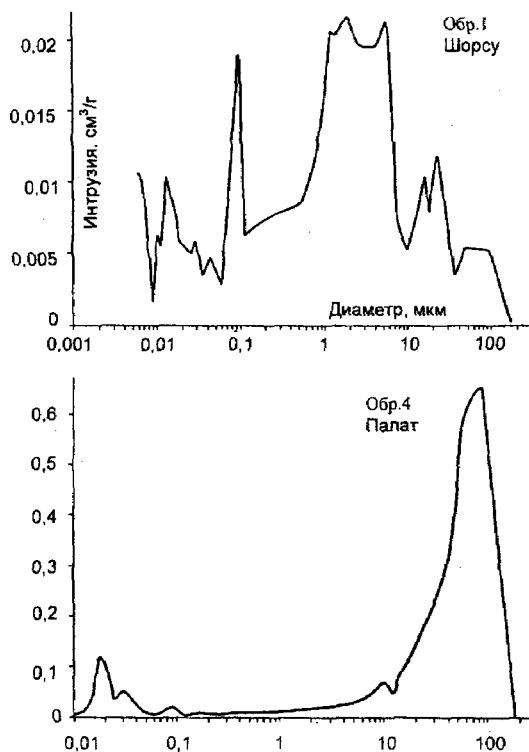


Рис. 12. Порограммы оолита из Шорсу и дендритного оолита из Палата.

средним значением 10 мкм. Очевидно, что порограммы шорсуйских и плотных палатских оолитов отражают интерстициальную межзерновую пористость. На кривых же дендритных оолитов этот тип пористости характеризуется вторым максимумом, а первый отражает пористость индивидов кальцита. Вклад интерстициальной пористости несравнимо выше, и это понятно исходя из дендритного строения минерального скелета оолитов.

Гидрохимические условия кристаллизации карбоната кальция

Химический механизм образования кальцитовых оолитов из подземных минерализованных вод, проникающих в открытую горную выработку, достаточно ясен. В условиях аэрации и резкого падения парциального давления CO_2 , а также частичного испарения каплюющей воды, раствор становится пересыщенным по CaCO_3 , и во время ударов капель о почву выработки на ее поверхности происходит кристаллизация кальцита.

Общая геологическая и гидрохимическая ситуация показана на рис.13, а в табл.3 приведены химические анализы проб воды, взятых с кровли штрека в момент истечения воды в выработку, со скопления оолитов и ниже его по течению.

Прямым сравнением аналитических данных устанавливается лишь связанная с испарением раствора тенденция повышения общей минерализации и ухода из раствора половины кальция. Возможность выпадения CaCO_3 и его количественная оценка устанавливаются расчетами химического состояния раствора на основе экспериментальных данных, расчетов насыщения карбонатом кальция и равновесных концентраций. Эти расчеты были выполнены для нас А.И.Шифом (Ростовский госуниверситет) по разработанной им программе GRIMA. Соотношение компонентов во всех трех пробах в реальных условиях находится в состоянии неустановившегося равновесия. Насыщение CaCO_3 в нистекающей в штрек в виде каплежа воде - 3863.67% (пр.2). Для того, чтобы система пришла в равновесие, т.е. насыщение снизилось до 100%, должно выпасть 70.17 мг/л карбоната кальция. Содержание HCO_3^- после этого составит 808.02 мг/л, pH снизится до 7.36. В воде, омывающей оолиты (пр.1), это явление отчетливо прослеживается (HCO_3^- - 871.08 мг/л, pH- 8.05), но система еще не достигла равновесия. Из остаточного раствора может выкристаллизоваться еще 24.49 мг/л CaCO_3 , а из рудничной воды, текущей по штреку (пр.3), даже 44.80 мг/л вследствие подтока в нее неистощенных порций раствора, стекающих по стенкам выработки.

Выпадающий из раствора в виде кальцита карбонат кальция кристаллизуется на любых твердых поверхностях. Если частицы породы не прикреплены к субстрату, они под ударами капель колеблются или вращаются и вследствие этого крустифицируются карбонатом кальция со всех сторон, и в процессе длитель-

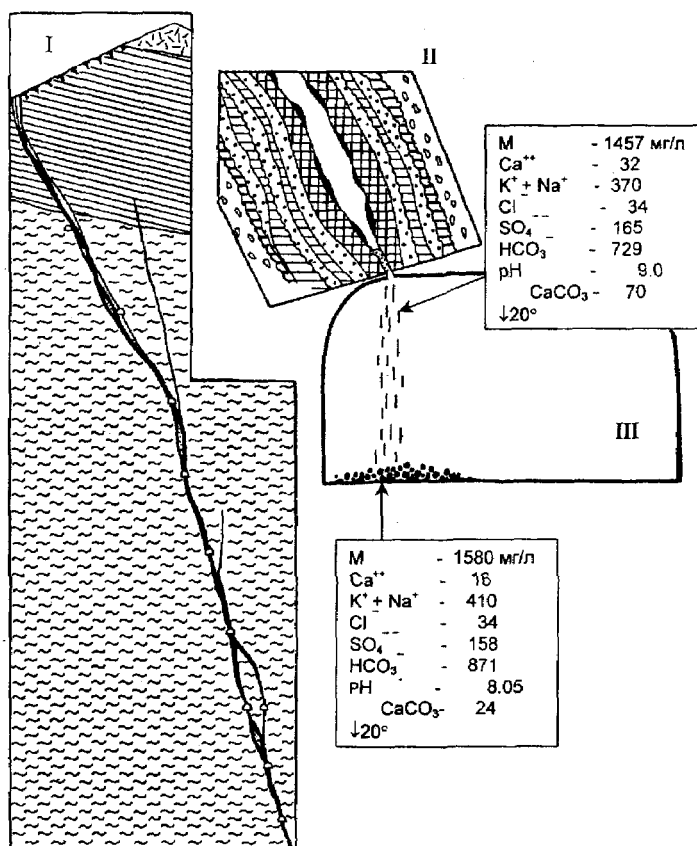


Рис. 13. Геологические и гидрохимические условия формирования оолитов в штреке флюоритового рудника Палат.

ного осаждения кальцита из них формируются концентрически-слоистые оолиты. Изменения интенсивности капеза, режима аэрации полости, химического состава воды, содержания и состава тонкодисперсного примесного материала приводят к изменению структуры и окраски кристаллизующегося кальцита. Формируется, таким образом, новый концентрический слой. В ритмичности концентров отражаются пульсационные изменения минералообразующей среды. Снижение интенсивности капеза или увеличение растущих оолитов до определенного размера приводит к их цементации и к формированию корового оолитового конгломерата (рис.1).

Таблица 3

Химические составы проб воды с участка оолитообразования

Компоненты	Капез с кровли штрека, проба 2			Вода с поверхности скопления оолитов, проба 1			Рудничная вода с подошвы штрека в 30 м от скопления оолитов, проба 3		
	мг/л	мг/экв.	% экв.	мг/л	мг/экв.	% экв.	мг/л	мг/экв.	% экв.
Na ⁺ +K ⁺	370.78	16.1217	89.95	409.55	17.8071	93.69	414.79	18.0352	90.92
Ca ²⁺	32.06	1.5997	8.93	16.03	0.7999	4.21	32.06	1.5997	8.06
Mg ²⁺	2.43	0.1998	1.12	4.86	0.3997	2.10	2.43	0.1998	1.02
Сумма	405.27	17.9212	100.00	430.44	19.0067	100.00	449.28	19.8347	100.00
Cl ⁻	34.26	0.9661	5.39	34.24	0.9661	5.08	34.26	0.9661	4.87
SO ₄ ²⁻	165.42	3.4440	19.21	158.01	3.2848	17.31	138.26	2.8785	14.51
HCO ₃ ⁻	719.80	11.7975	65.83	871.08	14.2771	75.12	946.72	15.5164	78.23
CO ₃ ²⁻	37.20	1.2399	6.91	-	-	-	-	-	-
F ⁻	9.00	0.4737	2.66	9.00	0.4737	2.49	9.00	0.4737	2.39
Сумма	965.68	17.9212	100.00	1072.35	19.0067	100.00	1128	19.8347	100.00
Мета-силикатная кислота, мг/л	85.64			77.28			82.84		
Сухой остаток при 110°	978.00			1116.00			1240.00		
Минерализация	1456.59			1580.07			1660.36		
pH	9.00			8.05			7.90		

Кристаллизационные механизмы формирования оолитов

Более сложной, чем химический процесс осаждения карбоната кальция, является проблема установления кристаллизационного механизма формирования оолитов.

Многие исследователи [8, 12 и др.] в ранние периоды изучения оолитов предполагали, что вначале по конкреционному механизму образуются бесструктурные криптокристаллические оолиты, а затем происходит их перекристаллизация с формированием радиально-лучистой структуры. Эти представления основывались на экспериментах В.Твенхофелла и природных наблюдениях. Подобные генетические интерпретации даются и ныне. Например, мелкие оолиты (0.02-0.06 мм), образующие “жемчужовую муку” в ледовой пещере Скэришоара (Румыния), состоящие из тончайших кристаллов люблинита* с небольшой при-

* Войлокоподобный спутанно-волоконистый агрегат кальцита; син. - протокальцит.

месью аморфного SiO_2 и характеризующиеся рыхлостью кристаллической структуры с капиллярным пространством, заполненным водой, рассматриваются как водонасыщенный гель, который в дальнейшем может перекристаллизоваться [17]. Действительно, процессы перекристаллизации кальцита оолитов удается наблюдать как в процессе их образования (в оолитах Шорсу, например, радиально-лучистое строение во внешних зонах проявлялось не ранее чем через год после формирования слоя), так и в эпигенезе. Однако перекристаллизация не является структуроопределяющим процессом.

Онтогенический анализ кристаллизационной истории оолитов свидетельствует о кристаллогенетической гетерогенности оолитов и устанавливает несколько механизмов формирования радиально-лучистой структуры и ее соотношения с концентрически-слоистой зональностью.

Известны два основных кристаллизационных типа оолитов.

Первый тип - *концентрически-друзовой*. Формирование каждого концентра происходит по друзовому механизму через зону геометрического отбора в основании концентра. В результате отбора “выживают” кристаллы, ориентированные удлинением перпендикулярно поверхности субстрата. Они образуют поперечно-шестоватый агрегат, а поскольку поверхность обрастания близка к сферической, шестоватость приобретает радиально-лучистый облик (рис. 14-I). Такие оолиты формируются в условиях довольно резких колебаний концентрации карбоната кальция в растворе и периодического притока механических примесей, когда поверхность более раннего концентра блокируется некарбонатным материалом и новый кристаллический слой начинает формироваться с новой зоны геометрического отбора. Такая ситуация характерна для приповерхностных искусственных или естественных полостей, где ощущается влияние атмосферных условий, например, снижение концентрации минерализованных подземных вод и поступление минеральной взвеси в дождевые периоды. К концентрически-друзовому типу относятся оолиты рудника Шорсу и вообще подавляющее число рудничных оолитов.

Второй тип - *сферолитовый*. Радиально-лучистое строение оолита задается одной зоной геометрического отбора на поверхности ядра и разрастающимися от нее игольчатыми индивидами, а концентрически-зональные – зональностью индивидов, единой для всего их сферолитового ансамбля (рис. 14-II). Следовательно, такой оолит является сферолитом первого рода по Д.П.Григорьеву [3, 4].

Существуют промежуточные или, вернее, *комбинированные типы* сферолитов: ранний концентр перекрывается некарбонатным или пелитоморфным материалом не полностью, в результате некоторые кристаллы блокируются и новый слой над ними формируется по друзовому механизму, а другие продолжают расти (рис. 14-II-III). Д.П.Григорьев [3] называет такую ситуацию кристаллизацией через перегородку с отверстиями.

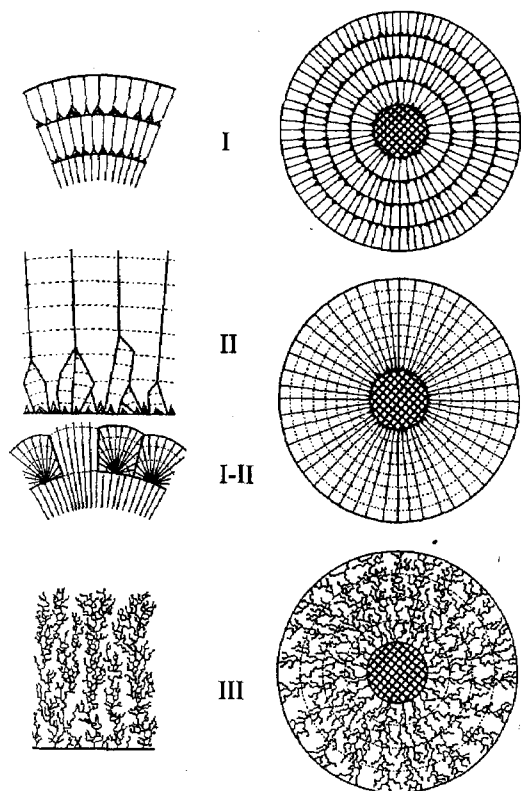


Рис. 14. Кристаллизационные типы сферолитов. I - концентрически-друзовый; II - сферолитовый; I-II - комбинированный; III - радиально-дендритный (скелетный).

Оолиты Палата с гладкой поверхностью (плотные) относятся или к первому типу или к комбинированному. Последние составляют подавляющее большинство. Оолиты же с друзовой поверхностью (дендритные) весьма своеобразны в структурном отношении, не укладываются в ранги приведенной классификации и должны быть выделены в самостоятельный тип.

Новый, радиально-дендритный тип оолитов

Структурно-морфологические и кристаллизационные особенности дендритных оолитов свидетельствуют о реализации еще одного скелетноростового механизма формирования оолитов и позволяют выделить особый, третий их тип – радиально-дендритный (скелетный). В литературе оолиты подобного типа ранее не описывались.

Механизм их формирования достаточно прост. На поверхности ядер зарождаются скелетные кристаллы кальцита или другого минерального вещества, которые и начинают расти перпендикулярно субстрату. Разрастаясь по закону скелетного роста с ветвлением субиндивидов, ветви скелетов образуют кристаллические дендриты и заполняют пространство между ними, формируя шаровидный оолит (рис. 14-III). Концентрическая зональность в них, как и в оолитах второго типа, отражает поперечную ростовую зональность отдельных дендритов, единую для всех индивидов.

Необходимым условием формирования радиально-дендритных оолитов является высокое и даже сверхвысокое пересыщение раствора, обуславливающее

лавинную кристаллизацию растворенного вещества и скелетный рост кристаллов с субпараллельной ориентировкой субиндивидов.

Процесс скелетной кристаллизации и формирования радиально-дендритной структуры оолитов легко воспроизводится экспериментально и моделируется машинными методами. На рис.15 приводятся две компьютерные модели дендритных оолитов, построенные по нашей просьбе В.И.Ракиным. Они отражают все основные структурные черты природных образований.

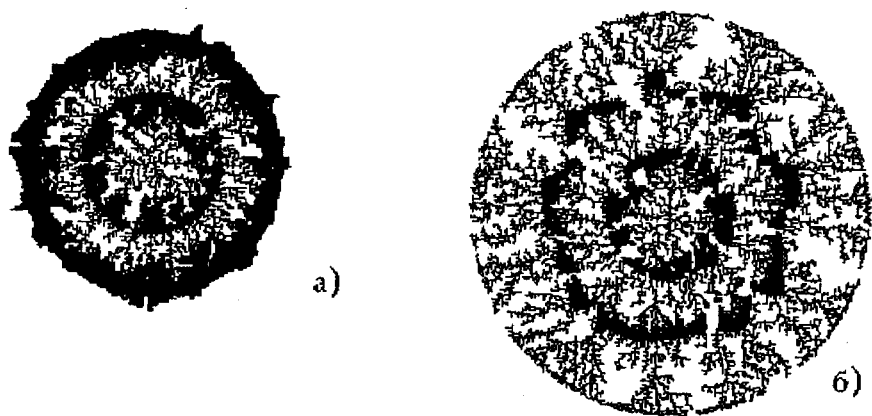


Рис. 15. Двумерные “оолиты”, полученные с помощью алгоритма диффузионно-лимитированной агрегации и не являющиеся фракталами.

а) - неподвижно закрепленный оолит с числом строительных частиц 14588, испытывавший два цикла смены среды кристаллизации, б) - оолит, состоящий из 20000 частиц, дважды циклически испытывавший смену состава раствора в стационарном положении и в конце роста “оторвавшийся” и подвергшийся “окатыванию”.

Возможен и кораллитовый механизм роста оолитов во влажных полостях, хотя примеры таких структур пока неизвестны.

Отличительными особенностями оолитов радиально-дендритного типа являются:

- своеобразное внутреннее строение с нестрогой линейной (скелетной) радиальной лучистостью и с неиглочатой формой субиндивидов, ограниченных гранными, а не индукционными поверхностями;
- неровная бугорчатая или друзовая поверхность;
- значительно пониженная по сравнению с плотностью слагающих оолиты скелетного минерала объемная агрегатная плотность (2.26 и 2.64 г/см³ соответственно у палатских оолитов) и высокая пористость (около 15% по сравнению

5-8% у оолитов I и II типов), существование двух семейств пор: мелких в отдельных субиндивидах и относительно крупных интердендритных.

Заключение

В результате исследований современных оолитов из флюоритового рудника Палат в Болгарии и геолого-гидрогеохимических условий оолитообразования установлены химические и кристаллизационные механизмы формирования этих своеобразных минеральных агрегатов. Выявлен принципиально новый, радиально-дендритный тип оолитов, образующихся в условиях очень высоких пере-сыщений рудничных или пещерных вод, определены его морфолого-структурные особенности и тенденции кристаллизационной эволюции.

Оолиты могут рассматриваться как модели формирования и развития многих сферических геологических тел, включая планетарные и им подобные объекты.

Благодарности

Автор благодарен Н.Зидарову и Б.Зидаровой (Центральная минералогическая лаборатория БАН, София) за организацию посещения рудника Палат, проведение исследований и отбор проб оолитов и подземных вод, за помощь в их анализе, А.И.Шифу (Ростовский госуниверситет) за расчеты карбонатных равновесий, В.Н.Филиппову, А.Д.Кочанову, В.В.Марковой, В.И.Ракину (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) за помощь в проведении лабораторных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 02-05-65019 и "Ведущие научные школы" 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев И.А., Карпова Г.В. Монтмориллонит современного карста Крымской яйлы // Вестник Харьковского университета, 1987. № 306. С.23-25.
2. Бонев И. Влакнест монтмориллонит и "флуоритови гели" от находище Палат, Благоевградски окръг // Геохимия, минералогия и петрология, 1979. Кн.11. С.66-78.
3. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во ЛГУ, 1961. 284 с.
4. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, 1975.
5. Зидарова Б., Костов И. Особенности на флуорита от находище Палат, Благоевградски окръг // Геохимия, минералогия и петрология, 1979. Кн.11. С.51-65.

6. Зидарова Б.П., Маркова Г.А., Каликов В.Н. Зональность и динамика флюоритообразования на месторождении Палат (НРБ) // Топоминералогия и минералы рудоносных регионов: Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1984. Вып.45. С.113-125.

7. Максимович Г.А. Кальцитовые оолиты, пизолиты и конкреции пещер и рудников // ЗВМО, 1955. № 1. С.74-78.

8. Наливкин Д.В. Учение о фациях. Т1. М.: Академиздат, 1956.

9. Нечев А. Флуоритово месторождение Славянка, с.Палат, Благоевградски окръг // Геохимия, минералогия и петрология, 1979. Кн.11. С.35-50.

10. Нечев А.Д. Находки геля фтористого кальция на месторождении Славянка в Народной Республике Болгарии // Сов. геология, 1960. Т.3. № 11. С.156.

11. Скиба Н.С., Юшкин Н.П. Кальцитовые оолиты рудника Шор-Су // Записки Киргизского отделения ВМО, 1961. Вып.2. С.111-123.

12. Твенхофелл У.Х. Учение об образовании осадков. М.: ОНТИ, 1936.

13. Юшкин Н.П. Особенности современного отложения серы из подземных вод // Геохимия, 1962. № 8. С.698-706.

14. Юшкин Н.П. Отложения в горных выработках Шорсуйского рудника // Пещеры, 1972. Вып.12-13. С.10-21.

15. Юшкин Н.П., Хлыбов В.В. Структурное "созревание" монтмориллонита в процессе старения природного монтмориллонитового геля // ЗВМО, 1995. № 4. С.78-84.

16. Mackin J.H., Coombs H.A. An occurrence of "Cake Pearls" in a mine in Idaho // Journ. Geol., 1945. V.53., N1. P.58-65.

17. Viehmann I. Note sur des perles de caverne particulieres // Bull. Soc. geogr. Liege, 1993. 29. P.103-107.

ЗОЛОТО В ТЕЛЬПОССКОЙ СВИТЕ НИЖНЕГО ОРДОВИКА В РАЙОНЕ КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛАННОГО

Н. Ю. Никулова, И. В. Швецова

Первые данные о наличии золота в конгломератах тельпоесской свиты (O_1tp) приводятся в работе Г. И. Севастьянова, изучавшего их на восточном склоне Приполярного Урала [4]. В 1979 г. при ревизии материалов из коллекции 1959 г. золото было обнаружено М.В.Фишманом в нижнеордовикских метаморфизованных конгломератах с гематитовым цементом. Спектрозолотометрическим методом им были определены содержания золота в шести образцах из района верховья р. Балбанью (хр. Малдынырд, ниже оз. М. Балбанты). В середине 1980-х гг. при геологосъемочных работах в верховье р. Балбанью также было отмечено присутствие золота в тельпоеских конгломератах (Озеров, Озерова, Плаксин, 1989 г.). Я. Э. Юдович и его соавторы описали содержащие золото кианитовые кварциты на западном склоне г. Карпинского [5], относящиеся к средней, третьей пачке (O_1tp_3) тельпоесской свиты [3]. В 1997 г. В. С. Озеров отметил наличие золота в пробе из отвала кварцевой штольни, вскрывшей кварцитопесчаники четвертой пачки (O_1tp_4). Нами золото было обнаружено в метapесчаниках четвертой пачки (O_1tp_4) во время полевых работ в 1999 г. на ручьях Крутом и Каменистом, расположенных в районе кварцевого месторождения Желанного. В том же году С. А. Онищенко было выявлено золото в базальных конгломератах (O_1tp_1) на северной оконечности гряды Альбова (хр. Малдынырд).

На ручье Каменистом золото обнаружено в четырех минералогических пробах (в пр. К 145 одно зерно, К 146 – девять, К 147 – четыре, К 151 – одно зерно) из метapесчаников (O_1tp_4) в интервале 300–500 м от контакта с перекрывающими их алевросланцами хыдейской свиты ($O_{1-2}hd$).

Метapесчаники характеризуются бластопаппитовой структурой, обусловленной присутствием обломочных зерен кварца, реже кварцита размером 0,5 – 0,8 мм. Зерна, как правило, изометричной формы, средне- и слабоокатанные, нередко с регенерационными каймами и вростками аутигенного серицита. Текстура полосчатая, в отдельных случаях прослеживаются реликты седиментаци-

онной слоистой текстуры. Цемент базальный, представлен тонкозернистым (0.04–0.08 мм) агрегатом кварца, серицита и хлорита. Структура цемента лепидогранобластовая.

На ручье Крутом, расположенном в примерно в 4 км южнее руч. Каменистого, золото обнаружено в двух пробах, также в метапесчаниках, непосредственно на контакте с породами хыдейской свиты (в пр. И–2, 1 зерно) и в 300 м ниже по разрезу (пр. И–10, 1 зерно).

По данным пересчета силикатного анализа в составе породы преобладает кварц (до 80%). В меньших количествах отмечаются серицит (12–16%), хлорит (3–4%), гематит (2–4%), лейкоксен (0.4–0.5%).

Был проведен микрозондовый анализ 9 зерен золота из пробы К–146 и для сравнения – 20 зерен из коллекции С. А. Онищенко (проба 744301). Анализ проводился на сканирующем микроскопе JSM–6400 с энергетическим спектрометром Link (оператор В. Н. Филиппов).

Золото представлено кристаллами размером 0.05–0.4 мм. В пробе с гряды Альбова преобладают зерна величиной 0.08–0.12 мм. На ручье Каменистом золото более крупное, основная масса кристаллов имеет размеры 0.187–0.285 мм. Форма кристаллов разнообразна. Выделены четыре разновидности кристаллов: а) идиоморфные простые – октаэдры, кубы, ромбодекаэдры; б) многогранники с иррациональным индексом граней; в) кристаллы искаженного облика плохоокристаллизованные со следами слоев роста и субиндивидами на гранях, удлинённые и уплощенные (см. фототаблицу); г) сростки кристаллов, простые и дендритовидные, линейные и ветвистые.

Химический состав золота с гряды Альбова и ручья Каменистого сходен. Присутствуют две разновидности по составу: преобладающее высокопробное золото и электрум. Два зерна электрума встречены в пробе с гряды Альбова и одно зерно на руч. Каменистом, что составляет соответственно 11 и 9% от общего количества проанализированных зерен. Высокопробное золото содержит от 96.9 до 100% Au и примеси Cu, Ag, Pd, Pt (см. таблицу). В электруме содержание Au варьирует от 76.35 до 89.57%, Ag от 9.92 до 22.74%, присутствуют также Fe, Cu, Pd. Из таблицы видно, что на руч. Каменистом золото более медистое, а в обр. 19 и 25 в нем отмечается примесь Fe (0.54 и 0.29%). В образцах с гряды Альбова в качестве примесей преобладают Pt и Pd. По пробности и характеру примесей золото с этого участка аналогично золоту с участка Нестеровского (хр. Малдынырд), где золотая минерализация приурочена к залегающим ниже породам алькесвожской тощи ($\text{C}_3\text{-O}_3\text{al}$) [2].

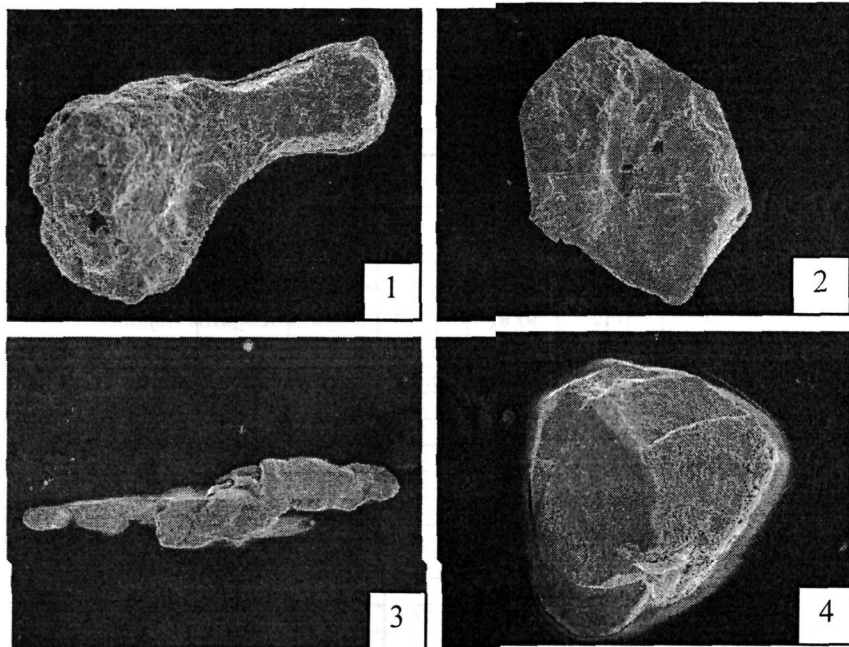
Выявлена некоторая связь химического состава золота с морфологическими особенностями зерен. Высокопробное золото представлено хорошо окристаллизованными единичными кристаллами (см. фототаблицу, 2), электрум, известный как самая низкотемпературная разновидность золота, – дендритовидными сростками в виде цепочек кристаллов (там же, 3) или ветвистых образо-

Химический состав золота

Номер образца	Размер зерен, мм	Au	Pd	Ag	Pt	Cu
1	0.08	79.83	-	15.37	-	0.72
2	0.19	87.59	1.06	9.92	-	1.43
3	0.152	98.7	-	-	-	-
4	0.12	97.3	-	-	-	0.58
5	0.18	96.99	-	-	-	1.46
6	0.082	96.98	1.28	-	1.74	0.44
7	0.075	97.76	-	-	0.6	-
8	0.084	96.9	-	0.74	-	-
9	0.12	97.83	1.21	-	-	-
10	0.085	96.88	0.72	-	-	1.18
11	0.17	97.03	0.75	-	-	1.8
12	0.05	97.1	-	-	1.57	-
12 ^a		98.21	0.99	-	-	1.18
13	0.092	98.61	-	-	1.5	-
13 ^a		94.69	-	1.86	-	2.32
14	0.193	97.42	-	-	-	0.61
15	0.156	97.85	-	-	-	2.3
16	0.2	99.05	-	-	-	-
17	0.137	100.0	-	-	-	-
18	0.195	98.08	0.76	1.07	-	-
19	0.4	76.35	-	22.76	-	-
20	0.187	98.54	-	-	-	1.29
21	0.137	97.74	-	-	-	1.57
22	0.284	97.96	-	-	-	1.71
23	0.368	97.71	-	-	-	1.89
24	0.285	96.32	1.17	0.82	-	1.61
25	0.267	96.74	0.94	-	-	2.05
26	0.25	98.15	-	-	-	1.58
27	0.267	97.17	-	-	-	1.96

Примечание. Образцы 1 – 18 с гряды Альбова, 19 – 27 с ручья Каменистого; 12^a, 13^a – зерна неоднородные, замер сделан по периферической части зерна.

ваний. Встречаются удлинённые и уплощённые кристаллы, сложенные субиндивидами. Такой же облик имеют кристаллы электрума, обнаруженные в глинозёмистых и железистых стяжениях в каре оз. Грубепендиты [1]. Для гантелевидных и дендритовидных кристаллов, состоящих из многих субиндивидов, а также для сростков характерно большое содержание примесей, а на зернах заметны следы выщелачивания (см. фототаблицу, 4). Составы кристаллов в сростках в разных точках отличаются. Возможно, что это зональные кристаллы. Золото с участков



Формы кристаллов золота:

- 1 – гантелевидный сросток кристаллов золота, наблюдаются слои роста (обр. 18);
- 2 – октаэдрический кристалл золота, уплощенный по октаэдру (обр. 26);
- 3 – дендритовидный сросток кристаллов (обр. 2).
- 4 – кубооктаэдрический кристалл золота, видна выщелоченная поверхность грани кристалла (обр. 6).

Каменистого и Альбова имеет несомненное сходство: формы кристаллов и сростков одинаковые; составы золота идентичны – это высокопробное золото с небольшим количеством примесей и электрум; золотая минерализация на обоих участках аутигенная (золото новообразованное).

Сходство морфологических и химических характеристик золота с участков Каменистого и Альбова позволяют предположить отложение его из гидротермальных растворов (создавших мощные кварцевые жилы на месторождении кварца и хрустали Желанном) в процессе герцинской активизации, приведшей к перераспределению терригенного золота, источником которого были более древние породы алькесвожской толщи (C_3-O_1al).

Авторы признательны доктору геолого-минералогических наук Я.Э.Юдовичу за консультации и редактирование рукописи.

1. Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Золото в глиноземистых и железистых стяжениях Озерного разлома, Приполярный Урал // Докл. АН, 2001. Т. 377, № 6. С. 817–820.
2. Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. Золото коренных проявлений в Кожимском районе Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник, 2001. №31. С. 116–133. (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 109).
3. Репина С.А. Литологическое расчленение отложений нижнего ордовика // Геология и металлогения Приполярного Урала. (Информационные материалы к совещанию). Сыктывкар. 1993. С. 9–10.
4. Севастьянов Г. И. Предварительные данные о распределении золота в конгломератах тельпосской свиты на Приполярном Урале // Тр. Зап.-Сиб. НИГНИ, 1972. Вып. 52. С. 159–163.
5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Швецова И.В. Кианитовые кварциты на Приполярном Урале. // Сыктывкарский минералогический сборник, 1998. №27. С. 147–155. (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 98).

ЗОЛОТО АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГА РЕСПУБЛИКИ КОМИ

Ю. В. Глухов, В. П. Лютов, В. Н. Филиппов, С. Н. Митяков, С. И. Исаенко

С 20 июля по 12 августа 2001г. геологический отряд N 19 Института геологии Коми НЦ УрО РАН под руководством Ю.В.Глухова проводил полевые исследования на территориях Прилузского, Койгородского и Усть-Вымского административных районов Республики Коми. Работа была инициирована академиком РАН Н.П.Юшкиным, по заданию которого участники экспедиционного проекта обратились к проблематике алмазонасности Тимана и Урала вскоре по прошествии в начале 2001 г. в г. Сыктывкаре совещания “Алмазы и алмазонасность Тимано-Уральского региона”, на котором, в частности, была отмечена значительная роль и перспективность минералогических критериев в задачах прогноза алмазонасности. Вместе с тем оживленная дискуссия, развернувшаяся на совещании по поводу происхождения ряда алмазонасных объектов, обнажила еще одну серьезную проблему – низкую воспроизводимость ключевых фактических данных. Следствием этого является неоднозначная интерпретация сведений, составляющих основу прогнозных построений.

Рабочая цель наших полевых работ была определена как изучение минералогии мезозойских отложений юга Республики Коми – территории, охватывающей погребенный выступ древнего кристаллического фундамента – Сысольский свод, на которой работами геологов Вычегодской ГРЭ (С.Н.Митякова и др., 1987 г.) в базальных грубообломочных частях юрских отложений были обнаружены минералы-спутники алмаза, золото [11, 12]. Вместе с алмазными спутниками позднее В.А.Дударом и его коллегами был обнаружен один мелкий алмаз [21]. Несколько уровней золотоносности было также установлено в четвертичных отложениях [7, 12]. К настоящему времени минералогия золотоносных отложений (в том числе золота) рассматриваемого региона отражена в целом ряде публикаций (Б.А.Осташенко и др., 1988; В.К.Гаранин, 1993; М.Б.Гарбаев, Т.П.Майорова, 1996; В.А.Дедеев и др., 1997; Т.П.Майорова, 1998; С.В.Лыуров и др., 1999; Б.А.Мальков и др., 2002; Э.С.Щербаков, С.Н.Митяков, 2002; [4, 6-8, 10, 14, 18, 21]). В отношении минералов алмазной ассоциации Б.А.Мальковым

высказано предположение об их связи с предсреднеюрской эпохой кимберлитового магматизма Русской платформы [8]. Учитывая конвергентность механизмов и факторов контроля экзогенного концентрирования золота и алмазов [9, 15, 17, 20], реальную нередкую встречаемость золота в известных алмазоносных объектах Урала и Тимана, установленную на сегодня золотоносность отложений четвертичного и юрского аллювия на юге Республики Коми можно считать признаком, обнадеживающим в отношении возможного обнаружения вторичных коллекторов алмазов в регионе. Признавая важность исследования вещественных характеристик осадочных алмазных коллекторов в вопросах прогнозирования коренных источников алмазов, нельзя не отметить, что работа по изучению минералогии потенциально алмазоносных отложений еще далека от завершения. Количество находок алмазов еще не достигло “критической массы”, когда существование алмазных коллекторов в регионе будет общепризнанным и бесспорным. Относительно немного фактических сведений имеется и в россыпном спутнике алмаза – золоте.

В данной статье приводятся первые предварительные результаты обработки материалов полевого сезона 2001 года, которые являются новыми сведениями о золоте аллювиальных россыпей южных районов Республики Коми.

Необходимость ознакомления с геологией и проведения опытного опробования потенциально алмазоносных и наиболее золотоперспективных контактовых зон триасовых и юрских отложений, а также контактов мезозойских и четвертичных отложений в основном и определило географию выбранных для изучения опорных обнажений, которая охватила окрестности десяти населенных пунктов: с.Ваймос, д.Кылдзавидзь, н.д. (нежилой деревни) Ныдыб, с.Грива, н.д.Пустошь, с.Пыёлдино, с.Иб (д.Каргорт), д.Тентюково, с.Гам, п.Жешарт (рис.1)*. Пробы отбирались случайным образом, бороздовым пересечением отложений по мощности. На плоских участках отбор осуществлялся вычерпыванием отложений с площади около 1 м² от поверхности до подошвы. Непосредственно на месте проводилась частичная обработка около 45 проб в лотке (масса материала в среднем 10-15 кг) и на “проходнушке” (объем материала – ведро 10 л или 0.01 м³).

В лабораторных условиях путем бромформирования и электромагнитной сепарации из проб был выделен концентрат немагнитной тяжелой фракции. Просмотр под бинокулярным микроскопом МБС-10 концентрата шлиха “проходнушечных” проб (в работе будут обсуждены только они) показал наличие мелких частиц золота в материале, собранном в восьми из десяти пунктов отбора, в количестве от единиц до первых десятков знаков (табл. 1). Присутствие

*Позднее Ю.В.Глухов и В.П.Лютеев совместно с Э.С.Щербаковым (КГПИ, Сыктывкар) посетили окрестности еще ряда пунктов: с.Вухтым д.Ракинской, н.д.Бездубово.

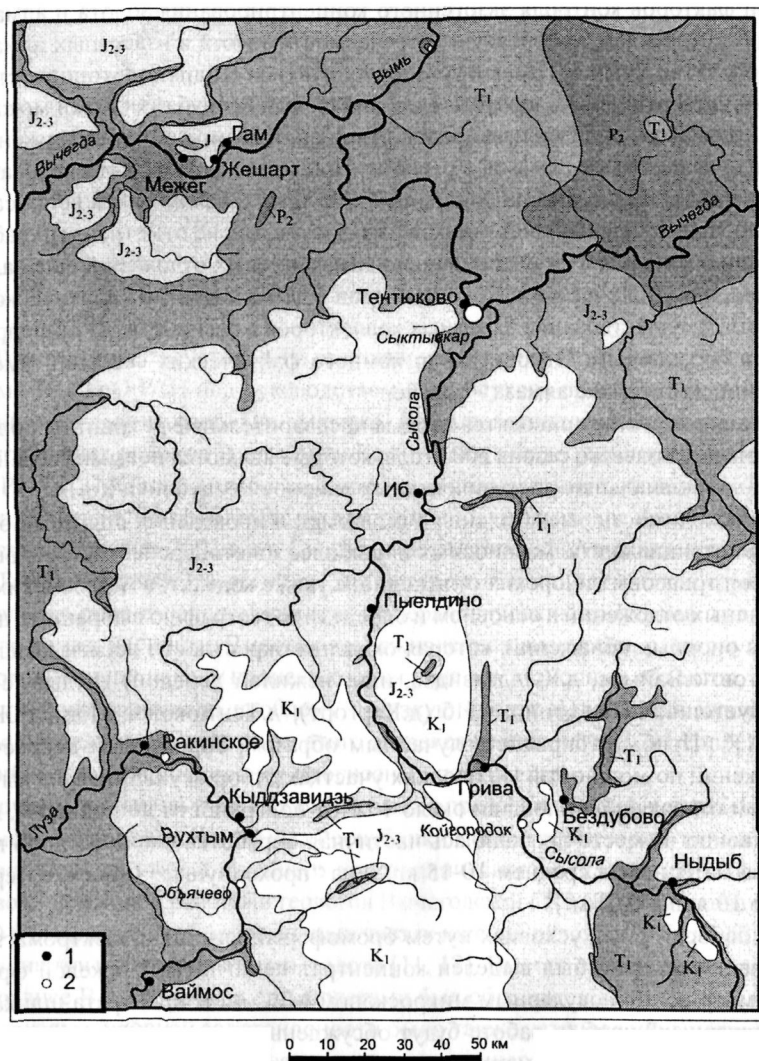


Рис.1. Схема размещения мезозойских отложений, районы проведения полевых работ (1) и административные пункты (2) на юге Республики Коми. Схема составлена на основе Государственной геологической карты Российской Федерации [3].

Таблица 1

Золотоносность аллювиальных отложений юга Республики Коми

Номер образца	Район сбора	Количество знаков золота в 0.01 м ³	Рассчитанная относительная суммарная масса частиц золота, мг / 0.01 м ³
Пойменный аллювий			
Грубообломочные отложения			
1700-ВАЙ-01	с. Ваймос	11	0.05 (6/11)
1708-КЫД-01	д. Кыддзавидзь	12	0.02 (6/12)
1713-НЫД-01	н. д. Ныдыб	9	0.08 (9/9)
1717-НЫД-01	н. д. Ныдыб	11	0.01 (4/11)
1720-ГРИ-01	с. Грива	15	0.1 (8/15)
1727-ИБ-01	с. Иб	6	0.03 (6/6)
1734-ТЕН-01	д. Тентпоково	0	-
1735-ГАМ-01	с. Гам	24	0.08 (23/24)
1746-ЖЕШ-01	п. Жешарт	3	0.02 (2/3)
1747-ЖЕШ-01	п. Жешарт	5	0.2 (4/5)
1748-ВУХ-01	с. Вухтым	1	-
Песчаные отложения			
1710-КЫД-01	д. Кыддзавидзь	-	-
1711-НЫД-01	н. д. Ныдыб	1	-
1712-НЫД-01	н. д. Ныдыб	-	-
1714-НЫД-01	н. д. Ныдыб	-	-
1715-НЫД-01	н. д. Ныдыб	3	-
1719-ГРИ-01	с. Грива	-	-
Надпойменный аллювий			
Грубообломочные отложения			
1702-ВАЙ-01	с. Ваймос	5	0.06 (3/5)
1726-ПЫЕ-01	с. Пыелдино	0	-
1732-ИБ-01	с. Иб	11	0.09 (8/11)
1733-ИБ-01	с. Иб	0	-
1737-ГАМ-01	с. Гам	1	-
Песчаные отложения			
1703-ВАЙ-01	с. Ваймос	-	-
1704-ВАЙ-01	с. Ваймос	-	-

Примечание. В скобках указана доля частиц золота от общего их числа, по которой рассчитывалось значение суммарной массы.

золота зафиксировано в речных осадках в границах поймы и надпойменных аллювиальных отложениях. Наиболее обогащены золотом грубообломочные отложения русловых фаций. Эти отложения, как правило, неоднородны по размерности обломков, по степени их окатанности и по их принадлежности к генетическим типам пород. В основном преобладает песчано-гравийно-галечный материал, в котором иногда имеется примесь дресвы и щебня. Меньшее количество знаков золота встречается в песках. Ни разу не удалось обнаружить золото в моренном материале (три пробы), песках сысольской свиты средней юры (десять проб), а также в слаболитифицированных карбонатно-глинистых (мергелистых) и алевро-песчано-гравелитовых породах гамской свиты раннего триаса (четыре пробы).

При помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link IsIs-300 (напыление углеродом) было изучено 100 частиц золота. Богатство форм золотин, открывающееся при просмотре под электронным микроскопом, отчасти показано на рис.2. При проведении формальной типизации встречаемости форм золота, необходимы отчетливые признаки различия зерен между собой. В числе этих признаков можно отметить частые механическое смятие и окованность золотин, дающую тороидальные формы участков их поверхностей (рис.2, ж-п). Традиционно тороидальные формы считаются свидетельством активной механической обработки золота в динамичной водной среде [15, 20]. Однако в последнее время появились новые экспериментальные доказательства, указывающие на золовую природу этих форм [2, 13, 19]. Тем не менее в группе золотин с измененной морфологией все же есть частицы, несомненно окатанные в водной среде, что выражается в их развальцевании (рис.2, р-т). Этой группе золотин можно противопоставить другую, малочисленную группу зерен золота, не имеющих явных следов механической обработки поверхности и характеризующихся угловатыми формами, образовавшимися, по-видимому, в процессе кристаллизации золота (рис.2, а-е).

Более детальные изображения позволяют выделить на поверхности некоторых золотин участки специфичной скульптуры. Часть из них возможно является отпечатками других минеральных индивидов (рис.3, а) или пустотами, которые те прежде заполняли, что может свидетельствовать о стесненных условиях роста золота в золотоформирующем субстрате. Такие скульптуры наблюдаются как на угловатых, так и на некоторых окованных золотых частицах. Отдельные скульптуры на поверхности золотин, возможно, образовались при ее интенсивной механической обработке, а также при ее растворении (рис.3, б).

Различие и сходство частиц золота выявляется при анализе их размерных и весовых характеристик. Установленные путем сведения морфологии золотых частиц к геометрии простых тел диапазоны варьирования размерных параметров для всей выборки золота (100 знаков) составили: 0.008 – 0.15 мм (погреш-

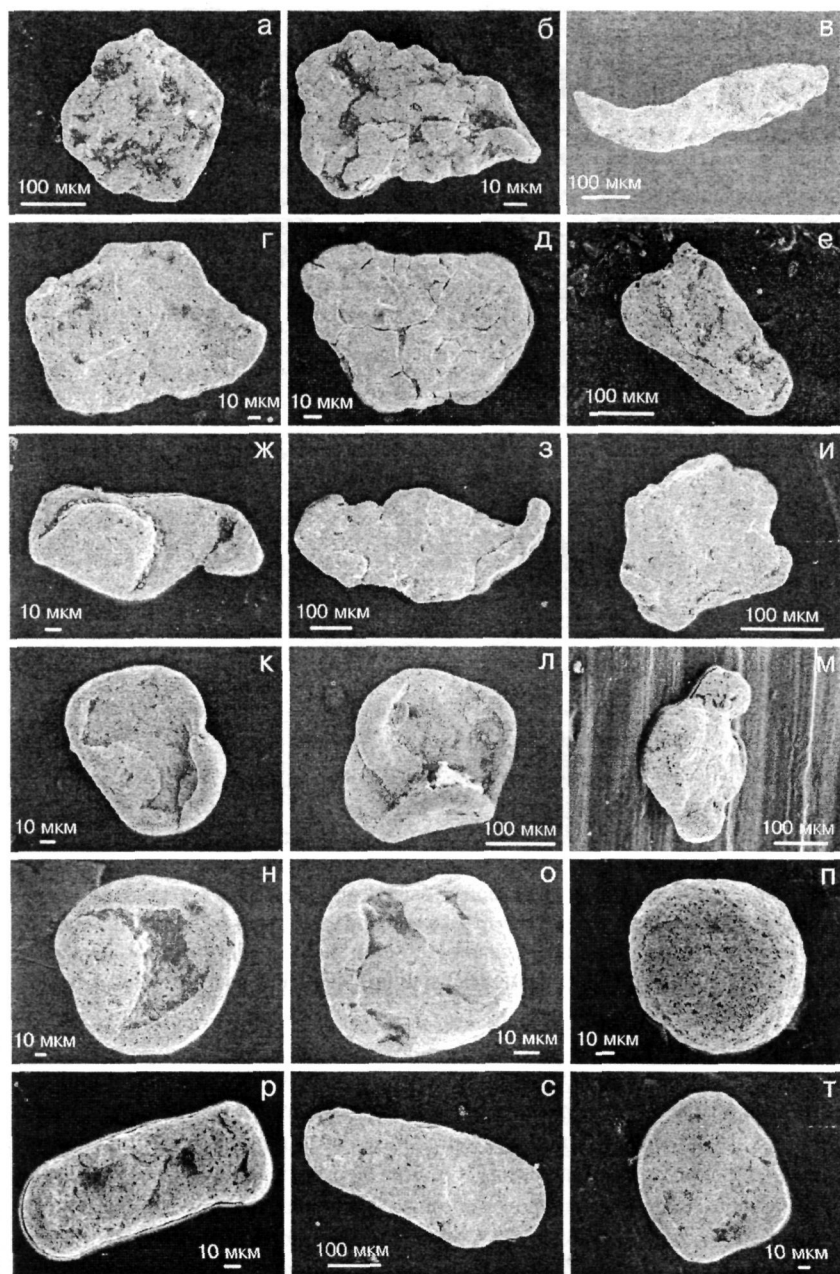


Рис.2. Формы частиц золота.

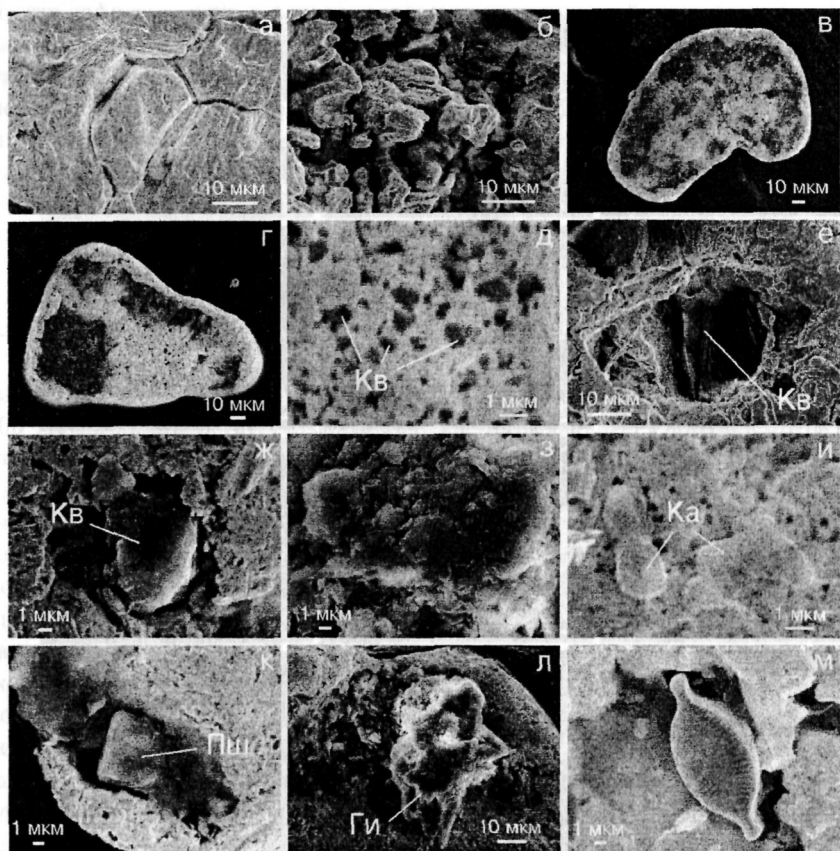


Рис. 3. Детали скульптуры (а,б) и примесные выделения (в-м) на поверхности золота: а – отпечатки минералов; б – занозистые каверны; в,г,з – магний-железо-алюмосиликатные фазы с примесью кальция и калия (темное); д,е,ж – включения кварца; и – “лепестки” кальцита; к – включение полевого шпата; л – гипсовая “роза”; м – диатомовая водоросль.

ность оценки индивидуальных значений δ от 30 до 100%) – средняя толщина; 0.063–0.44 мм (δ 10–20%) – удлинение; 0.0021–0.057 мм² (δ 20–30%) – односторонняя площадь (S – значение, рассчитанное по площади проекции золотой частицы на плоскости изображения). Оценка весовых характеристик частиц золота, произведенная посредством использования значений средних толщин, рассчитанных односторонних площадей и стандартного значения плотности золота (19.2 г/см³), дает диапазон варьирования масс золотинок от 0.0004 до 0.08 мг (δ 40–120%). По степени уплотнения все индивидуальные частицы золота мож-

но подразделить на две группы: уплощенные (рис.2, б-н, р-т) и псевдоизометричные (рис.2, а, о, п). Для оценки степени уплощенности (D) золотых частиц использовалось отношение их среднегеометрического размера по латерали (квадратный корень из S) к их средней толщине. К уплощенным отнесены частицы с величиной D более 2. Соответственно условием выделения псевдоизометричных частиц были значения D не более 2. Ведущими по распространенности (90%) являются формы золота уплощенного характера (рис.4.). Среди уплощенных золотин можно дополнительно выделить небольшое число полосовидных удлинённых частиц, а также тонкопластинчатых (при условии, когда значение толщины пренебрежимо мало по сравнению с размерной величиной по латерали, например при D более 10). Доминирующими идеализированными фигурами поверхностей уплощенного золота являются прямоугольные и трапецевидные, овальные и округлые; им соответствуют типовые геометрические тела - таблитчатые, пластинчатые и дисковидные. Малочисленную по встречаемости (10%) группу псевдоизометричного золота можно охарактеризовать псевдопараллелепипедами и псевдосферами.

Согласно нормативам классификации золота по классам крупности, разработанной ЦНИГРИ [9], изученное золото можно отнести к тонким (0.05 - 0.1 мм), весьма мелким (0.1 - 0.25 мм) и мелким классам (0.25 - 1.0 мм)*. Наибольшая масса золота по нашим оценкам оказалась в классе весьма мелких частиц. На гистограммах распределения, выстроенных по оцененным параметрам удлинения, толщины, площади, объема и массы, проявляются частотный максимум, находящийся в области малых значений, и нечастая совокупность параметров с большими значениями (рис.4). В этой связи необходимо отметить, что установленные диапазоны размерных и весовых параметров золота, а также положения максимумов частот последних на гистограммах во многом определяются способностью "проходнущего" устройства улавливать частицы золота при промывке проб. Уместно предположить, что мелкие, в особенности уплощенные, золотины легче флотируются и реже попадают в тяжелый концентрат. Следовательно, в областях малых размерных значений статистическая картина может быть искаженной.

Микрозондовый анализ химического состава золота (табл. 2) позволяет констатировать высокую встречаемость поверхностей золотых частиц, отвечающих составу чистого золота. Согласно классификации Н.В.Петровской [15] изученное нами золото можно охарактеризовать как весьма высокопробное (951 - 998 ‰, встречаемость 89%), высокопробное (900 - 950 ‰, встречаемость 9%) и умеренно высокопробное (800 - 899 ‰, встречаемость 2%). На поверхности

* Здесь имеется в виду именно прогнозируемая по размерам принадлежность частиц золота к определенному классу крупности, тогда как стандартная процедура расситования авторами не использовалась из-за ограниченного количества материала.

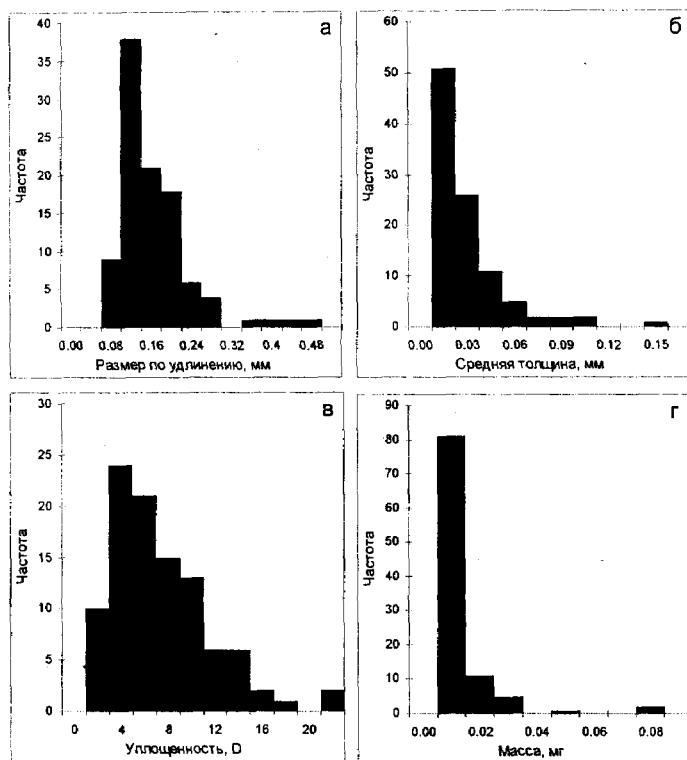


Рис.4. Размерные (а-в) и весовые (г) параметры частиц золота.

25 золотин установлено присутствие железа (до 2%); на 16 частицах - серебра (до 13%). Серебро в ряде случаев встречается вместе с железом. Отмечается золото с неравномерным пятнистым и сплошным однородным характером выделения серебра. Спорадически также отмечаются палладий, ртуть и медь, концентрации которых не превышают 0.1 %. Заметим, что проведение микронзондового количественного определения концентраций элементов в условиях, когда поверхность золотин сложная, неровная, неизбежно приводит к большим погрешностям измеряемых величин. Отчетливой связи состава золота с его морфологическими разновидностями не обнаружено.

При осмотре под оптическим микроскопом на поверхности золота нередко наблюдаются бурые (реже черно-бурые и черные) пятна. Микронзондовый анализ в ряде случаев выявляет присутствие в золоте фаз переменного магний-железо-алюмо-силикатного состава с примесью калия и кальция. Последние, по-видимому, являются примазками ожелезненного глинистого материала.

Элементный состав частиц золота, %

Номер пробы	Au	Ag	Fe	Сумма
1700/4-БАЙ-01	99.8	Не обн.	Не обн.	99.8
1700/17-БАЙ-01	93.7	4.7	- » -	98.4
1713/3-НЫД-01	97.9	Не обн.	- » -	97.9
1727/1-ИБ-01	90.5	7.7	1.0	99.2
1735/28-ГАМ-01	86.6	12.5	0.7	99.8
1747-ЖЕШ-01	98.1	Не обн.	Не обн.	98.1

На поверхностях частиц золота установлено присутствие самых различных мелких выделений с кристаллическими очертаниями, по набору и соотношению химических компонентов они близки к составам кварца, полевого шпата, гипса, кальцита. В одном случае выявлена диатомовая водоросль (рис. 3). Часть минеральных зерен размещается в кавернозных и трещинных участках поверхностей золота и могла попадать в них из речного аллювия или из других рыхлых субстратов. Типоморфная значимость перечисленных микровыделений не ясна. Встречаются изображения со специфичными текстурно-структурными взаимоотношениями золота и других минералов. Так, на рис.3, д изображена поверхность золота с многочисленными включениями кристаллов, отвечающих по составу кварцевой фазе. Здесь пока также нет однозначной интерпретации. Возможно двоякое истолкование наблюдаемого: 1) зерна-примеси были механически вматы в поверхность золотины; 2) включения зерен являются протогенетическими, т.е. были захвачены в процессе кристаллизации золота.

Подсчет весовых содержаний уловленного золота в пробах позволил приблизительно оценить минимальный диапазон концентрирования минерала в рассматриваемых золотоносных четвертичных аллювиальных отложениях. Установленный размах относительных концентраций золота в золотосодержащих пробах составил $0.01-0.2 \text{ мг} / 0.01 \text{ м}^3$. Если учесть разрыхление аллювия в процессе опробования (принимая за стандартный коэффициент разрыхления для рыхлых осадков значение 1.5), то обогащенность аллювия золотом оказывается в том же диапазоне значений – $0.0n-0.n \text{ мг} / 0.01 \text{ м}^3$ или $0.00n-0.0n \text{ г/м}^3$. Эти значения практически соответствуют кларковым величинам по А.П.Виноградову [1] для золота литосферы и осадочных терригенных (глинистых) пород ($1 \cdot 10^{-7}$ и $4 \cdot 10^{-7} \text{ мас. \%}$, соответственно), которые с учетом плотностных характеристик пород ($2.7-3.0 \text{ г/г}$ – литосфера, $1.2-2.0 \text{ г/г}$ – глины) имеют по сути те же значения $0.00n-0.0n \text{ г/м}^3$. В сравнении со стандартными промышленными кондициями это примерно в десять-сто раз меньшие значения, чем то, что в современных условиях требуется (не менее $0.n \text{ г/м}^3$) для рентабельной отработки рыхлых аллювиальных осадков. Вполне возможно, что более высокие показатели обогащения золотом аллювия (до $0.n \text{ г/м}^3$), полученные ранее С.Н.Митяковым и его коллегами (1987 г.), являются результатом использования более надежных при-

емов опробования и способа извлечения золота в концентрат. Также допустимо, что применение прецизионного анализа (пробирного) может позволить обнаружить более высокие (надкларковые) концентрации золота за счет его тонкодисперсных пылевидных выделений. Однако весьма мелкое, тонкое и тем более пылевидное золото не может быть полностью извлечено промышленными аппаратами гравитационного обогащения, являющимися более экологичными, по сравнению с высокотоксичными технологиями цианирования, более пригодными для этого случая. Учитывая обычно характерные для аллювиальных россыпей золота сложный характер залегания, относительную маломощность и прерывистость, а также возможные высокие компенсационные издержки не благоприятных экологических последствий проведения золотодобычных работ в обжитых районах, даже самые золотопродуктивные четвертичные аллювиальные россыпи юга Республики Коми скорее всего не пригодны для отработки в промышленных масштабах при современных методах добычи*. Однако, разумеется, все это не исключает возможности попутного извлечения золота при комплексной отработке аллювиальных песков и песчано-гравийных отложений, используемых для других целей.

В заключение можно отметить, что результаты наших исследований подтверждают установленную ранее золотоносность и золотоспециализированность аллювиальных отложений на территориях Прилузского, Койгородского и Усть-Вымского административных районов юга Республики Коми. Полученные нами фактические данные указывают на то, что эти золотоносные россыпные проявления представляют собой по крайней мере околоскларковое концентрированное (нерассеянное) накопление золота в аллювии, находящегося в пойменном и надпойменном залегании. В вопросе происхождения золота эти данные не противоречат представлениям о ключевой золотоформирующей роли кор выветривания, которые могли образоваться в континентальных условиях в триас-юрское время на рассмотренной территории.

На фоне месторождений и проявлений коренного золота на Урале со сложной геологией и историей их формирования относительная простота геологического строения, слабая литифицированность мезозойских отложений, отсутствие признаков какого-либо метаморфизма и практическое отсутствие проявлений гидротермальной деятельности делает выходы триас-юрского золотоносного интервала в южных районах Республики Коми привлекательными для дальнейшего изучения. Так, например, триас-юрское пограничье может рассматриваться как пример яркого выражения процессов регионального экзогенного накопления золота. При решении общих задач, касающихся происхождения золо-

* Поскольку опробование аллювиальных отложений проводилось случайным образом, не было выдержано в рамках стандартных требований к поисково-оценочным работам, полученные выводы авторов о практической значимости золотоносного аллювия следует рассматривать как предварительные и имеющие чисто прогнозный характер.

торудных месторождений, роль таких предрудных (“подготовительных”) стадий в силу инерционного увлечения эндогенными (плутоногенно-гидротермальными) концепциями нередко неоправданно занижена. Изучение пограничья триасовых и юрских отложений может внести ясность и в вопросы обнаружения осадочных коллекторов алмаза.

Авторы работы благодарны преподавателям Коми государственного педагогического института Б.А.Малькову и Э.С.Щербакову за ценные консультации и действенную помощь в изучении геологии региона. Авторы искренне признательны Г.С.Бактееву, Т.Н.Бушениной, Н.Г.Голубевой и А.В.Лютюеву, взявших на себя бремя рутинных процедур и во многом обеспечивших результативность исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 02-05-64747 и “Ведущие научные школы” 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
2. Герасимов Б.Б. Влияние золотых процессов на образование Хужирских золотоносных конгломератов // Отечественная геология, 2001. Т.5. С.72-73.
3. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (новая серия). Лист Р-38, 39 - Сыктывкар. Объяснительная записка. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 1999. 266 с. + 6 вкл. (МПР РФ, ВСЕГЕИ, ГНПП “Аэрогеология”).
4. Дедеев В.А., Молин В.А., Розанов В.И. Юрская песчаная толща европейского севера России. Сыктывкар, 1997. 80 с. (Институт геологии Коми научного центра УрО РАН).
5. Литолого-минералогическая характеристика пограничных отложений триаса и юры южных районов Республики Коми в связи с их возможной алмазонасностью / С.Н.Митяков, А.А.Беляев, Г.П.Канев и др. // Алмазы и алмазонасность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001.- С.129-131.
6. Льюров С.В., Молин В.А., Попов С.А., Швецова И.В. Юрские отложения в окрестностях села Иб (Ибское месторождение горючих сланцев) // Геология европейского севера России. Сыктывкар, 1999. Сб.4. С. 12-25. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 103).
7. Майорова Т.П. Минералогия золотоносных терригенных отложений мезозоя северо-востока Русской платформы // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всерос. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С.39-40.
8. Мальков Б.А., И.В.Швецова, Холопова Е.Б. Хромиты алмазной ассоциации базальных горизонтов сысольской свиты средней юры южных

- районов Республики Коми // Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения: Матер. Третьей Всеросс. науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С.186-188.
9. Методика разведки россыпей золота и платиноидов / Под ред. И.Б.Флерова и В.И.Куторгина. М.:ЦНИГРИ, 1992. 288 с.
10. Минералы-спутники алмаза в отложениях мезозойского и кайнозойского возраста южных районов Республики Коми / В.К.Гаранин, Г.П.Кудрявцева, О.А.Михайличенко и др. // Труды XI геол. конф. Коми АССР. Т4. Сыктывкар, 1993. С.124-129.
11. Митяков С.Н. О россыпных полезных ископаемых в южных районах Республики Коми // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Европейского Северо-Востока СССР: Тез. Всесоюз. геол. конф. Т.II. Сыктывкар, 1998. С.120-121.
12. Митяков С.Н. Россыпи ценных минералов в южных районах Республики Коми // Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми: Информ. матер. 2-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1996. С.97-98.
13. Никифорова З.С. Типоморфные особенности олового золота // ЗВМО, 1999. Вып.№5. С.79-83.
14. Осташенко Б.А., Усков Н.Н., Цаплин А.Е., Митяков С.Н. Мелкое золото ископаемых россыпей Европейского Северо-Востока / // Минераловедение и минералогенезис. Сыктывкар, 1988. С. 18-23. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО АН СССР; Вып.66).
15. Петровская Н.В. Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука. 1973. 347 с.
16. Проблемы алмазности юга Коми АССР / Б.А.Мальков, Б.А.Голдин, Б.Н.Гуслицер и др. Сыктывкар, 1988. 40 с. (Серия препринтов "Науч. рекомендации – нар. хоз-ву" / Коми науч. центр УрО Рос. АН).
17. Прокопчук Б.И. Алмазные россыпи и методика их прогнозирования и поисков. М.: Недра, 1979. 248 с.
18. Тарбаев М.Б., Майорова Т.П. Вещественный состав грубообломочных отложений мезозоя (на примере разреза по р.Луза) // Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми: Информ. матер. 2-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1996. С.103-104.
19. Филиппов В.Е., Никифорова З.С. Преобразование частиц самородного золота в процессе олового воздействия // ДАН СССР, 1988. Т. 299. №5. С.1299-1232.
20. Шило Н.А. Основы учения о россыпях. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Наука. 1985. 400 с.
21. Щербаков Э.С., Митяков С.Н. О палеогеографии средней юры в Сысольской котловине и возможных источниках алмазов // Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения: Материалы III Всерос. науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С.96-97.

ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ О ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКАХ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЧЕТЬЮ

А. Б. Макеев, В. А. Дудар, Б. А. Макеев

Комплексное полиминеральное алмаз-золото-редкоземельно-редкометалльно-титановое месторождение Ичетью приурочено к конглобрекчиевому горизонту, залегающему среди мономинеральных кварцевых песчаников пижемской свиты среднего девона (D_2pg). В последнее время оно привлекает пристальное внимание исследователей главным образом нерешенностью вопроса об источниках поступления полезных компонентов, на который существует несколько точек зрения. Прежде всего возможные источники поступления полезных компонентов в девонские терригенные породы можно разделить на две основные группы: эндогенные [6] и чисто осадочные. Среди последних, в свою очередь, выделяются прибрежно-морские (литоральные), аллювиально-дельтовые, эоловые, флювиогляциальные россыпи и т.д. [1-3,7].

Границы распространения горизонта алмазоносной конглобреккции месторождения Ичетью контролируются площадью развития подстилающих отложений малоручейской свиты (D_2mr). Последняя подразделяется на три пачки: нижнюю, среднюю и верхнюю, и состоит из каолинизированных красновато-коричневых, светло-серых и желтовато-серых песчаников, реже гравелитов и нескольких титаносных горизонтов. Малоручейская свита имеет несколько большую площадь распространения на юге Ичетьёвской депрессии. В связи с этим было выдвинуто предположение, что именно она является промежуточным коллектором и источником полезных компонентов для россыпи Ичетью [2], а снос материала происходил с юга.

Одним из возможных способов проверки выдвигаемых гипотез является применение методов математической статистики, а именно факторного анализа, который может выявить меру связей между минералами тяжелого шлиха. Это позволит решить вопрос о справедливости гипотезы о возможных ближайших промежуточных коллекторах.

В результате поисковых работ 1970-1990-х годов, проведенных на Вольско-Вымской гряде Ухтинской ГРЭ, а затем ЗАО Тимангеология, был накоплен обширный материал по минеральному составу девонских терригенных толщ Ичтьюской депрессии. В факторном анализе были использованы результаты минералогического анализа протолок из коренных обнажений по рр. Печорской, Пижме, Средней, Умбе и пробы из керна многочисленных поисковых скважин. Минералогический анализ был проведен Р. М. Дунашевой (ЗАО Тимангеология) и Б. А. Макеевым (Институт геологии Коми научного центра УрО РАН). Использовалась только небольшая часть фактического материала. В табл. 1,2 представлены результаты полного минералогического анализа 42 проб, которые характеризуют содержание полезных компонентов в девонских терригенных осадках нижней и средней пачек титаноносной малоручейской свиты, а также в алмазоносном конглобрективном горизонте пижемской свиты. Расчет средних содержаний минералов (в скобках, %) тяжелого шлиха позволил определить, что минеральные составы указанных пачек малоручейской свиты существенно различаются: ассоциация минералов нижней пачки – лейкоксен (63) – сидерит (15) – лимонит (10) – ильменит (7) – куларит (3) – циркон (1); ассоциация средней пачки – лейкоксен (50) – циркон (19) – ильменит (14) – рутил (12) – гранат (2) – турмалин (1) – сидерит (1).

Шлих пород титаноносной малоручейской свиты более чем на 70% состоит из титановых минералов, среди которых преобладает лейкоксен. Существенно ниже содержания ильменита и рутила. Сильно отличаются составы шлихов нижней и средней пачек. В верхней пачке меньше содержится лейкоксена, в 12 раз выше содержание рутила, в 19 раз – содержание циркона и в 15 раз ниже содержание сидерита. Из редких и редкоземельных минералов только в нижней пачке обнаружены куларит и в заметных количествах высокопробное золото тонкого класса, похожее по составу и морфологическим особенностям на ичтьюское.

По минеральной ассоциации и содержанию компонентов тяжелый шлих продуктивного алмазоносного горизонта пижемской свиты (D_{2pg}) резко отличается от шлиха пород малоручейской свиты. Приведем результаты минералогического анализа (средних содержаний минералов, %) пород из интервалов продуктивного алмазоносного горизонта в скважинах (I) и 10-литровых пробах из коренных обнажений (II): I – лейкоксен (39), ильменит (19), циркон (9), куларит (6.4), ильменорутил (6), колумбит (6), рутил (4.6), монацит (4.1), гранат (4); II – циркон (28), ильменит (26), лейкоксен (17), рутил (5.8), куларит (4.2), гранат (4), колумбит (2.3), ильменорутил (1.6), монацит (1.2), хромшпинелид (1). В пробах из алмазоносного горизонта (D_{2pg}) уменьшилась доля титановых минералов до 50-60%, отсутствует сидерит, появились редкоземельные (куларит, монацит) и ниобиевые минералы (колумбит и ильменорутил), установлено высокое содержание золота и алмазов. Выход тяжелого шлиха из пород алмазонос-

Таблица 1

**Состав тяжелой фракции терригенных отложений
малоручейской титаноносной толщи, %**

Минерал	Нижняя пачка D ₂ mg ₁									
	484-34	58/3	90/7	195-9	266-9	274-78	322/9	14-31	14-23	30-56
Куларит	Ед.зн.	8	Зн.	Ед.зн.	1	7	0	0	2	10
Монацит	0	0	Зн.	Ед.зн.	1	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.
Колумбит	0	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Ед.зн.	0	0	0	0	0
Ильменорутил	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0	0	0
Рутил	9	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.
Лейкоксен	28	67	66	45	92	41	98	73	78	42
Ильменит	39	8	3	Зн.	5	Зн.	2	1	Зн.	14
Циркон	9	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	0	Зн.	Зн.	Зн.
Гранат	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0	Ед.зн.	Ед.зн.
Турмалин	Зн.	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	0	Зн.	0	0	Ед.зн.
Ставролит	0	Зн.	0	Ед.зн.	0	0	0	0	0	0
Сидерит	Ед.зн.	17	7	2	0	52	Ед.зн.	26	16	25
Лимонит	15	Ед.зн.	23	53	0	0	Ед.зн.	0	4	9
Золото, мг/м ³	40	1	60	380	90	60	40	30	1	0

Минерал	Средняя пачка D ₂ mg ₂₋₃									
	444-78	138/11	170/8	290-8	370-21	386-59	434-6	474-54	506-23	514-57
Куларит	0	1	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	2	Ед.зн.	0
Монацит	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	1	Зн.	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.
Колумбит	0	0	Зн.	Зн.	0	0	1	0	Ед.зн.	0
Ильменорутил	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0
Рутил	1	13	3	10	Зн.	10	3	36	21	24
Лейкоксен	53	59	8	80	79	46	48	47	44	33
Ильменит	17	8	58	0	Зн.	22	19	Зн.	15	Зн.
Циркон	27	12	17	10	19	20	17	15	18	36
Гранат	Ед.зн.	6	4	0	Зн.	Ед.зн.	9	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.
Турмалин	2	1	3	Зн.	1	2	Зн.	Зн.	2	Зн.
Ставролит	Зн.	Зн.	0	0	Зн.	Зн.	1	Зн.	0	Ед.зн.
Сидерит	0	Зн.	0	0	1	Ед.зн.	2	0	Зн.	6
Лимонит	Зн.	Зн.	7	0	Зн.	0	Зн.	0	0	1
Золото, мг/м ³	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.	0	0

Примечание. Цифры в заголовке таблицы – номера проб.

ного горизонта изменяется от сотен граммов до нескольких килограммов, что в десятки и сотни раз меньше, чем выход тяжелого шлиха из пород малоручейской свиты.

Анализ корреляционной матрицы показывает, что всю совокупность минералов шлиха всех проб можно условно объединить в три парагенетические минеральные ассоциации: 1) титановую – лейкоксен + ильменит; 2) золото-редкоземельно-редкометаллную – куларит + хромшпинелид + колумбит + монацит + рутил + турмалин + ильменорутил + золото; 3) силикатную – циркон + гидроксиды железа (лимонит) + гранат (в основном альмандин).

Состав тяжелой фракции терригенных отложений
Пижемского продуктивного конглобрекчиевого горизонта, %

Минерал	Нижняя пачка D ₂ mg ₁									
	484-34	58/3	90/7	195-9	266-9	274-78	322/9	14-31	14-23	30-56
Куларит	Ед.зн.	8	Зн.	Ед.зн.	1	7	0	0	2	10
Монацит	0	0	Зн.	Ед.зн.	1	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.
Колумбит	0	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Ед.зн.	0	0	0	0	0
Ильменорутил	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0	0	0
Рутил	9	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.
Лейкоксен	28	67	66	45	92	41	98	73	78	42
Ильменит	39	8	3	Зн.	5	Зн.	2	1	Зн.	14
Циркон	9	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	0	Зн.	Зн.	Зн.
Гранат	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0	Ед.зн.	Ед.зн.
Турмалин	Зн.	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	0	Зн.	0	0	Ед.зн.
Ставролит	0	Зн.	0	Ед.зн.	0	0	0	0	0	0
Сидерит	Ед.зн.	17	7	2	0	52	Ед.зн.	26	16	25
Лимонит	15	Ед.зн.	23	53	0	0	Ед.зн.	0	4	9
Золото, мг/м ³	40	1	60	380	90	60	40	30	1	0

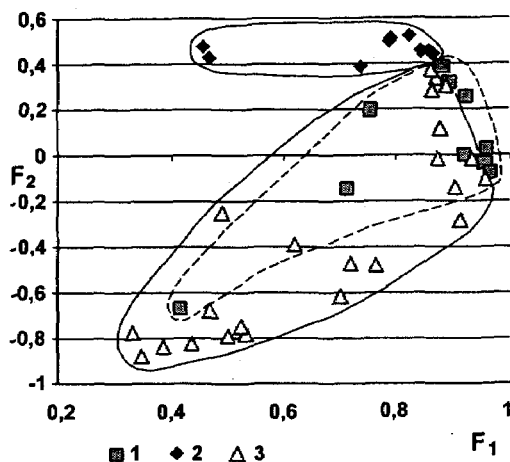
Минерал	Средняя пачка D ₂ mg ₂₋₃									
	444-78	138/11	170/8	290-8	370-21	386-59	434-6	474-54	506-23	514-57
Куларит	0	1	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	2	Ед.зн.	0
Монацит	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	1	Зн.	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.
Колумбит	0	0	Зн.	Зн.	0	0	1	0	Ед.зн.	0
Ильменорутил	Зн.	Зн.	Ед.зн.	Зн.	Зн.	Зн.	Зн.	0	Ед.зн.	0
Рутил	1	13	3	10	Зн.	10	3	36	21	24
Лейкоксен	53	59	8	80	79	46	48	47	44	33
Ильменит	17	8	58	0	Зн.	22	19	Зн.	15	Зн.
Циркон	27	12	17	10	19	20	17	15	18	36
Гранат	Ед.зн.	6	4	0	Зн.	Ед.зн.	9	Зн.	Ед.зн.	Ед.зн.
Турмалин	2	1	3	Зн.	1	2	Зн.	Зн.	2	Зн.
Ставролит	Зн.	Зн.	0	0	Зн.	Зн.	1	Зн.	0	Ед.зн.
Сидерит	0	Зн.	0	0	1	Ед.зн.	2	0	Зн.	6
Лимонит	Зн.	Зн.	7	0	Зн.	0	Зн.	0	0	1
Золото, мг/м ³	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.	0	0	Ед.зн.	0	0

Для выявления меры связей между минералами тяжелого шлиха был использован метод главных компонент факторного анализа. Результаты расчетов на первые четыре фактора, которые описывают изменчивость минерального состава шлихов на 38%, представлены в табл.3. В факторном анализе возможно применение только однородной выборки значений компонентов, не допускается смешение количественных и качественных характеристик. Поэтому качественные значения компонентов "Ед.зн.", "Зн." и 0 были условно заменены в порядке их перечисления на минимальные значения цифры 0.02, 0.01, 0.001.

Матрица факторных нагрузок и векторов суммарных вкладов факторов в изменчивость элементов системы V_k

Минералы и признаки	Обо- значение	Факторные нагрузки			
		F1	F2	F3	F4
Куларит	Kul	-0.27	0.20	-0.15	-0.07
Монацит	Mon	-0.50	0.24	-0.20	-0.38
Колумбит	Klb	-0.42	0.16	-0.52	-0.65
Ильменорутит	Imr	-0.42	0.20	-0.27	-0.66
Рутит	Rut	-0.01	-0.14	0.61	-2.19
Лейкоксен	Lcx	3.22	1.75	0.12	-0.12
Ильменит	Ilm	0.99	-2.12	-2.74	0.39
Циркон	Zrc	0.89	-2.41	2.47	0.57
Гранат	Grt	-0.35	-0.08	0.12	-0.18
Турмалин	Tur	-0.55	0.17	0.10	-0.08
Ставролит	Stv	-0.65	0.33	0.09	-0.04
Сидерит	Sid	-0.39	0.76	0.12	2.58
Лимонит	Lim	-0.48	0.51	0.12	1.06
Золото	Au	-0.65	0.31	0.09	-0.06
Положение пачек в разрезе (1, 2, 3)	h	-0.42	0.13	0.04	-0.16
Вклады векторов, %		24.17	9.33	3.29	1.23
Доли векторов		0.575	0.222	0.080	0.029

Результаты факторного анализа представлены на диаграмме (см. рисунок) в виде фигуративных точек в координатах двух главных факторов F_1 (векторная нагрузка 24,17%) и F_2 (9,33%). Первый фактор описывает изменчивость содержаний двух совокупностей минералов: совокупности главных компонентов шлихов – лейкоксена, ильменита и циркона ($Lcx+Ilm+Zrc$), а также противоположной ей минеральной ассоциации ($Stv+Au+Tur+Mon+Lim+Kol+Imr+Sid$). Вероятно, это фактор смешения минеральных компонентов из двух источников. Второй фактор, как видно из его наполнения (табл. 1), описывает изменчивость главных компонентов шлиха нижней малоручейской пачки ($Lcx+Sid+Lim$) – ($Ilm+Zrc$). Его можно интерпретировать как гидродинамический параметр россыпеобразования промежуточного коллектора [7]. Третий и четвертый факторы несут сравнительно небольшую векторную нагрузку (в сумме 4,5%), поэтому ими можно пренебречь и в интерпретации не учитывать. На диаграмме видно, что поля фигуративных точек проб из трех объектов сравнения разделились. Наиболее сильно отличаются пробы из продуктивного алмазоносного горизонта и средней малоручейской пачки, их поля не пересекаются. Из этого можно заключить, что это два разных в генетическом плане объекта. Несколько иное можно предположить в отношении связей нижней малоручейской пачки и



Фигуративные точки шлиховых проб в координатах факторов F_1 и F_2 .
1, 2 – нижняя и средняя пачки малоручейской свиты, 3 – конглобрекция
пижемской свиты.

продуктивного алмазоносного горизонта. Поля фигуративных точек этих двух объектов сближены и взаимопересекаются. Напрашивается вывод о том, что нижняя малоручейская пачка D_2mg_1 могла быть промежуточным коллектором, размыв которой мог формировать тяжелый шликс продуктивного конглобрекционного горизонта пижемской свиты, по крайней мере в отношении титансодержащих минералов и золота. Вопрос об источниках редкоземельно-редкометалльных минералов и собственно алмазов остается открытым, поскольку их наличие в подстилающих терригенных толщах малоручейской свиты не установлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант “Ведущие научные школы” 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дудар В.А. Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы, 1996. № 4. С.80-90.
2. Дудар В.А. Формирование палеороссыпи Ичетью и основные направления работ на алмазы по Вольско-Вымской гряде // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С.35-38.

3. Дудар В.А., Макеев А.Б. Структурно-тектоническая модель рудообразования и геоморфологические условия формирования россыпей Среднего Тимана // Геология европейского севера России. Сыктывкар, 1999. Сб. №3. С.108-120. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып.100).

4. Макеев А.Б., Дудар В.А. Минералогия алмазов Тимана. СПб: Наука, 2001. 336 с.

5. Макеев А.Б., Макеев Б.А. Новые данные об алмазах и минералах спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО Российской АН; Вып.424).

6. Макеев А.Б., Рыбальченко А.Я., Дудар В.А., Шаметко В.Г. Новые перспективы алмазоносности Тимана // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы: Материалы XIII Геологического съезда Республики Коми. Т.4. Сыктывкар, 1999. С.63-66.

7. Щербаков Э.С., Плякин А.М., Битков П.П. Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С.39-40.

МИНЕРАЛОГИЯ КОНГЛОМЕРАТОВ ВАШКИНСКОЙ ЗОНЫ МЕЗОЗОЙСКОЙ ТЕКТОНОМАГМАТИЧЕСКОЙ АКТИВИЗАЦИИ (ЗАПАДНОЕ ПРИТИМАНЬЕ)

В. В. Хлыбов, С. Н. Митяков

Платформенный характер развития региона Западного Притиманья обусловил специфику процессов осадконакопления, в том числе осадочного рудогенеза, и предопределил комплекс связанных с ним полезных ископаемых, который специфичен как по видовому составу, так и по масштабу рудопроявлений. Однако в последнее время выявляется ряд фактов, которые не укладываются в такую схему.

В пределах выделенной ранее Вашкинской зоны мезозойской активизации [1] наряду с другими необычными геологическими проявлениями (при стандартном для платформенного режима минерагеническом фоне) в бассейне р. Бол. Ыи (левого притока р. Вашки) обнаружена зона наложенной аллофановой минерализации (ЗАМ). Эта зона приурочена к базальному интервалу сысольской свиты средней юры (байос-бат), залегающей на пестроцветах нижнего триаса (индский-оленьский (?) ярусы). Базальный интервал сысольской свиты сложен мелковалунно-гравийно-галечным конгломератом в разнозернистом песчаном матриксе. Степень окатанности псефитового материала высокая (K окатанности 0,6 - 0,8), что может указывать на аллювиальные обстановки осадконакопления с дальним переносом обломочного материала, при котором неизбежно разрушение слабых разностей горных пород. В литологическом составе псефитов конгломерата присутствуют (по мере убывания) кварциты и кварцитопесчаники, кремнистые породы, яшмоиды, метаморфические сланцы, жильный кварц, окремненные известняки, доломиты, аргиллиты, изверженные породы основного и среднего рядов, туфогенные породы. Степень литификации отложений невысокая, но рыхлые разности отсутствуют.

В дополнение к геологической характеристике конгломерата ниже приводится минеральный состав терригенной фракции с размерностью зерен >0.2 и <0.2 мм (табл. 1), в которой наблюдается интересная закономерность. В более крупнозернистой фракции (>0.2) заметно, хоть и незначительное, преоблада-

ние амфибола, пироксена, эпидота и других неустойчивых к выветриванию минералов, что свидетельствует об их близости к источникам размыва.

Собственно ЗАМ представляет собой конгломерат, в котором роль цемента конгломерата выполняет аллофан.

Аллофан как минеральный вид обладает рядом специфических свойств и является некристаллическим (аморфным) твердым веществом. Он относится к обширной группе оксидов сложного состава $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ - аллофаноидов, которые представляют собой коллоидные смеси и твердые растворы свободных глинозема и кремнезема, образовавшиеся в результате их совместной коагуляции [5].

Таблица 1

Минеральный состав конгломерата, % от фракции

Минерал	Фракция									
	Тяжелая нез/м		I э/м		II э/м		III э/м		магнитная	
	>0.2	<0.2	>0.2	<0.2	>0.2	<0.2	>0.2	<0.2	>0.2	<0.2
Амфибол	60	0.5	Ед.зн.	1.5	3	Ед.зн.	22	26	—	—
Барит	Ед.зн.	Ед.зн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Гематит	—	—	Ед.зн.	29	20	32	Ед.зн.	1	—	—
Гранаты	2	0.5	Ед.зн.	9	3	1	40	28	—	—
Дистен	66	61	—	—	—	—	2.5	—	—	—
Ильменит	—	—	—	52	69	67	1	6	—	—
Колумбит	—	Ед.зн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Лейкоксен	1.5	3	—	—	—	—	—	—	—	—
Лимонит	Ед.зн.	3	—	8	Ед.зн.	Ед.зн.	17	23	—	—
Магнетит	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
Мусковит	Ед.зн.	—	—	Ед.зн.	—	Ед.зн.	2	0.5	—	—
Оливин	Ед.зн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирит	1	1	—	Ед.зн.	—	—	—	1	—	—
Пироксены	7	4	—	—	—	—	1.5	3.5	—	—
Рутил	Ед.зн.	2	—	—	—	Ед.зн.	—	Ед.зн.	—	—
Ставролит	1	2	—	—	4	—	11	1.5	—	—
Турмалин	6	2.5	—	—	—	Ед.зн.	1	0.5	—	—
Эпидот	13	10	Ед.зн.	—	Ед.зн.	Ед.зн.	2	7	—	—
Циркон	Ед.зн.	Ед.зн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Хромшпинелиды	—	Ед.зн.	—	0.5	—	Ед.зн.	—	0.5	—	—

История открытия этого минерала в регионе достаточно проста. Макроскопически аллофан в изучаемом конгломерате – это белое почковидное твердое вещество натечной формы, которое было диагностировано в полевых условиях как каолинит. Впоследствии, на начальном этапе исследований, такое определение косвенно подтвердилось данными рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1.), показавшими высокое содержание оксида алюминия в образцах, взятых в разных концах обнажения и имеющих разный состав, %: Al_2O_3 31.682, SiO_2 28.113, K_2O 0.020, CaO 1.418, TiO_2 0.022, MnO 0.005, Fe_2O_3 0.230, P_2O_5 0.790, nnn 37.72.

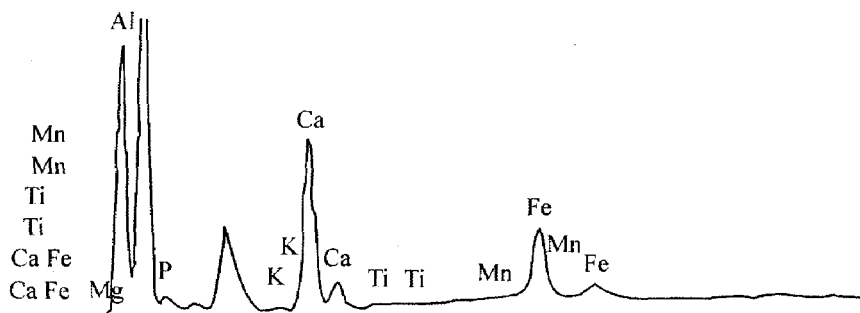


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца.

В природе таким или приблизительно таким химическим составом обладает рентгеноаморфный аллофан. Кроме того, аллофановая природа образца подтвердилось термическим анализом – кривая ДТА на термограмме (рис.2) полностью соответствует кривой ДТА эталонного аллофана [3].

Пересчет результатов химического анализа (табл.2, аналитик Т.А. Косарева) на молекулярные отношения SiO_2 к Al_2O_3 дал результат, близкий к 1 (1.18:1), что вполне отвечает аллофану.

Однако рентгеноструктурный анализ не обнаружил в образцах ни малейших признаков присутствия каолинита, на дифрактограмме зафиксировались лишь слабоинтенсивные горбообразные полосы с их максимумами межплоскостных расстояний в пределах 13–15, 3.50 и 2.30 Å, свидетельствующие о том, что образцы обладают признаками кристаллической решетки (рис.3).

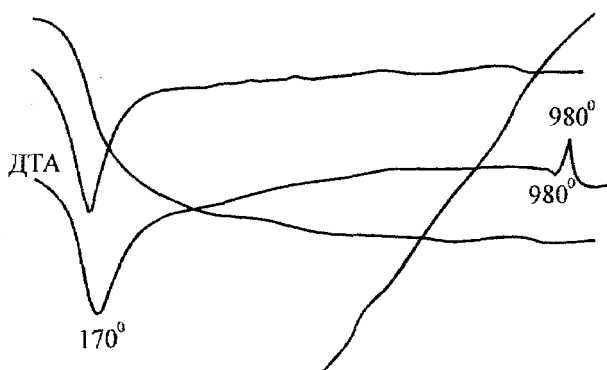


Рис. 2. Термограмма аллофана.

Более подробные сведения об аллофане приводились ранее [4], здесь следует лишь отметить, что основным и достаточно сенсационным результатом его исследования (с использованием микронзондового сканирующего микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром и электронного микроскопа TESLA-S-500) стало доказательство не аморфного, а кристаллического состояния аллофана (рис. 4). На электронно-микроскопических снимках видно множество кристаллов призматического облика, кристаллы хорошо огранены и по предварительным данным относятся к классу симметрии *mmm* орторомбической сингонии (рис.5).

Ареал развития аллофановой минерализации имеет четкие резкие границы без следов постепенного перехода. Морфологически ЗАМ представляет собой асимметричное грибообразное тело протяженностью около 5 м при максимальной мощности до 1 м с утоненным по длине СЗ замыканием и более мощным ЮВ ограничением. Верхняя граница ЗАМ выпуклая, нижняя имеет бахромчатый вид из-за “сосулк”, напоминающих подводящие (или проникающие) кана-

Таблица 2

Химический состав аллофана и белого налета, мас. %

Оксид	Аллофан	Налет	Оксид	Аллофан	Налет
SiO ₂	24.44	Не обн.	K ₂ O	(0.030)	0.02
TiO ₂	(0.003)	Не обн.	P ₂ O ₅	0.52	Не обн.
Al ₂ O ₃	35.05	8.93	П.п.п.	37.63	77.96
Fe ₂ O ₃ (общ.)	0.10	2.00	Сумма	99.61	100.35
MnO	Не обн.	0.55	H ₂ O	21.15	23.94
MgO	Не обн.	3.17	CO ₂	1.94	Не обн.
CaO	1.76	0.56	FeO	(0.02)	7.07
Na ₂ O	0.082	0.05	SiO ₂ (своб.)	10.32	-
			S(общ.)	-	15.37

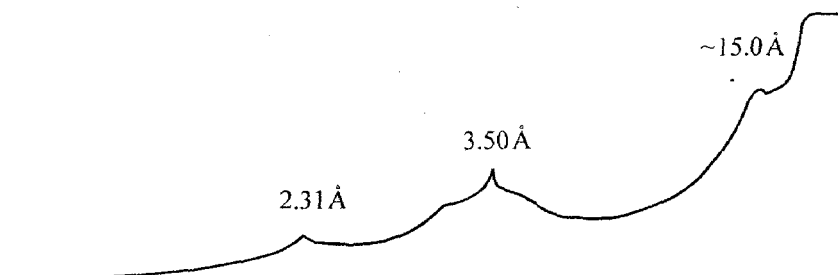


Рис. 3. Дифрактограмма образца.



Рис.4. Электронограмма аллофана.

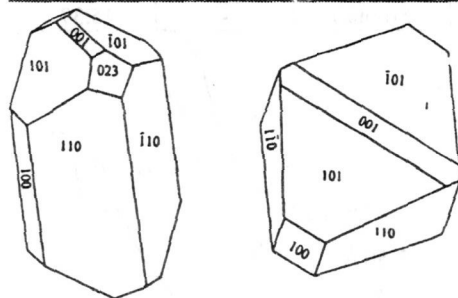
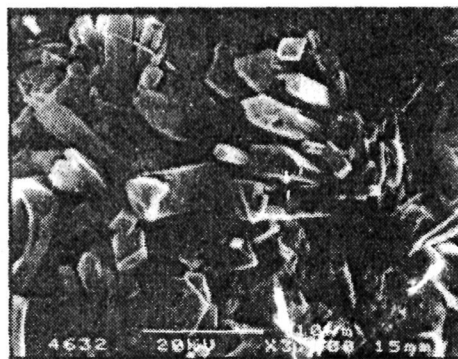


Рис.5. Кристаллы аллофана. Морфологическое моделирование кристалла сделано д.г.-м.н. В. И. Ракиным.

лы, похожие на прожилки (рис.6) мощностью в первые сантиметры. Они секут или огибают гальку и мелкие валунчики, создавая сложный объемный рисунок.

Помимо аллофанового цемента интересной особенностью ЗАМ является наличие в псефитовой составляющей конгломератов мелких валунов и галек, иногда почти полностью замещенных аллофаном. Общие контуры таких объектов только угадываются по корке аллофана на первичной поверхности (рис. 7). Внутренний объем этих тел представляет собой пятнисто-объемную мозаику зон аллофана и первичного вещества горных пород при подавляющем преобладании первого. Границы этих зон неясные, расплывчатые, что, по видимому, свидетельствует о постепенном замещении первичного вещества аллофаном.

Аллотигенный характер обломочного материала, перенесшего длительную аллювиальную обработку, предполагает высокую монолитность окатанных обломков, поступивших в бассейн р.Бол.Ыи из географически удаленных районов. В то же время в ЗАМ наблюдаются признаки мгновенного (ударного) проникновения аллофана – крупная галька и мелкие валуны разбитые системой трещин, выполненных аллофаном (рис.7). С учетом этого обстоятельства процессы возникновения трещин, заполнения их аллофаном и образования грибовидной формы ЗАМ, по мнению одного из авторов

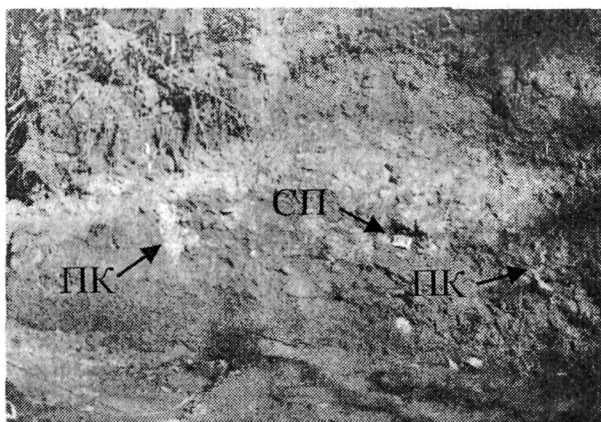


Рис. 6. Общий вид северо-западного замыкания зоны аллофановой минерализации. Видны подводящие каналы (ПК); СП - спичечный коробок.



Рис. 7. Мелкий валун (справа от спички) с системой трещин, заполненных аллофаном; слева - валун, полностью замещенный аллофаном.

данной статьи (С.Н. Митякова), могли произойти по следующей схеме:

1-я стадия – нарушение монолитности аллотигенного материала под воздействием ударного агента с возникновением системы трещин;

2-я стадия – внедрение аллофанового геля или суспензии под давлением по системе трещин с раздвиганием стенок трещин, т.е. увеличение начального объема валуна и всей ЗАМ;

3-я стадия – формирование аллофана из геля или суспензии;

4-я стадия – образование друзовидных агрегатов микрокристаллического аллофана в пустотах.

Однако автору гипотезы не удалось установить характер агентов ударного воздействия, время возникновения и начала развития процесса. Очевидно только, что процесс аллофанизации конгломератов наложен на образования среднеюрского возраста, т.е. является послесреднеюрским. Скорее всего источник аллофана был глубинным, так как верхняя поверхность ЗАМ имеет резкую границу без следов проникновения аллофансодержащих растворов из гипсометрически выше расположенных горизонтов.

Ранее нами не рассматривался генезис аллофана и лишь констатировался факт его кристаллохимического состояния [4]. Однако в связи с приведенной выше точкой зрения на формирование ЗАМ, следует высказать некоторые замечания. Так, не вдаваясь в глубину проблемы и не оспаривая существования “агентов ударного воздействия”, все же трудно согласиться с “глубинным внедрением аллофанового геля или суспензии под давлением”. И еще, образование друзовидных агрегатов аллофана осуществлялось действительно непосредственно в геле, но не в пустотах. Их там (пустот) просто нет.

Как упоминалось, конгломератовый слой является базальным горизонтом сысольской свиты средней юры. В ней выделяется на всем протяжении Мезенской синеклизы с юга на север вплоть до п-ова Канин песчаная толща (бат), которая характеризуется одной минералогической особенностью: в ней наблюдается высокая насыщенность дисперсной (глинистой) фракции каолинитом и мусковитом. Если подтвердится, что аллофанизация конгломератов – процесс послесреднеюрский, то можно будет предположить, что рассматриваемое нами явление сродни современному гипергенезу в субарктических условиях, описанному ранее Н.П.Юшкиным [6]. В нашем случае источником коллоидных растворов, содержащих глинозем и кремнезем, являются каолинит и слюда. Их разложение и образование аллофана можно выстроить в следующую схему.

На контакте песчаной толщи бата с песчанистыми глинами келловей повсеместно в регионе встречаются конкреции сидерита и пирита. Оказавшись на поверхности, они окисляются и покрываются белым налетом, маркируя тем самым контакт вмещающих их пород. Химический состав вытяжки из келловейских запесоченных глин показывает значительное содержание в ней иона SO_4^{2-} (табл.2), из чего следует вывод о наличии в этих породах растворов сульфатного типа. Мигрируя через песчаную толщу бата, сульфатные растворы обогащались кремнеземом и глиноземом и при достижении определенной концентрации этих оксидов коагулировали, заполняя трещинки в гальке и валунах и одновременно цементируя псефитовую породу.

Учитывая все сказанное, можно сделать вывод о том, что образование аллофана было результатом сернокислотного выветривания каолинита и мусковита.

Геохимическим барьером дальнейшего распространения силикатно-глиноземных коллоидов служила щелочная среда монтмориллонитовых глин нижнего триаса, подстилающих ЗАМ.

Авторы сознают, что представленный материал во многом является дискуссионным и благодарят за полезные советы Я.Э. Юдовича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митяков С.Н. Вашкинская зона мезозойской активации // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России. Т.2. Сыктывкар: Геопринт, 1999.
2. Термический анализ минералов и горных пород. Л.:Недра, 1974. 379 с.
3. Попов С.А., Хлыбов В.В. Типоморфизм слоистых силикатов юрских отложений юго-западной части Сысольского прогиба // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 1996. ¹ 25. С.79-89.
4. Хлыбов В.В., Филлипов В.Н. Комплексное изучение аллофана // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества: Материалы Междунар. минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С.92-99.
5. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 653 с.
6. Юшкин Н.П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Л.: Наука, 1980. 375 с.

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ РАСТВОРИМОСТИ В ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ ПРОСТОГО ТИПА

М. А. Рязанов, А. М. Асхабов

Для интерпретации природных кристаллогенетических процессов фундаментальное значение имеет знание закономерностей кристаллизации из многокомпонентных растворов как более распространенного случая фазообразования [1, 2]. Однако до последнего времени внимание ростовиков привлекали главным образом одно- и двухкомпонентные системы. Большинство теоретических моделей роста кристаллов также построено по этим простым системам. С выходом на более сложные системы и в связи со специфичностью протекающих процессов задачи кристаллогенетических исследований многократно усложняются. В частности, даже, казалось бы, простые вопросы экспериментального изучения и теоретического прогнозирования фазовых диаграмм вызывают определенные затруднения. Между тем без точных знаний о равновесном состоянии системы невозможно анализировать фазовые, кинетические, морфологические и анатомические данные, составляющие главный предмет экспериментального минералогического кристаллогенезиса. В связи с этим серии статей, посвященных проблемам многокомпонентной кристаллизации и образованию смешанных кристаллов, мы начинаем с обсуждения вопроса о теоретическом определении растворимости в тройных водно-солевых системах модельных объектов кристаллогенетических исследований.

Многокомпонентные растворы, в которых химический потенциал растворителя поддерживается постоянным, будем называть *изоактивными растворами*. Интерес к этому типу растворов возник в последние десятилетия в связи с тем, что при определенных условиях такие растворы подчиняются правилу Здановского [3], утверждающего неизменность химического потенциала растворителя при образовании многокомпонентного раствора в результате смешения изоактивных граничных бинарных растворов отдельных электролитов. Многие свойства многокомпонентных растворов в этом случае могут быть рассчитаны на основе известных свойств граничных бинарных растворов. В частности, легко рассчитываются изотермы растворимости компонентов в тройных водно-солевых системах.

Системы или растворы, подчиняющиеся правилу Здановского, были названы *простыми* [4]. Обычно правило Здановского выполняется в системах без химического взаимодействия между растворенными компонентами. Аксиоматика этого нового класса растворов при образовании многокомпонентного раствора в изопиестических условиях из соответствующих растворов отдельных компонентов может быть выражена следующими утверждениями [5]:

- 1) тепловой эффект смешения равен нулю,
- 2) объемный эффект смешения равен нулю,
- 3) изменение энтропии системы при описанном процессе смешения равно изменению энтропии при образовании соответствующей идеальной газовой смеси из растворенных веществ.

Химический потенциал растворенных компонентов в тройном водно-солевом растворе простого типа может быть представлен в виде суммы химического потенциала соответствующего компонента в изопиестическом бинарном растворе и некоторой функции отношения моляльных концентраций растворенных веществ в тройном растворе. В общем случае k – компонентного раствора простого типа это уравнение имеет вид [6]

$$\mu_i = \mu_i^{00}(T, p, a_w) + f_i(x'_1, x'_2, \dots, x'_{k-2}), \quad (1)$$

где $f_i(x'_1, x'_2, \dots, x'_{k-2})$ – упомянутая функция осмотических мольных долей ионов растворенных электролитов, рассчитанных без учета растворителя. В случае тройного раствора имеем

$$\mu_i = \mu_i^{00}(T, p, a_w) + f_i(x'_1). \quad (2)$$

Из этого уравнения следует, что на изопотенциале растворителя (линии его постоянного химического потенциала) приращение химического потенциала растворенного компонента является функцией только отношений моляльных концентраций растворенных веществ или величин x'_i . Таким образом, в случае тройной водно-солевой системы с общим ионом можем записать (рис. 1)

$$\mu_{AX}(b) - \mu_{AX}(a) = \mu_{AX}(d) - \mu_{AX}(c) \quad (3)$$

и

$$\mu_{BX}(b) - \mu_{BX}(a) = \mu_{BX}(d) - \mu_{BX}(c), \quad (4)$$

где $\mu_i(a)$, $\mu_i(b)$, $\mu_i(c)$, $\mu_i(d)$ – значения химических потенциалов i -го компонента в соответствующей фигуративной точке тройного раствора. Из уравнений (3) и (4) также следует, что

$$\mu_{AX}(d) - \mu_{AX}(b) = \mu_{AX}(c) - \mu_{AX}(a) \quad (5)$$

и

$$\mu_{BX}(d) - \mu_{BX}(b) = \mu_{BX}(c) - \mu_{BX}(a), \quad (6)$$

т.е. приращение химического потенциала растворенных компонентов при движении вдоль изопотенциала растворителя от одной секущей к другой не зависит от положения изопотенциала растворителя или величины его химического потенциала. Для использования этих закономерностей с целью построения, например, изопотенциала соединения ВХ необходимо построить в пространстве координат m_{AX} , m_{BX} (рис. 2) такую сетку изопотенциалов растворителя и секущих, выходящих из начала координат, чтобы изменение химического потенциала этого компонента при переходе вдоль секущих от одного изопотенциала к другому стало равно изменению химического потенциала этого компонента при переходе от одной секущей к другой вдоль изопотенциалов растворителя. Тогда значение химического потенциала ВХ в точках a, b, c, d будет одним и тем же, а сами эти точки будут принадлежать изопотенциалу ВХ, выходящему из точки a . Очевидно, изопотенциал ВХ, выходящий из точки e , соответствующей его растворимости в данном растворителе, будет одновременно изотермой растворимости этого компонента в изучаемой тройной системе.

Химический потенциал электролита АХ может быть записан в виде [7]

$$\begin{aligned} \mu_{AX} = & \mu_{AX}^{00} + \nu_{X(AX)} RT \ln \left(1 + \frac{\nu_{X(BX)}}{\nu_{X(AX)}} \cdot \alpha_{BX} \right) - \\ & - \nu_{AX} RT \ln \left(1 + \frac{\nu_{BX}}{\nu_{AX}} \cdot \alpha_{BX} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\alpha_{BX} = \frac{m_{BX}}{m_{AX}}$ — отношение моляльных концентраций электролитов ВХ и

АХ, ν_X — стехиометрические числа анионов в молекулах соответствующих электролитов, ν — общее число ионов в молекулах этих электролитов. Из уравнения (7) следует, что изменение химического потенциала АХ при переходе вдоль изопотенциала растворителя от одной секущей к другой дается выражением

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_{AX}}{RT} = & \Delta \left\{ \nu_{X(AX)} \ln \left(1 + \frac{\nu_{X(BX)}}{\nu_{X(AX)}} \cdot \alpha_{BX} \right) - \right. \\ & \left. - \nu_{AX} \ln \left(1 + \frac{\nu_{BX}}{\nu_{AX}} \cdot \alpha_{BX} \right) \right\} = -\delta. \end{aligned} \quad (8)$$

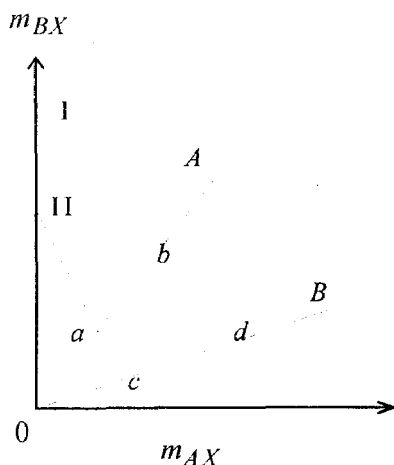


Рис. 1. Расположение изопотенциалов растворителя (I и II) и секущих (OA и OB) в тройной системе AX - BX - H₂O простого типа.

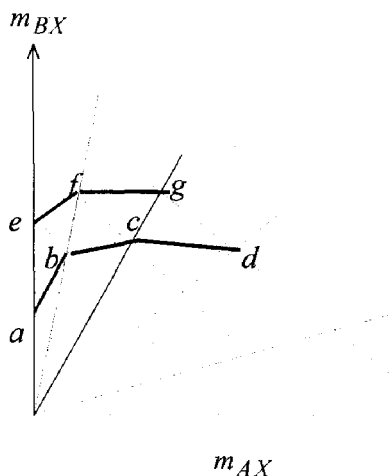


Рис. 2. Построение изопотенциала соединения BX (a, b, c, d) и изотермы его растворимости (e, f, g) в тройной системе AX - BX - H₂O простого типа.

В данном случае величина $\frac{\Delta\mu_{AX}}{RT}$ отрицательна, так как согласно термодинамическим условиям устойчивости химический потенциал AX с возрастанием α_{BX} уменьшается. Сеть секущих, расстояния между которыми соответствуют величине δ , может быть построена решением уравнения

$$F(n, \alpha_{BX}) = \nu_{X(AX)} \ln \left(1 + \frac{\nu_{X(BX)}}{\nu_{X(AX)}} \cdot \alpha_{BX} \right) - \nu_{AX} \ln \left(1 + \frac{\nu_{BX}}{\nu_{AX}} \cdot \alpha_{BX} \right) + n\delta = 0, \quad (9)$$

при различных целочисленных значениях $n = 1, 2, \dots$. Каждому значению n соответствует своя секущая, положение которой задается величиной α_{BX} , являющейся тангенсом угла наклона соответствующей секущей в системе координат m_{AX} , m_{BX} .

Для построения аналогичного набора изопотенциалов растворителя, характеризующегося той же величиной δ изменения логарифма активности AX, вос-

пользуемся уравнением Гиббса - Дюгема для бинарного водного раствора AX:

$$\frac{1000}{M_w} d \ln a_w + m_{AX}^{00} d \ln a_{AX}^{00} = 0 \quad (10)$$

или

$$m_{AX}^{00} \frac{d \ln a_{AX}^{00}}{dm_{AX}^{00}} = v_{AX} \frac{d(m_{AX}^{00} \cdot \phi_{AX}^{00})}{dm_{AX}^{00}}, \quad (11)$$

где a_{AX}^{00} и ϕ_{AX}^{00} – термодинамическая активность электролита AX в его изопиестическом бинарном растворе и осмотический коэффициент этого раствора. Заменяв полные дифференциалы в левой части уравнения (11) конечными приращениями, получаем

$$\Delta m_{AX}^{00} = \frac{m_{AX}^{00} \cdot \delta}{v_{AX} \frac{d(m_{AX}^{00} \cdot \phi_{AX}^{00})}{dm_{AX}^{00}}}. \quad (12)$$

Используя уравнение (12), можно определить для данного приращения δ логарифма активности AX расстояние Δm_{AX}^{00} между изопотенциалами растворителя по оси m_{AX} . Уравнение (12), очевидно, справедливо лишь при достаточно малых величинах δ .

Если изучается растворимость кристаллогидрата $AX \cdot hH_2O$, то уравнение (12) принимает вид

$$\Delta m_{AX}^{00} = \frac{m_{AX}^{00} \cdot \delta}{v_{AX} (1 - 0.001 M_w h m_{AX}^{00}) \cdot \frac{d(m_{AX}^{00} \cdot \phi_{AX}^{00})}{dm_{AX}^{00}}}. \quad (13)$$

Соответствующие изопиестические моляльные концентрации BX в его бинарном водном растворе находятся решением уравнения

$$v_{AX} \phi_{AX}^{00} m_{AX}^{00} = v_{BX} \phi_{BX}^{00} m_{BX}^{00}, \quad (14)$$

которое является следствием равенства термодинамической активности воды в изопиестических бинарных растворах отдельных электролитов.

Пересечение найденного выше набора секущих с аналогичным набором изопотенциалов растворителя дает искомую сеть секущих и изопотенциалов ра-

створителя, через узлы которой проходят изопотенциалы AX или его гидрата. Аналогичным способом может быть построена сеть секущих и изопотенциалов растворителя, узлы которой принадлежат изопотенциалам BX или его гидратам.

Использование уравнений (12) – (14) возможно, если известна функциональная зависимость осмотических коэффициентов ϕ_i от моляльности данного компонента в его бинарном растворе в данном растворителе. В настоящее время известно довольно много полуэмпирических уравнений, описывающих эту зависимость. Наибольшей популярностью пользуется уравнение Питцера [8, 9], которое и было применено нами при разработке компьютерной программы построения изотермы растворимости в тройной системе AX - BX - H₂O простого типа. Важно отметить, что предлагаемый метод является термодинамически строгим в рамках используемого полуэмпирического уравнения для описания функциональной зависимости $\phi_i(m)$. Результаты расчетов изотерм растворимости (главным образом в системах с общим катионом) по разработанной программе и их сравнение с экспериментальными данными приведены на рис. 3-18.

Для расчетов были выбраны системы, которые подчиняются правилу Здановского. Таким образом, в рамках модели простых растворов, по-видимому, можно вычислить практически все свойства тройных водно-солевых раство-

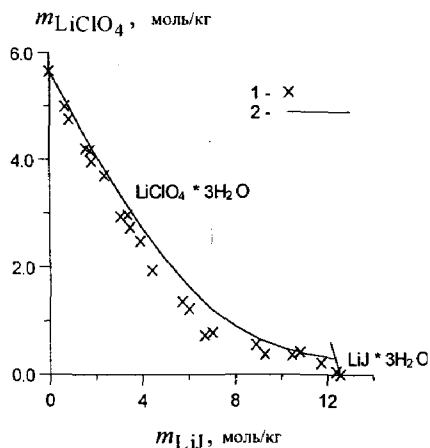


Рис. 3. Изотерма растворимости в системе LiClO₄ – LiI – H₂O при 298.15 К: 1 – эксперимент [10], 2 – настоящий метод.

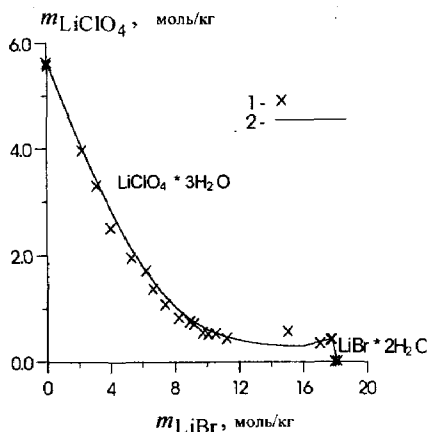


Рис. 4. Изотерма растворимости в системе LiClO₄ – LiBr – H₂O при 298.15 К: 1 – эксперимент [10], 2 – настоящий метод.

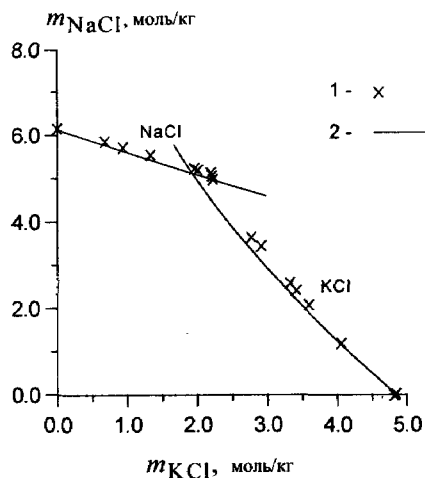


Рис. 5. Изотерма растворимости в системе NaCl - KCl - H₂O при 298.15K: 1 - эксперимент [11]; 2 - настоящий метод.

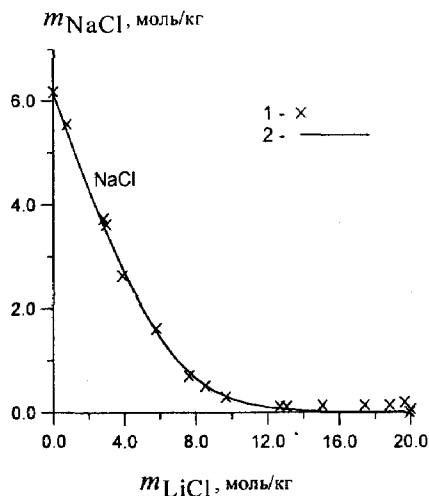


Рис. 6. Изотерма растворимости в системе NaCl - LiCl - H₂O при 298.15K: 1 - эксперимент [12]; 2 - настоящий метод.

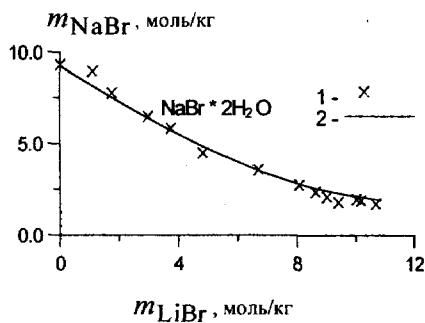


Рис. 7. Изотерма растворимости в системе NaBr - LiBr - H₂O при 298.15K: 1 - эксперимент [13]; 2 - настоящий метод.

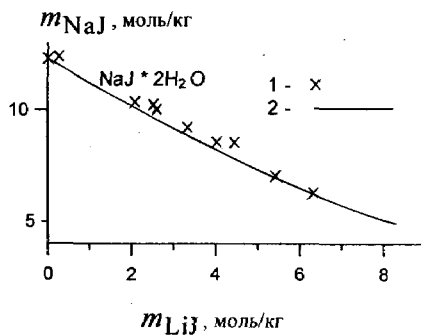


Рис. 8. Изотерма растворимости в системе NaJ - LiJ - H₂O при 298.15K: 1 - эксперимент [14]; 2 - настоящий метод.

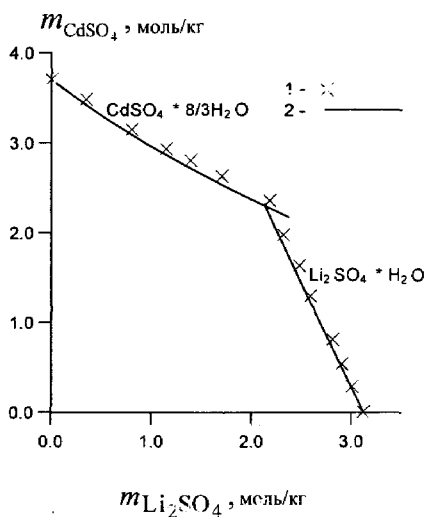


Рис. 9. Изотерма растворимости в системе $\text{CdSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [15]; 2 - настоящий метод.

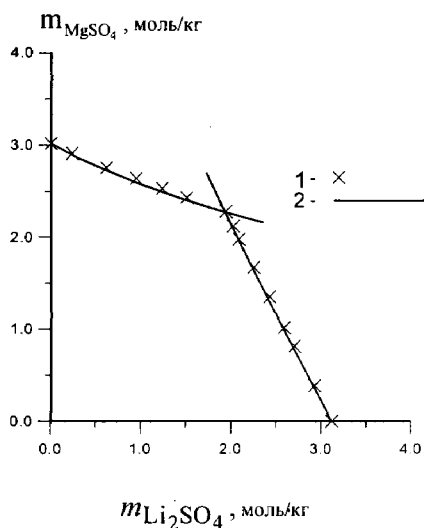


Рис. 10. Изотерма растворимости в системе $\text{MgSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [16]; 2 - настоящий метод.

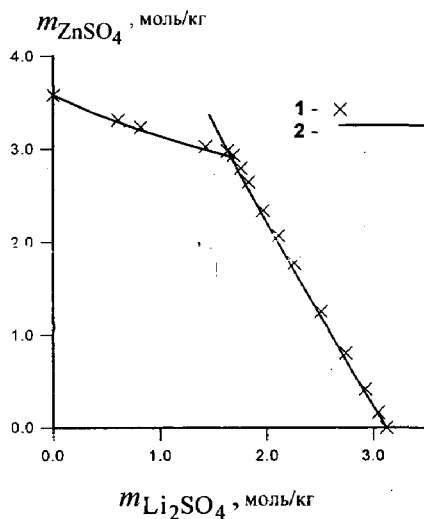


Рис. 11. Изотерма растворимости в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [16]; 2 - настоящий метод.

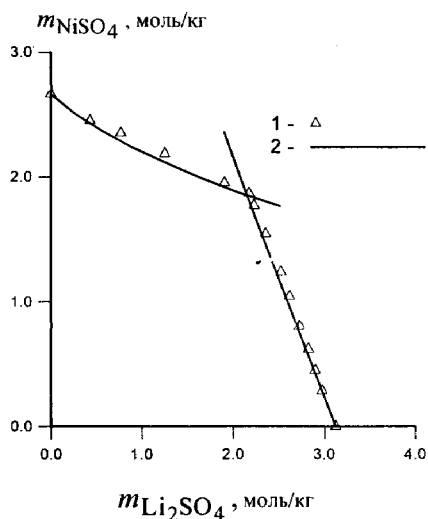


Рис. 12. Изотерма растворимости в системе $\text{NiSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [16]; 2 - настоящий метод.

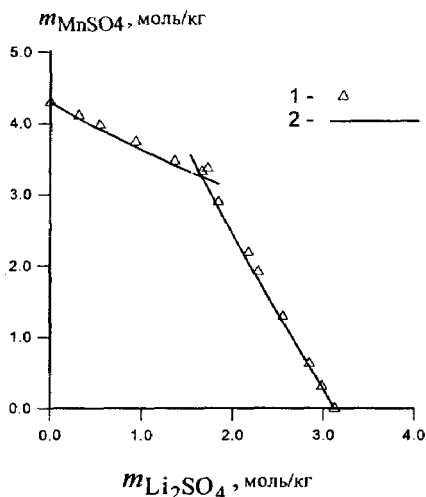


Рис. 13. Изотерма растворимости в системе MnSO_4 - Li_2SO_4 - H_2O при 298.15K: 1 - эксперимент [17]; 2 - настоящий метод.

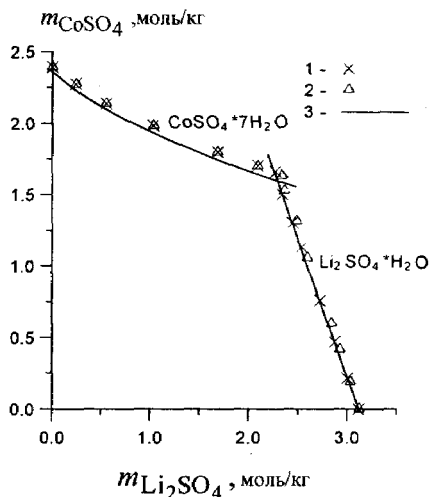


Рис. 14. Изотерма растворимости в системе CoSO_4 - Li_2SO_4 - H_2O при 298.15K: 1,2 - эксперимент [17, 18]; 2 - настоящий метод.

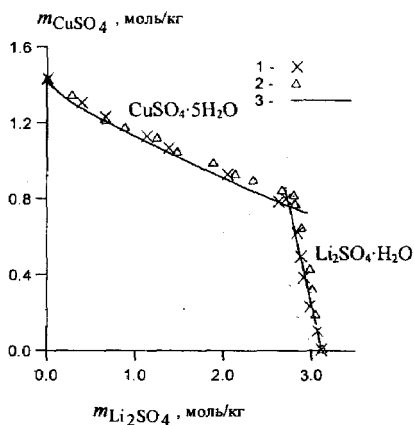


Рис. 15. Изотерма растворимости в системе CuSO_4 - Li_2SO_4 - H_2O при 298.15K: 1, 2 - эксперимент [19, 17]; 3 - настоящий метод.

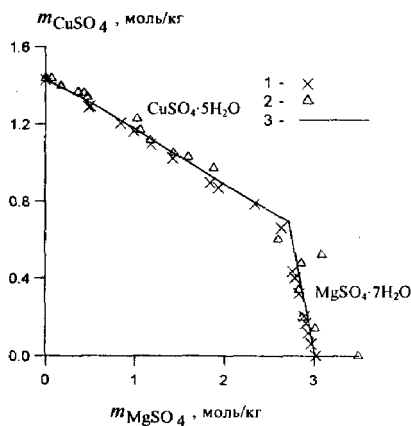


Рис. 16. Изотерма растворимости в системе CuSO_4 - MgSO_4 - H_2O при 298.15K: 1, 2 - эксперимент [19, 20]; 3 - настоящий метод.

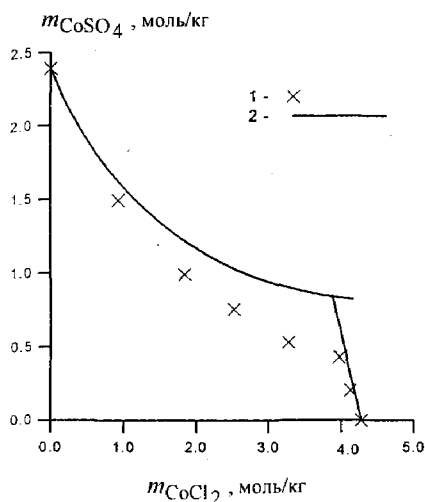


Рис. 17. Изотерма растворимости в системе $\text{CoSO}_4 - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [21]; 2 - настоящий метод.

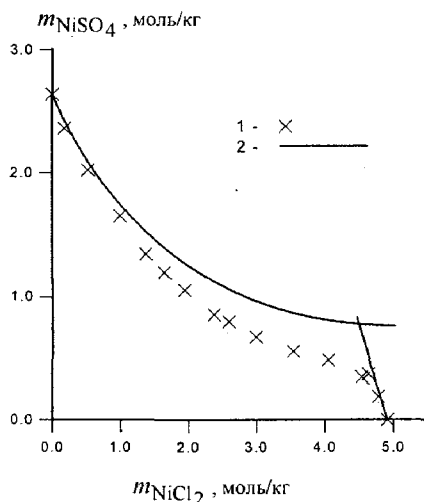


Рис. 18. Изотерма растворимости в системе $\text{NiSO}_4 - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15K: 1 - эксперимент [21]; 2 - настоящий метод.

ров, что позволяет использовать эту модель для априорного расчета этих свойств у любой тройной системы.

Возможность использования модели простых растворов для расчета изотерм растворимости подтверждает применимость этой модели к достаточно концентрированным растворам, в которых вряд ли отсутствуют какие-либо физические взаимодействия между растворенными частицами. По всей вероятности, любые взаимодействия в растворе между растворенными частицами приводят к возмущению состояния растворителя, находящегося между этими частицами. Такое возмущение должно сопровождаться изменением химического потенциала растворителя. В изоактивных по растворителю условиях его химический потенциал постоянен и взаимодействия, не связанные с изменением числа растворенных частиц в результате специфических химических взаимодействий, не могут быть зарегистрированы. Таким образом, поведение растворителя в изоактивных условиях аналогично поведению вакуума в случае идеального газа. Поэтому отклонения экспериментально наблюдаемых свойств от рассчитанных по модели простых растворов могут быть использованы для изучения протекающих в растворах процессов химического взаимодействия растворенных веществ, поскольку эти взаимодействия, очевидно, являются возможной причиной таких отклонений.

В связи с этими выводами обращаем внимание на рис. 17 – 18, на которых представлены изотермы растворимости систем с общими катионами и различными анионами. В свете высказанных здесь соображений о характере взаимодействий в простых растворах наблюдаемые заметные отклонения расчета от экспериментальных результатов можно объяснить только вполне возможной систематической ошибкой, допущенной при выполнении и обработке результатов эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант №99-0247, Российского фонда фундаментальных исследований, грант №02-05-64688.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверина Р. А., Шевчук В. Г. // ЖНХ, 1967. Т. 12. Вып. 11. С. 3138.
2. Гликин А.Е. // ЗВМО, 1995. Ч. СХХIV. №5. С.124-125.
3. Здановский А.Б. // Труды соляной лаборатории АН СССР, 1936. Вып. 6. С. 5 - 70.
4. Рязанов М.А. Аксиоматика простых многокомпонентных растворов // ЖФХ, 1984. Т.58. Вып.1. С.94-96.
5. Рязанов М.А. Определение коэффициента активности электролитов в многокомпонентных растворах // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1984. Т. 27. Вып. 9. С. 1036 -1039.
6. Рязанов М.А., Филиппова Н.И. Изотермы растворимости в тройных системах $\text{LiCl} - \text{MeCl} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) при 298.15 К / Сыкт. гос. ун-т; Сыктывкар, 1984. 14 с. Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы № 161 - хп- Д84.
7. Рязанов М.А., Пупышева Н. А. Изотермы растворимости в тройных системах $\text{LiBr} - \text{MeBr} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) при 298.15 К / Сыкт. гос. ун-т, Сыктывкар, 1984. 14 с. Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы № 342 - хп- Д84.
8. Рязанов М.А., Буханцова В.А. Изучение изотерм растворимости в системах $\text{LiJ} - (\text{Na}, \text{K})\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15К / Сыкт. гос. ун-т. Сыктывкар, 1984. 10 с. Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы № 173 - хп- Д84.
9. Рязанов М.А. Использование системы уравнений Питцера при изучении фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах // ЖПХ, 1996. Т. 69. Вып. 7. С. 1073 - 1076.
10. Рязанов М. А., Малышенко В. В. Изучение изотерм растворимости в тройных системах $\text{CuSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К / Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1999. Т. 42. Вып. 3. С. 87-91.
11. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия, 1973. Т.1. Кн. 1, 2. 1070 с.
12. Тимофеев В.И. Исследование химических потенциалов компонентов в тройных водно-солевых системах // Вестник ЛГУ, 1962. Вып. 4. С. 115 - 121.

13. Филиппов В.К. Некоторые вопросы термодинамики тройных систем, подчиняющихся правилу Здановского // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. Вып. 3. С. 186 - 204.

14. Филиппов В. К., Яковлева С. И. Применение метода Питцера к расчету термодинамических функций систем $M_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$ ($M - Li, Na, K, Rb, Cs$) при 25°C // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 5. С. 3-31.

15. Филиппов В.К., Нохрин В.И., Никитин С.Н. Термодинамическое изучение системы $Li_2SO_4 - CdSO_4 - H_2O$ // Вестник ЛГУ, 1984. Вып. 16. С. 36 - 41.

16. Филиппов В. К., Нохрин В. И. Системы $Li_2SO_4 - MeSO_4 - H_2O$ ($Me - Mg, Ni, Zn$) при 25°C // ЖНХ, 1985. Т. 30. Вып. 3. С. 501-505.

17. Филиппов В. К., Нохрин В. И. Системы $Li_2SO_4 - MeSO_4 - H_2O$ ($Me - Mn, Co, Cu$) при 25°C // Там же. С. 513-516.

18. Филиппов В. К., Чарыков Н. А., Солечник Н. Д. Термодинамическое изучение систем $Ni \parallel Cl, SO_4 - H_2O$ и $Co \parallel Cl, SO_4 - H_2O$ при 25°C // ЖПХ, 1985. Т. 58. Вып. 9. С. 1966-1970.

19. Франке В.Д., Гликин А.Е. Табуис Э.В., Леонтьева О.Л. // Кристаллогенезис и минералогия. СПб, 2001, С.109.

20. Pitzer K.S. Thermodynamics of Electrolytes. 1. Theoretical Basis and General Equations // J. Phys. Chem, 1973. V. 77. No 2. P. 268 - 277.

21. Pitzer K.S. The thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density // Reviews in Mineralogy, 1980. V. 17. P. 97 - 142.

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ

О. Б. Котова

Изучение процессов дефектообразования на поверхности минералов представляется сложной, но актуальной задачей. Дефектообразование является одной из важных стадий в поверхностных реакциях, которые используются в качестве источника информации о приповерхностной области минеральных частиц.

Радиационные дефекты. При фотостимулированном дефектообразовании в поверхностных процессах (фотосорбции и фотокатализе) поверхностные центры могут отличаться от центров, которые возникают при локализации фотоэлектронов и фотодырок на структурных дефектах тонкодисперсных частиц. Необходимость учета фотостимулированного дефектообразования в поверхностных процессах обоснована Ю.П.Солоницыным с соавторами [8]. Связь фотосорбционных и фотокаталитических процессов с фотостимулированным дефектообразованием на тонкодисперсных оксидных минералах проявляется в корреляции между шириной запрещенной зоны образцов и активностью их как фотокатализаторов. Наиболее активными фотокатализаторами являются широкозонные оксидные минералы (корунд, периклаз), для которых не характерно дефектообразование в объеме кристалла в регулярной решетке за счет распада низкоэнергетических электронных возбуждений, как это происходит в гологенах щелочных металлов. Вместе с тем эти процессы имеют место на поверхности даже таких образцов. Наличие дефектообразования отмечается в регулярных и собственно-дефектных участках поверхности тонкодисперсных образцов. В частности, на некоторых кристаллах обнаружено появление центров окраски двух типов с максимумами полос поглощения 850 и 450 нм, что приводит к интенсивному окрашиванию образцов в синий и желтый цвета в результате фотосорбции соответственно водорода и кислорода [1].

В общей форме связь поверхностных процессов с фотостимулированным дефектообразованием была рассмотрена В.Ф. Киселевым и О.В. Крыловым [4,5]. Эффективность дефектообразования растет с уменьшением величины энергии образования дефекта, в последнюю входит компенсирующая составляющая за

счет энергии, которая выделяется при захвате носителя на уровень образующегося дефекта. Компенсирующая составляющая увеличивается с ростом ширины запрещенной зоны кристаллов. Если считать, что дефекты, возникающие на поверхности кристаллов по такому механизму, являются активными центрами фотостимулированных процессов, то становятся понятными повышение фотосорбционной активности с увеличением ширины запрещенной зоны [1] и другие фотостимулированные процессы.

В случае фотосорбции выделение энергии при экзотермических электронных переходах может привести к следующим процессам:

- а) к образованию новых собственных дефектов на поверхности,
- б) переходу части биографических адсорбционно-неактивных поверхностных состояний в адсорбционно-активные,
- в) квазихимическим реакциям между поверхностными дефектами и образованием более активных адсорбционных центров.

Эти процессы аналогичны объемным процессам, рассмотренным в работе В.А. Виннецкого и Г.А. Холодаря [2]. Во всех случаях освещение приводит к увеличению концентрации адсорбционных центров, что соответствует фотоадсорбции. Если при освещении возникнут достаточно глубокие ловушки, то они могут в дальнейшем выполнять роль центров фотопамати.

При исследовании приповерхностной области тонкодисперсных минеральных систем нами было обнаружено, что наиболее информативными являются кислородсодержащие минералы, отличающиеся многообразием поверхностных кислородных форм. Облучение приводит к перестройке поверхности минералов вследствие дефектообразования и к появлению кислородных форм с энергетической связи, пониженной по сравнению с исходной до облучения.

Проведенные ранее спектроскопические и дифракционные исследования однозначно говорят о структурной неоднородности поверхности исследованных минералов, что находит свое отражение в энергетическом спектре поверхности.

Состояние поверхности. В достаточно большом количестве работ рассматривается влияние состояния поверхности образцов на энергетику объема, при этом часто бывает актуальным выделить поверхностную составляющую.

Например, неоднородность гидроксильного покрова тонкодисперсных минеральных систем может привести к значительным вариациям поверхностного нескомпенсированного заряда Q_s . Зависимость Q_s от степени гидроксильирования образца имеет логарифмический характер (рис.1). В то же время при прочих равных условиях величина Q_s кварца в два раза меньше, чем значение Q_s рутила. Ранее нами довольно детально было исследовано влияние поверхностных ОН-групп на величину и знак заряда поверхности образцов тонкодисперсных минеральных систем и установлены следующие факты:

- 1) поверхностные ОН-группы наиболее сильно влияют на поверхностные

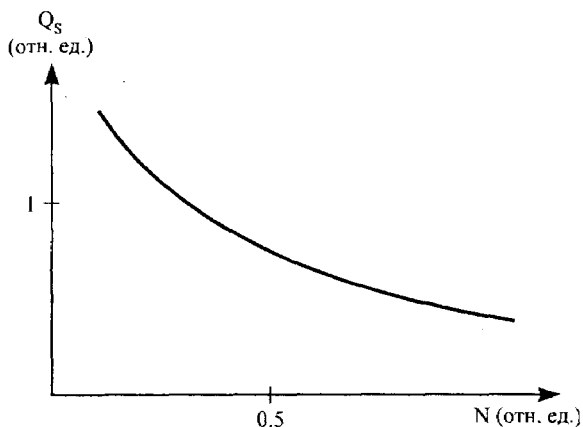


Рис. 1. Зависимость величины некомпенсированного заряда (Q_s) от степени гидроксирования образца (N).

процессы по сравнению с другими хемосорбированными молекулами газовой фазы (у тонкодисперсных минеральных систем влияние поверхности ОН-групп распространяется на весь объем частицы);

2) энергия активации $E_{\text{акт}}$ молекул воды составляет порядка 90 кДж/моль;

3) экспериментально установлено, что ОН-группы 1-го типа “уходят” с поверхности образца в процессе дегидратации при температуре около 473К, ОН-группы 2-го типа (“мостиковые”) – при более высоких температурах. Значит, “мостиковые” ОН-группы термически более стабильны.

Были обнаружены минералы, имеющие при аналогичных условиях некомпенсированный заряд, равный нулю. С помощью адсорбционных процессов можно получить на поверхности частиц минералов $Q_s > 0$, $Q_s < 0$ и $Q_s = 0$ [6,7].

Температурная зависимость. Нами была исследована система CH_4 -минерал и установлено, что с понижением температуры эффективность фотостимулированного дефектообразования увеличивается. На основании полученных данных сделано предположение о наличии температурного максимума ($T_{\text{max}} = 170\text{K}$) эффективности фотостимулированного дефектообразования [6].

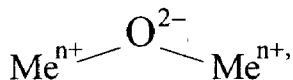
Влияние спектральной области возбуждения. Ранее нами было установлено, что процесс поверхностного дефектообразования зависит от величины дефицита поверхностных электронных центров. Рассмотрим систему метан-рутил и влияние спектральной области возбуждения на эффективность образования дефицита поверхностных электронных центров.

При коротковолновом облучении свет поглощается образцом в узкой приповерхностной области в отличие от длинноволнового облучения, которое обладает большей проникающей способностью. Образованные коротковолновым

облучением электроны имеют большую вероятность выхода на поверхность (поскольку им надо преодолеть лишь часть приповерхностного барьера), где они могут закрепиться на поверхностном дефекте и служить, например, центром стабилизации поверхностных радикалов [6].

С точки зрения барьерного механизма при облучении образца вне области собственного поглощения происходят переходы (2-2) с локальных (примесных) уровней запрещенной зоны в зону проводимости, или валентную зону (рис. 2). Наличие высокого приповерхностного барьера на окисленных образцах рутила препятствует выходу электронов на поверхность. Образовавшиеся в объеме дырки вытягиваются полем приповерхностного заряда на поверхность, закрепляясь на поверхностных дефектах, они служат активными центрами поверхностных процессов, в том числе различных реакций.

При специфическом поверхностном поглощении, вероятнее всего, работает механизм, предложенный в работе [3]. При поглощении в длинноволновой области происходит разрыв специфических мостиковых связей:



с образованием дырочных центров типа $\text{O}^\cdot$ и электронов в зоне проводимости. Активность поверхностного кислородного иона, участвующего в этих связях, гораздо выше, чем у кислородного иона регулярной решетки из-за пониженной по сравнению с объемной координацией. Существенным отличием этой модели является возможность фотопереноса электронов из локальных состояний в зону проводимости, что обеспечивает разделение электронов и дырок, которые закрепившись на дефектах, ведут себя как самостоятельные центры.

Предварительное облучение в кислороде может привести к увеличению концентрации фотоиндуцированных дырочных центров по сравнению с облучением в вакууме за счет уменьшения вероятности рекомбинационных процессов. Этот тезис подтверждается результатами исследований влияния фотосорбированного кислорода на интенсивность фотоиндуцированной адсорболоминесценции корунда (тонкодисперсного образца). После фотосорбции кислорода наблюдается более интенсивная фотоиндуцированная люминесценция.

Известно, что кислород при низких температурах способен взаимодействовать с дырочными центрами с образованием трехатомного комплекса $\text{O}_3^\cdot$. Напуск водородсодержащих молекул на образец после предварительного взаимодействия кислорода с фотоиндуцированными дырочными центрами не сопровождается люминесценцией.

Усиление фотоиндуцированной адсорболоминесценции при предварительном облучении в кислороде, а также отсутствие этого явления при низких температурах, когда появляется возможность блокировать дырочные центры след-

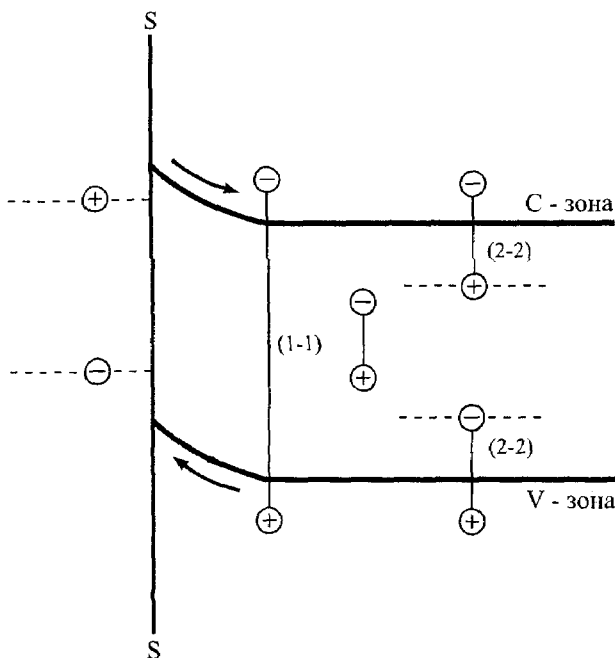


Рис.2. Условная схема основных электронных переходов на оксидных кристаллах типа MeO , приводящих к образованию центров адсорбции.

ствие образования “аномально” адсорбированного кислорода, однозначно говорит о работе тех или иных определенных центров.

Дефектообразование как результат нарушения адсорбционного равновесия. В результате нагрева происходит изменение гидроксильного покрова тонкодисперсных минеральных образцов. Как и в случае с фотостимулированным дефектообразованием, наблюдается дефектообразование в регулярных и собственно-дефектных участках поверхности тонкодисперсных минеральных образцов. На образцах кварцевого песка (р.Кожым, Приполярный Урал) наблюдалось смещение максимумов полос поглощения при изменении гидроксильного покрова, что проявлялось в изменении окраски образцов.

Таким образом, есть все основания рассматривать поверхность как неупорядоченную систему, причем в случае с идеальной поверхностью дефектообразование можно объяснить перестройкой поверхности [6], а дефектообразование на реальных поверхностях – разупорядочением структуры переходного слоя (в случае с системой минерал-газ – разупорядочением структуры адсорбционного слоя). Высокая концентрация структурных дефектов и наличие адсорби-

рованных молекул (правильнее было бы говорить об адсорбированных комплексах) дают все основания рассматривать поверхность тонкодисперсных минеральных систем как двумерный вариант высоколегированного кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 01-05-96409.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Л.Л., Рябчук В.К. Фотостимулированное дефектообразование и фотохимические процессы на поверхности ионных кристаллов // Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по радиоационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983. С.215-216.

2. Виннецкий В.А., Холодарь Г.А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1969.

3. Захаренко В.С., Черкашин А.Е. и др. Механизм фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка и твердых растворах окиси цинка с окисью лития и окисью алюминия // Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Новосибирск, 1974. Вып.4. С.54-68.

4. Киселев В.Ф. О роли фононных возбуждений в явлении фотоадсорбции и фотокатализа на полупроводниках// Кинетика и катализ, 1978. Т.19. Вып.5. С.1146-1151.

5. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979.

6. Котова О.Б. Адсорбофизические методы обогащения тонкодисперсного минерального сырья. – СПб: Наука, 2001, С.77.

7. Котова О.Б., Голубев Е.А., Забоев А.С. Адсорбофизические свойства самородных минералов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2001. № 7. С. 5-6.

8. Солоницын Ю.П., Басов Л.Л., Рябчук В.К. Фотосорбционные и фотокаталитические свойства окислов и щелочно-галогенных кристаллов // ЖФХ, 1980. Т.54. № 10. С.2624-2628.

РАЗУПЛОТНЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУР И ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

А. В. Терентьев

Известно, что при изменении температуры горных пород на границах минеральных зерен возникают локальные термические напряжения в связи с неодинаковым значением коэффициентов теплового расширения и модуля упругости минеральных зерен, различающихся по составу или кристаллографической ориентировке. Когда эти напряжения достигают предельных значений происходит разрыв межзерновых связей, что приводит к дискретному тепловому расширению горных пород. При повышении или понижении температуры структурные термические напряжения на границе двух смежных произвольных зерен возрастают, и в тот момент, когда они достигнут предела прочности, происходит скачкообразное увеличение объема образца горной породы. Сами напряжения в этот момент падают до нуля, а коэффициент объемного теплового расширения стремится к бесконечности при температуре микроразрыва [2]. При дальнейшем повышении или понижении температуры происходят микроразрывы на границах других минеральных зерен. Развивающиеся локальные термоупругие напряжения приводят к нарушениям межзерновых контактов и микроразворотам зерен с образованием микротрещин, приуроченных к их границам. Конечно, в некоторых случаях границы зерен могут препятствовать распространению трещин, но в основном они способствуют их образованию, росту и продвижению. Разрыв межзерновых связей и образование межзерновых промежутков приводит к тому, что породы после остывания остаются разуплотненными, т.е. сохраняют остаточное расширение, обусловленное необратимым изменением порового пространства.

В области положительных температур и с их повышением тепловое расширение горных пород происходит весьма неравномерно. Замечено, что максимальное расширение наблюдается при температурах от 150 до 600 °С. В этом диапазоне температур усредненный коэффициент теплового расширения всех горных пород увеличивается. При дальнейшем повышении температуры усредненный коэффициент теплового расширения, как правило, снижается.

Для оценки степени разуплотнения можно использовать такие свойства горных пород, как водопоглощение и открытая пористость, определение которых производится методом свободного водонасыщения. Сущность этого метода заключается в том, что высушенный образец взвешивают, вакуумируют, насыщают жидкостью, смачивающей образец, но не взаимодействующей с ним, после этого испытуемый образец взвешивают в насыщающей жидкости и на воздухе. По результатам взвешиваний вычисляют значения водопоглощения ($W_{\text{лог}}$) и открытой пористости ($\Pi_{\text{отк}}$), выраженные в процентах.

С целью изучения преобразования карбонатных пород в зависимости от термодинамических параметров нами проведено моделирование разуплотнения образцов мрамора и доломита в гидротермальных условиях (раствор H_2O) с использованием установок высокого давления (УВД) в интервале температур 20–400°C и давлений до 1000 атм.

Водопоглощение исходного образца мрамора составляло 0.1%, открытой пористости - 0.3%. По мере повышения температуры в условиях атмосферного давления происходит постепенное увеличение водопоглощения сначала до 0.2% при температурах 200, 250°C, а затем до 0.3, 0.4% при 350 и 400°C соответственно (табл.1). Величина открытой пористости также заметно возрастает, наибольшее ее значение фиксируется при 350°C и составляет 1.1% (рис.1). Нагнетание гидростатического давления до 500 атм сопровождается еще более интенсивным разуплотнением мрамора: при 20°C водопоглощение возрастает вдвое, а с повышением температуры при данном давлении до 350 - 400°C оно увеличивается в восемь, девять раз. Наибольшее значение открытой пористости, как и в случае с атмосферным давлением, приходится на 350°C и составляет 2,3%. С повышением давления до 750 и 1000 атм показатели разуплотнения мрамора остаются примерно на таком же уровне. Результаты корреляционного анализа свидетельствуют о закономерном изменении открытой пористости с повышением температуры, давление также оказывает значительное влияние на интенсивность развития процессов разуплотнения при повышенных температурах, открытая пористость возрастает почти на порядок и угол наклона прямой регрессии увеличивается (рис.1).

На рис.2. представлены снимки образцов мрамора, полученные с помощью электронного микроскопа в режиме вторичных электронов (съемка велась с полированных поверхностей), которые наглядно демонстрируют развитие процесса разуплотнения мрамора. Видно, как по мере повышения температуры и давления, происходит образование сначала отдельных, а затем целых систем микротрещин, являющихся по сути пространством, заключенным между границами зерен.

Несколько иначе ведет себя доломит (табл.2, рис.3). В условиях атмосферного давления, так же как и в случае с мрамором, наблюдается возрастание водопоглощения и открытой пористости доломита с повышением температуры.

Таблица 1

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) мрамора
в зависимости от термобарических условий

T, °C	P=1 атм		P=250 атм		P=500 атм		P=750 атм		P=1000 атм	
	W _{пог}	Π _{отк}	W _{пог}	Π _{отк}	W _{пог}	Π _{отк}	W _{пог}	Π _{отк}	W _{пог}	Π _{отк}
20	0.1	0.3	0.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
100	0.1	0.4	-	-	0.2	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5
150	0.1	0.2	0.1	0.4	0.2	0.6	0.2	0.5	0.2	0.5
200	0.2	0.5	-	-	0.1	0.4	0.3	0.7	0.3	0.7
250	0.2	0.5	0.2	0.6	0.4	1	0.3	0.8	0.3	0.9
300	0.2	0.7	-	-	0.7	1.7	0.7	1.9	0.6	1.6
350	0.4	1.1	0.6	1.6	0.9	2.3	0.6	1.6	0.4	1
400	0.3	0.9	-	-	0.8	2	0.8	2.1	0.9	2.3
r		0.86		0.82		0.88		0.89		0.83
r _{кр}		0.83		0.9		0.83		0.83		0.79
α		0.99		-		0.99		0.99		0.98

Примечание. В качестве критерия проверки значимости (надежности) полученных коэффициентов корреляции r проводилось их сравнение с критическими значениями $r_{\text{кр}}$, величины которых были вычислены и табулированы по заданным $\alpha_0=1-\alpha$ и числу $n-2$. Если r больше, чем $r_{\text{кр}}$, то коэффициент корреляции r для генеральной совокупности заметно отличается от нуля и величины открытой пористости и температуры коррелируются, т.е. связь между ними достаточно верна с вероятностью $\alpha=\alpha_0-1$.

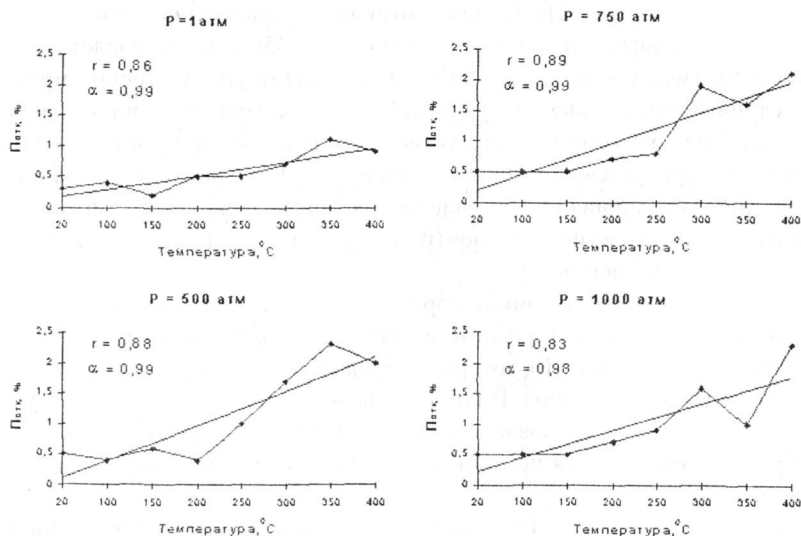


Рис. 1. Изменение открытой пористости мрамора в зависимости от термобарических условий, где r – коэффициент корреляции, α – коэффициент надежности корреляционной связи.

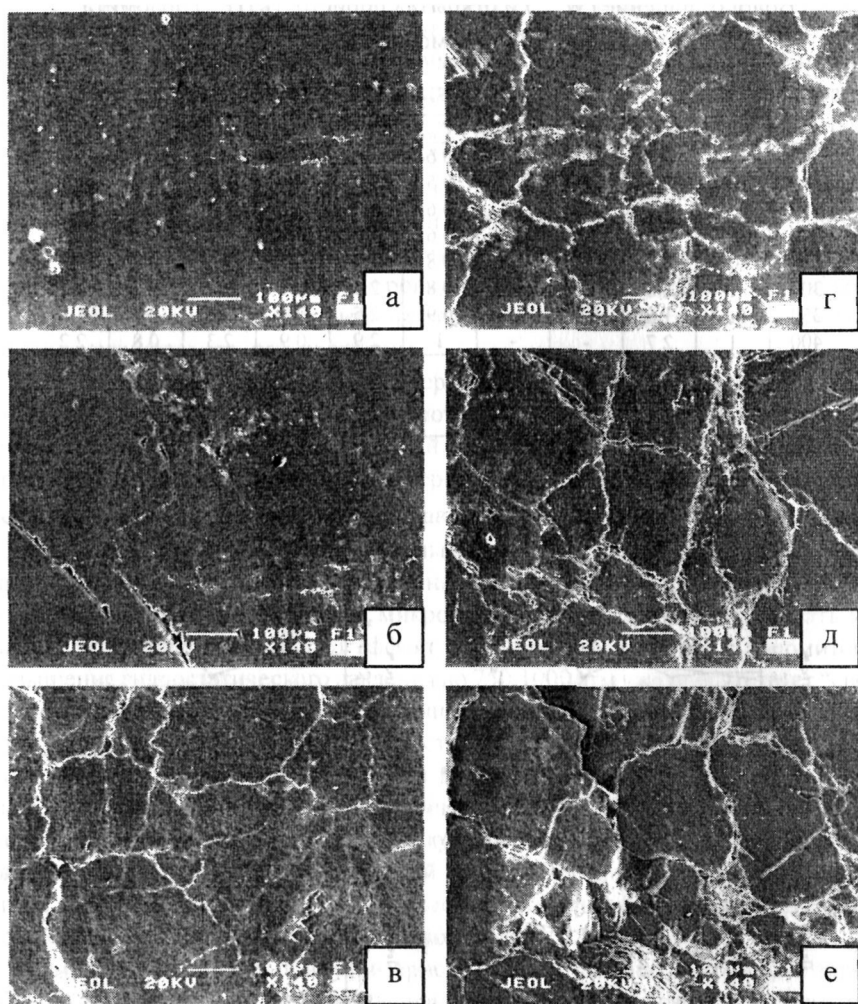


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов мрамора, полученные с помощью микрозонда в режиме вторичных электронов: а – исходный; б – $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ атм}$; в – $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ атм}$; г – $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=500\text{ атм}$; д – $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{ атм}$; е – $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{ атм}$.

Таблица 2

Водопоглощение ($W_{\text{пог}}$) и открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$) доломита
в зависимости от термобарических условий

T, °C	P=1 атм		P=250 атм		P=500 атм		P=750 атм		P=1000 атм	
	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$	$W_{\text{пог}}$	$\Pi_{\text{отк}}$
20	0.6	1.6	0.8	2.1	0.6	1.6	0.8	2.4	0.7	2.1
100	0.6	1.6	-	-	0.5	1.3	0.6	1.7	0.7	1.8
150	0.6	1.5	0.5	1.4	0.6	1.7	0.7	1.8	0.7	1.7
200	0.7	1.9	-	-	0.6	1.6	0.6	1.5	0.6	1.8
250	0.6	1.5	0.7	1.8	0.8	2.2	1	2.7	0.7	2
300	1	2.6	-	-	0.8	2.1	0.7	1.9	0.6	1.7
350	0.6	1.6	0.9	2.3	0.9	2.5	0.9	2.6	0.7	1.8
400	1	2.7	-	-	1	2.9	0.9	2.3	0.8	2.2
r		0.61		0.27		0.90		0.31		0.09
$\alpha_{\text{кр}}$		0.62		0.62		0.83		0.62		0.62
α		-		-		0.99		-		-

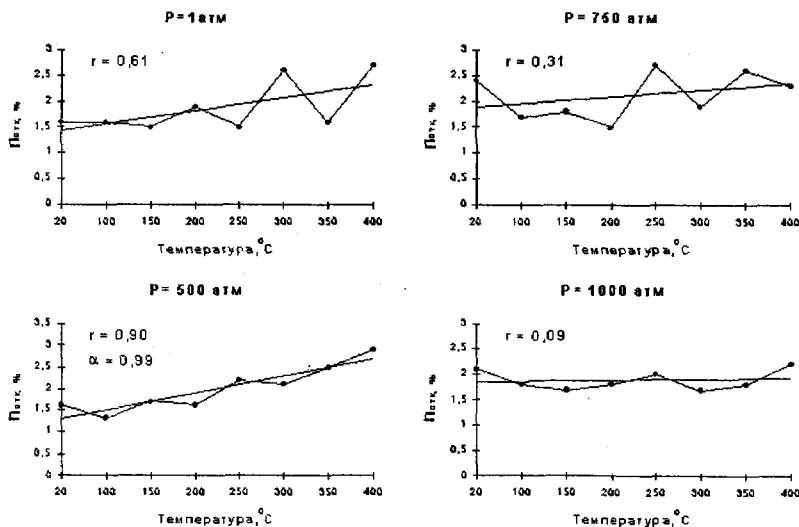


Рис.3. Изменение открытой пористости доломита в зависимости от термобарических условий; r – коэффициент корреляции, α – коэффициент надежности корреляционной связи.

Разуплотнение доломита заметно интенсифицируется при давлении 500 атм и температурах более 200°C. Наибольшие значения водопоглощения (1%) и открытой пористости (2.9) соответствуют 400°C, эта термобарическая точка отмечает максимальный в данной экспериментальной серии эффект разуплотнения доломита. При повышении давления до 750, 1000 атм температурная зависимость пропадает – прямая становится параллельной оси абсцисс при среднем значении открытой пористости 1.9%.

Как показано, состояние порового пространства образцов резко реагирует на изменение термобарических условий. Наблюдается отчетливая температурная зависимость величин водопоглощения и открытой пористости. И, хотя температурный фактор играет главную роль в происходящих преобразованиях, воздействие внешнего гидростатического давления также может вызывать, пусть и не столь значительное, разуплотнение.

При совместном воздействии температуры и давления этот процесс может интенсифицироваться. Сильное разуплотнение исследуемых карбонатных пород объясняется высокой анизотропией кристаллических решеток кальцита и доломита, выражающейся в том, что термическая деформация этих минералов не одинакова по непараллельным направлениям. У кальцита в направлениях $\perp$ и $\parallel$ оси С ее вектор имеет даже различный знак (расширение и сжатие) [3]. Что касается давлений, то вообще всесторонние напряжения сжатия направлены на подавление процесса зарождения микротрещин и должны препятствовать их распространению. Именно этот эффект мы наблюдаем в случае с доломитом: повышение гидростатического давления до 750, 1000 атм уже препятствует “свободному” температурному разуплотнению и оказывает сдерживающий эффект в расширении межзернового пространства. На практике известны даже факты “залечивания” изначально имеющихся в материале микродефектов [6]. В нашем же случае повышенное гидростатическое давление заметно усиливает эффект разуплотнения мрамора, поскольку способствует большему заполнению свободного пространства образца водой. А, как известно, при нагреве в присутствии воды степень разуплотнения возрастает, что объясняется адсорбционным понижением прочности межзерновых контактов [3].

Изменение состояния от внутризернового к разрушению по границам зерен обычно сопровождается резким ухудшением механических свойств – уменьшением разрушающего напряжения, пластичности, объемного веса, повышением критических температур хрупкости и др. Проблема межзернового разрушения охватывает широкий круг явлений, связанных с обработкой металлических материалов, – это обратимая и необратимая отпуская хрупкость сталей, охрупчивание металлов, примесная хладноломкость поликристаллических металлов, перегрев, пережог и многие другие явления [4]. Важной особенностью горных пород является образование остаточных деформаций после цикла нагрев-охлаждение, которые по абсолютному значению достигают существенных вели-

чин. По отношению к горным породам это явление можно использовать в процессе подготовки руды к обогащению, когда предварительной тепловой ее обработкой можно значительно ослабить связи между отдельными минеральными зернами и тем самым снизить энергоемкость измельчения руды, увеличить степень раскрытия зерен и в конечном итоге повысить выход полезного компонента в концентрат. Замечено, что максимальные остаточные температурные деформации проявляются при первом цикле нагрева–охлаждения. При последующих циклах термообработки темп роста остаточных температурных деформаций замедляется [2].

Применительно к проблемам образования гидротермальных месторождений важнейшим следствием теплового разуплотнения горных пород является значительное увеличение проницаемости, обусловленное раскрытием связанных систем микротрещин по границам зерен, что обеспечивает благоприятные условия для инфильтрационного переноса рудообразующих веществ, метасоматического замещения исходных пород. Существуют экспериментальные данные, по которым увеличение пористости в пределах одного порядка влечет за собой возрастание проницаемости в десятки, сотни и даже тысячи раз. Разуплотнение способно обеспечивать условия для инфильтрационного переноса рудообразующих веществ не только по системе трещин тектонических нарушений, но и сплошным фронтом сквозь толщу рудовмещающих пород[1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант “Ведущие научные школы” 00-15-98485.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69-109.
2. Дмитриев А.П., Гончаров С.А. Термодинамические процессы в горных породах. М.:Недра, 1983. 312с.
3. Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 341 с.
4. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
5. Кунц А.Ф., Терентьев А.В. Процессы преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях // Минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. №30. С. 166-192. (Тр. Ин-та геологии, Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 107).
6. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 584 с.

ОКОЛУРУДНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД (ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

А. Ф. Кунц

В природных условиях вокруг жильных и метасоматических рудных тел практически повсеместно развиты зоны преобразования вмещающих карбонатных пород, которые прежде всего выражаются в перекристаллизации их карбонатных минеральных агрегатов. Многочисленные примеры перекристаллизации рудовмещающих карбонатных пород в зонах околорудных изменений приводились нами ранее, при описании практически всех типов рассматриваемых рудных формаций [9, 21–23]. Околорудные изменения вмещающих пород какого-либо месторождения могут использоваться в качестве поисковых критериев. В околорудном изменении вмещающих пород, особенно гидротермальных месторождений принимают участие не только процессы перекристаллизации, но и метасоматоза, регенерации, полиморфных превращений минералов, распада твердых растворов и другие процессы, зачастую многократно перекрывающие друг друга. Все эти процессы совершаются по различным законам и очень важно их различать. Механизмы таких преобразований во многом остаются неясными.

Минералоги и петрографы традиционно анализируют явление перекристаллизации как некоторую совокупность разнородных физических явлений. Вместе с тем необходимо различать признаки каждого из этих явлений в отдельности. Зная общие закономерности и законы, по которым происходит перекристаллизация минеральных агрегатов, и изучая рудные тела и изменения вмещающих пород какого-либо месторождения, можно реконструировать ход процессов рудообразования и последующих изменений, избежать ошибок, возникающих вследствие конвергентности признаков (т.е. сходные по первому впечатлению структурно - текстурные взаимоотношения зерен минерального агрегата могут иметь совершенно различное происхождение).

Экспериментальными исследованиями по моделированию процессов рудообразования эти вопросы практически не решались. Важно отметить и то, что ранее не предпринималось попыток сопоставления природных и экспериментальных моделей процессов перекристаллизации.

Изучением разных сторон процессов перекристаллизации занимались многие исследователи [3–5, 11, 15–20]. Но до сих пор отсутствует стройная, хорошо разработанная теория перекристаллизации. Термин “перекристаллизация” формально означает повторная кристаллизация, то есть приспособление объекта (минерального индивида или агрегата) к изменившимся условиям среды. Понятно, что при таком толковании термин объединяет весьма различные процессы, т.е. является термином широкого пользования.

Наиболее конкретной формулировкой понятия “перекристаллизация” следует, по-видимому, считать определение Д.П. Григорьева [1], в котором непременным условием выступает сохранение минерального вида и отсутствие значительного привноса и выноса вещества. Но все же допускается участие растворов, частичное переотложение и регенерация. У Д.П. Григорьева “перекристаллизация” – родовой термин, включающий множество видовых (рекристаллизацию, перекристаллизацию по принципу Рикке, по принципу Кюри, с укрупнением зерна и т.д.). Именно в такой интерпретации понятие “перекристаллизация” долгое время использовалось в геологической литературе, но в последнее время оно вновь получило более широкое толкование. Наиболее значительными и детальными исследованиями в этой области остаются работы Д.П. Григорьева [1,2].

Различают следующие основные виды перекристаллизации: перекристаллизацию по принципу Кюри, перекристаллизацию с укрупнением зерен, перекристаллизацию с уменьшением зерен (рекристаллизацию) и собирательную перекристаллизацию. Эти различные явления перекристаллизации в природе нередко сочетаются друг с другом. Перекристаллизация в общем ее виде есть процесс приспособления кристаллов и кристаллических агрегатов, выросших в одних условиях, к новым, изменившимся условиям путем перераспределения слагающего их вещества с сохранением тех же самых минеральных видов. В природных условиях наиболее заметным, ярко выраженным видом перекристаллизации является перекристаллизация с укрупнением зерен.

Влияние карбонатных пород на формирование гидротермально-метасоматических месторождений стратиформного типа исключительно велико и обусловлено как их вещественным составом, так и физико-механическими свойствами в период процессов рудообразования.

Карбонатные рудовмещающие породы обычно представлены известняками, доломитами и их переходными разностями, реже породами смешанного состава. Оценивая роль этих пород как рудовмещающей среды, следует отметить, что все они могут быть потенциально рудоносными, но рудная минерализация в большинстве случаев локализуется в известковых литотипах вблизи границы переслаивающихся горизонтов, обладающих различными, резко анизотропными физико-механическими свойствами и контрастным составом.

Преобразования рудовмещающих карбонатных пород гидротермальных флюоритовых и баритовых месторождений (геологические данные)

Амдерминское флюоритовое месторождение расположено на северо-восточном крыле Пайхойского антиклинория и локализовано в пределах развития комплекса позднепротерозойских и нижнепалеозойских пород [21,22].

Наиболее древние породы представлены мощной толщей известняков амдерминской свиты (PR₃am), которые развиты в западной части месторождения. Известняки темно-серые, мелко- и среднезернистые. Состоят в основном из минеральных агрегатов кальцита, сцементированных темным глинистым материалом. В небольших количествах в них присутствует пирит. В среднезернистых разностях наблюдается укрупнение зерен кальцита, глинистый материал практически исчезает, увеличивается количество кварца и доломита. Известняки сильно дислоцированы. На участках, примыкающих к тектоническим нарушениям, они обычно имеют плитчатое строение, в местах флексурообразных изгибов пластов рассланцованы. Зоны дробления отмечаются в пределах перегибов основного тектонического нарушения и в небольших антиклинальных складках.

Магматические породы в пределах рудного поля месторождения имеют незначительное развитие и представлены пластовыми телами диабазов, диабазовых порфириров, туфобрекчий, туфопесчаников и туфосланцев, которые обычно залегают в основании пачки серых глинистых известняков тремадокского яруса нижнего ордовика (O₁t). Мощность тел составляет 40–50 м.

Рудные залежи всех рассматриваемых рудных формаций имеют линзо- и пластообразную форму (метасоматический тип оруденения) либо прожилково-жильную (руды выполнения). Эти формы рудных тел связаны с особенностями развития рудовмещающих трещинных систем, наследующих ориентировку плоскостей напластования, но секущих их на отдельных участках. В метасоматических залежах выделяются руды массивной, полосчатой и вкрапленной текстур. В состав метасоматических руд входят флюорит (Фл), кварц (Кв), кальцит (Ка), пирит (Пи) и сфалерит (Сф). Присутствие того или иного минерала определяется метасоматической зональностью, наиболее полный вариант которой в рудном поле месторождения представлен в следующем виде: → Фл (Пи) → Фл + Кв (Сф) → Фл + Кв + Ка (Сф, Пи) → измененный известняк (перекристаллизация Ка) (рис. 1).

Данные по вещественному составу руд, зональности оруденения, околорудным изменениям и составу газово-жидких включений рудных и ассоциирующихся с ними минералов показывают, что состав рудообразующих растворов был достаточно сложным и менялся с течением времени. Температуры рудообразования по данным гомогенизации газово-жидких включений варьируют в довольно широких пределах – от десятков до 400°C и выше, однако основная

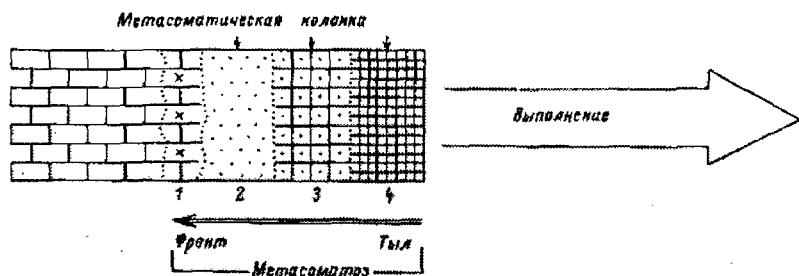


Рис. 1. Обобщенная схема формирования рудных залежей Амдерминского флюоритового месторождения: 1 – фронтальная зона перекристаллизации кальцита, 2 – зона окварцевания, 3 – кварц-флюоритовая зона, 4 – тыловая флюоритовая зона.

масса руд промышленного значения формировалась в более узком температурном интервале, который составляет $100\text{--}300^\circ\text{C}$.

На рис. 2, 3 приведены данные по перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов в известняках амдерминской свиты на контактах с пластовым диабазовым телом и флюорит-кальцитовой жилой.

Известняки на контактах с диабазами брекчированы и рассланцованы. В них развивается интенсивная перекристаллизация кальцитовых минеральных агрегатов с укрупнением зерен (рис. 2). В нижележащих слабоизмененных известняках (под диабазовым телом) размеры зерен кальцитовых минеральных агрегатов находятся в интервале $1\text{--}6\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$ (максимальное количество зерен кальцита приходится на размеры в пределах $1\text{--}2\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$), а непосредственно на контакте с диабазами известняки брекчированы и размеры зерен минеральных агрегатов кальцита находятся в интервале $2\text{--}6\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$ (максимальное количество зерен кальцита имеет размеры в интервале $2\text{--}4\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$).

Известняки, залегающие на пластовых телах диабазов, изменены более сильно. Непосредственно на контакте с диабазами они брекчированы и интенсивно перекристаллизованы. Размеры зерен кальцитовых минеральных агрегатов попадают в интервал $1\text{--}12\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$ (максимальное их количество приходится на интервал $2\text{--}7\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$). Выше известняки рассланцованы и тоже перекристаллизованы, но менее интенсивно. Размеры зерен минеральных агрегатов кальцита в них также попадают в интервал $1\text{--}12\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$, а максимальное их количество находится в интервале $2\text{--}4\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$. Залегающие выше известняки изменены слабо и эти изменения проявляются только в частичной перекристаллизации (размеры зерен в пределах $1\text{--}3\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$, а максимальное их количество приходится на интервал $1\text{--}2\cdot 10^{-3}\text{ мм}^2$).

Как показывают результаты изучения характера преобразования карбонатных пород (известняков), вмещающих пластовые тела диабазов, в них наиболее

Укрупнение зерен кальцита в мраморах в зависимости от температуры

Температура отжига, °С	Средний размер зерен кальцита, мм	Укрупнение зерен кальцита, % к исходным*
100	0.198	38.4
150	0.293	104.9
200	0.372	160.1
250	0.383	167.8
300	0.465	225.2
350	0.264	84.6
400	0.162	13.3
500	0.179	25.2

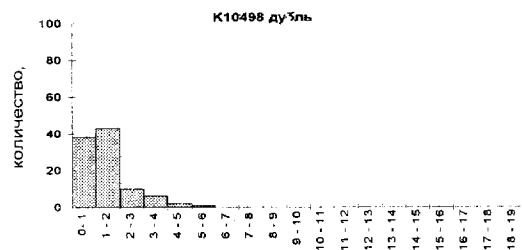
* Средний размер зерен кальцита в исходном мраморе $0,143 \text{ мм}^2$

интенсивно проявляются процессы перекристаллизации минеральных агрегатов кальцита с укрупнением их зерен. Эти процессы связаны прежде всего с термическим воздействием внедрявшихся диабазов на известняки. Экспериментальные исследования по преобразованиям карбонатных пород (мраморов), проведенные Г.Н. Низамутдиновым [12–14] и А.Ф. Кунцем [10], показали, что процессы перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов наиболее интенсивно проявляются при термических воздействиях в интервале температур 150–300°C (см. таблицу).

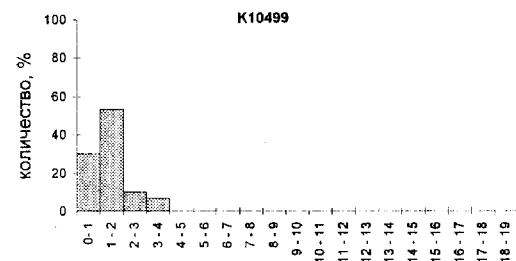
Перекристаллизация кальцитовых минеральных агрегатов в рудовмещающих известняках на контакте с флюорит-кальцитовой жилой (рис. 3) происходит более интенсивно, чем в случае с диабазами. Непосредственно в экзоконтакте жильного тела известняки амдерминской свиты в значительной степени изменены, что прежде всего выражается в укрупнении кальцитовых минеральных агрегатов: размеры их зерен находятся преимущественно в интервале $0.1 - 11 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, а иногда даже выше – до $14 - 17 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. Явного преобладания того или иного размера не наблюдается, и известняки приобретают неравномерную средне- и крупнозернистую мраморовидную структуру.

По мере удаления от контакта с жилой степень перекристаллизации постепенно уменьшается, размеры зерен попадают преимущественно в интервал $0.1 - 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ с преобладанием какого-то одного размера в зависимости от удаления от контакта, т.е. чем дальше от контакта, тем меньше величина преобладающих зерен. Постепенно известняки приобретают мелкозернистую структуру и практически не изменяются.

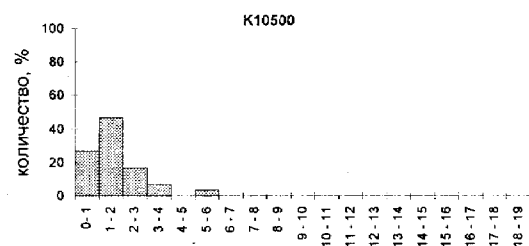
Таким образом, при формировании кальцит-флюоритовой жилы, вмещающие известняки амдерминской свиты под воздействием гидротермальных ра-



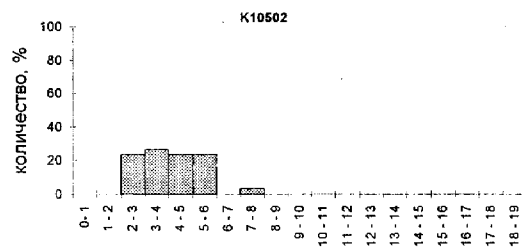
Известняк темно-серый



Известняк темно-серый
частично перекристаллизо-
ванный

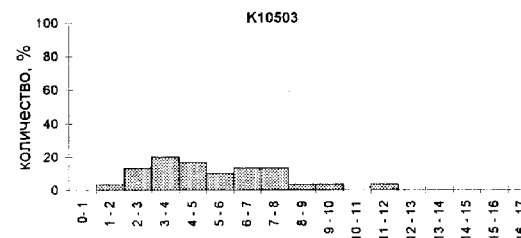


Известняк светло-серый
окварцованный

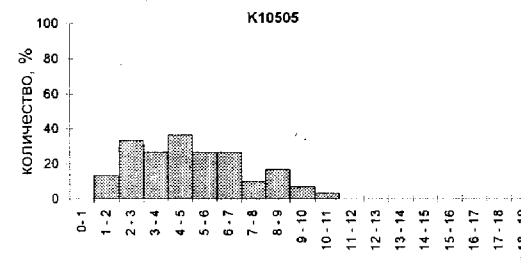


Известняк брекчированный

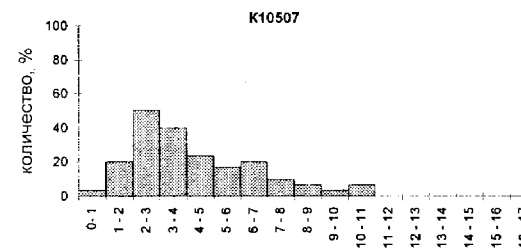
ПЛОЩАДЬ СЕЧЕНИЙ ЗЕРЕН, $n \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$



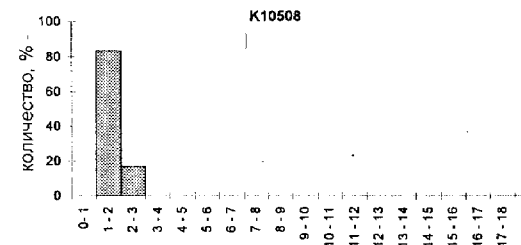
Диабаз



Известняк брекчированный
с сульфидами



Известняк
рассланцованный

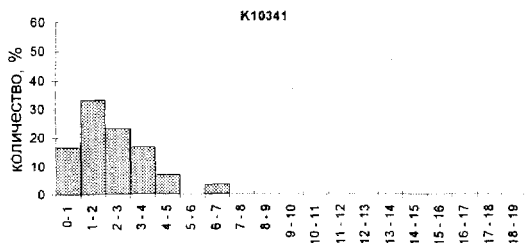


Известняк светло-серый

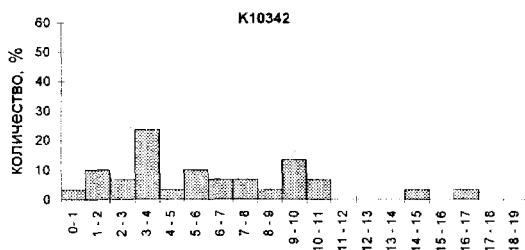
ПЛОЩАДЬ СЕЧЕНИЙ ЗЕРЕН, $n \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$

Рис. 2. Характер перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов в известняках

на контактах с диабазовым телом (Амдерминское месторождение, гряда 4, канава 5).

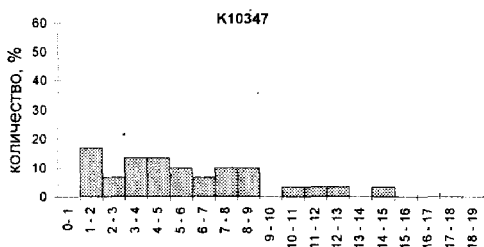


Известняк

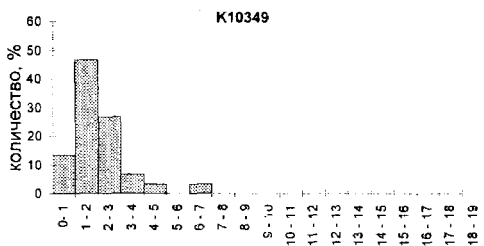


Известняк из контакта с
жилой

Флюорит кальцитовая жила



Известняк из контакта с жилой



Известняк

ПЛОЩАДЬ СЕЧЕНИЙ ЗЕРЕН, $\mu\text{м}^2 \cdot 10^{-3}$

Рис. 3. Характер перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов в известняках на контактах с флюорит-кальцитовой жилой (Амдерминское месторождение, гряда Беляева).

створов были подвергнуты более значительным структурным преобразованиям, чем при внедрении диабазовых тел, когда преобладали процессы только термического воздействия.

Рудное поле *Буреданского флюорит-полиметаллического месторождения* расположено в северо-западной части крупной антиклинальной складки, осложненной мелкой складчатостью и многочисленными дизъюнктивными нарушениями. Флюорит-галенит-сфалеритовая минерализация локализуется на нескольких уровнях карбонатного разреза. Рудовмещающие карбонатные породы имеют преимущественно двухкомпонентный кальцит-доломитовый состав. На основе микроскопических и химико-аналитических исследований среди них выделяются шесть основных литотипов – известняки, известняки доломитистые, известняки доломитовые, доломиты известковые, доломиты известковистые и доломиты. По степени распространенности преобладают известковые разновидности. Терригенный материал присутствует в незначительных количествах.

Формирование рудной минерализации происходило в результате гидротермальной проработки карбонатных пород вдоль межпластовых согласных и субсогласных тектонических нарушений с привнесом основных рудообразующих элементов (фтора, свинца, цинка и др.) и перераспределением компонентов вмещающих пород (CaO , MgO , CO_2 , SiO_2) в пределах как зон околорудных изменений, так и рудных тел.

В связи с различным составом рудовмещающих пород намечены и определенные изменения минеральных ассоциаций в пределах рудных зон – от флюорит-кальцит-сульфидных до кальцит-флюоритовых и реже до кварц-кальцит-флюоритовых. Оруденение представлено гнездово-вкрапленными метасоматическими телами пластово-линзовидной формы, которые секутся более поздними кальцитовыми и кальцит-флюоритовыми жилами и прожилками. Основными минералами рудных тел являются флюорит, кальцит, доломит, кварц, сфалерит и галенит. В рудном поле месторождения выделяются несколько типов минерализации.

Минерализация первого типа представлена крупными линзовидными гнездами и жилами флюорит-карбонатного (кальцит, доломит) состава часто с кварцем, сфалеритом и галенитом. Она локализуется на контакте серых и светло-серых доломитов и темно-серых органогенных известняков. Этот тип минерализации развит наиболее широко и занимает ведущее положение. По минеральному составу рудных тел и их пространственному положению среди них выделяются два подтипа, соответствующие первому и второму уровням рудной минерализации.

Минерализация первого подтипа, преимущественно метасоматического характера, развита на контакте доломитов и известняков, причем рудовмещающим горизонтом являются в основном известняки. Строение наиболее типичных разрезов представлено следующим образом. Флюоритизация на нижнем

контакте рудного тела (лежащий бок) развита в интенсивно переработанной карбонатной породе. Карбонаты присутствуют в виде обособленных скоплений: мелких зерен и сильно корродированных реликтов кальцита, а также в виде отдельных, хорошо ограненных метакристаллов доломита различного размера. Флюорит развит неравномерно, местами преобладает над карбонатами либо их содержания равны. Здесь же присутствуют небольшие количества кварца и сфалерита. Следующая зона, выше по разрезу, сложена в основном карбонатами, значительным количеством кварца и сфалерита. Затем доля карбонатного материала резко уменьшается, преобладает флюорит. Флюорит бесцветный или с неравномерно распределенной окраской. По направлению к верхнему контакту вновь возрастает количество карбонатных минералов, кварца здесь меньше, а сфалерита больше, чем в нижнем зальбанде. Над рудным телом выделяется зона перекристаллизованного доломитизированного известняка с убогой мелкой вкрапленностью флюорита. Обобщенную схему строения рудной зоны первого подтипа можно представить в следующем виде: доломит (порода) $\rightarrow$ Ка + Дол + Фл (Кв, Сф) $\rightarrow$ Ка + Дол + Кв (Сф) $\rightarrow$ Фл $\leftarrow$ Ка + Дол + Фл + Сф (Кв) $\leftarrow$ перекристаллизованный известняк.

Рудная минерализация второго подтипа локализуется гипсометрически выше первого на контакте известняков (лежащий бок) и доломитов, т.е. в несколько иной литологической обстановке. На контакте с рудным телом в известняках отмечается перекристаллизация, выражающаяся в значительном укрупнении зерен кальцита и их осветлении (очищение от примесей), а также слабая доломитизация, окварцевание и флюоритизация в экзоконтакте рудного тела. Нижний зальбанд рудных тел сложен крупноблочным кальцитом, в котором развита прожилковая флюоритовая минерализация. Центральная часть рудных тел сложена флюорит-карбонатной ассоциацией с кварцем. Карбонаты представлены ксеноморфными и гипидиоморфными зернами кальцита и идиоморфными зернами доломита. Кальцит преобладает над доломитом, флюорит как бы цементирует карбонаты. В этой зоне присутствует галенит в виде редких выделений размером до 1–01.5 см. Верхний зальбанд рудных тел сложен крупнокристаллическим кальцитом. В общем виде развитие рудной минерализации второго подтипа можно выразить следующей схемой: перекристаллизованный известняк с Дол, Кв, Фл $\rightarrow$ Ка + (Фл) $\leftarrow$ Ка + Дол + (Кв, Гал) $\leftarrow$ Ка $\leftarrow$ доломит (порода).

Таким образом, оруденение первого типа развивается в одном горизонте темно-серых органогенных известняков, залегающем между двумя пластами доломитов, с образованием двух пространственно разобщенных подтипов минерализации: первый из них формируется в подошве, а другой в кровле известнякового горизонта.

Рудная минерализация второго типа приурочена к зонам рассланцевания в известняках, развивающимся согласно простиранию пород. Флюоритизация обычно представлена согласными и субсогласными прожилками флюорит-каль-

цитового состава, убогой вкрапленностью или пылевидными налетами по стенкам трещин в известняках. Флюорит слагает центральные части прожилков.

Минерализация третьего типа представлена оруденением прожилкового типа в брекчированных окремненных известняках. Известняковая брекчия цементируется кварцем и карбонатами (кальцитом и доломитом). Состав прожилков преимущественно кварц-кальцит-флюоритовый, причем флюорит образует обособленные выделения в основной массе кальцита в прожилках либо в цементе брекчий.

Как показывают данные геологических наблюдений, одним из основных процессов околорудных изменений вмещающих карбонатных пород Буреданского месторождения является перекристаллизация минеральных агрегатов кальцита и доломита. Об этом наглядно свидетельствуют и результаты микроскопического изучения образцов пород, отобранных по разрезу вкост простирания одной из рудных зон (рис. 4).

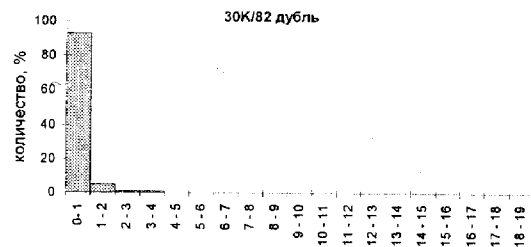
Подрудные доломиты подверглись процессам перекристаллизации в меньшей степени, чем вышележащие известняки. Зерна практически не измененных доломитов по размерам попадают преимущественно в интервал $0.1-2.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. По мере приближения к контакту с флюоритовым рудным телом размерность зерен доломита заметно возрастает — от $0.1-2.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, причем возрастает доля зерен величиной $1.5-2.5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$.

Известняки в зонах интенсивных гидротермальных преобразований отличаются не только максимальными изменениями в вещественном составе, но и существенными структурными преобразованиями. Минеральные агрегаты кальцита перекристаллизованы с укрупнением зерен и имеют разнотелый характер. Интервалы распределения зерен по размерам находятся в пределах $1.0-13.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, а иногда и более (рис. 4, обр. 26–28/82). По мере удаления от зоны оруденения этот интервал сужается в сторону уменьшения зерен с появлением определенных максимумов тех или иных размеров зерен (рис. 4, обр. 29К/82). Практически неизменные вмещающие известняки имеют равномерную мелкозернистую структуру — $0.1-1.1 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, очень редко до $4 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$.

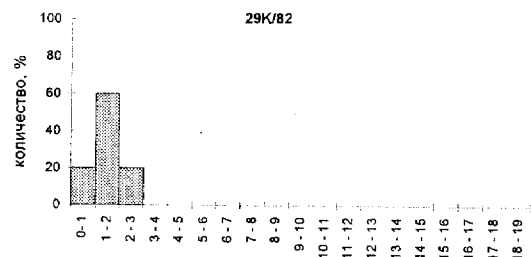
Баритовая минерализация Собского района на Полярном Урале. Все баритопоявления приурочены к карбонатным горизонтам каменноугольных отложений ($C_{1,2}$), которые представлены полимиктовыми песчаниками, рассланцованными алевритами, глинистыми сланцами и известняками.

В геологическом строении района принимают участие ордовикские и каменноугольные образования, представленные орангской ($O_{1,2} \text{ or}$) и яйюской ($C_{1,2} \text{ jj}$) свитами. Отложения орангской свиты слагают крылья Собской синклинали, обрамляя ее ядерную часть, выполненную отложениями яйюской свиты.

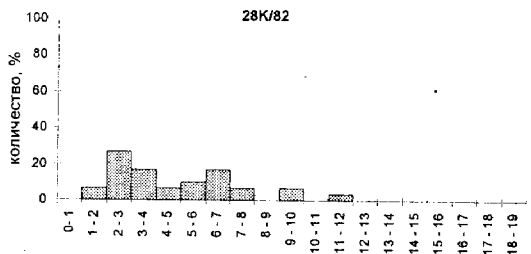
Породы яйюской свиты представлены глинистыми, глинисто-кремнистыми и углисто-кремнистыми сланцами, в меньшей степени развиты алевросланцы,



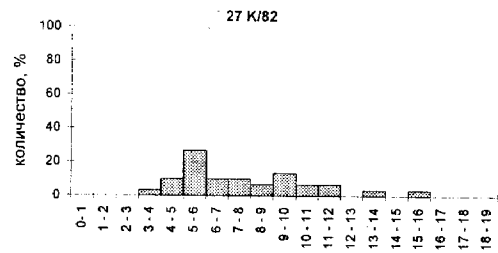
Известняк темно-серый
массивный с прожилками
кальцита мощностью 2-4 мм



Известняк темно-серый
интенсивно
кальцитизированный,
кальцит в гнездах
крупнокристаллический, в
прожилках совместно с
флюоритом

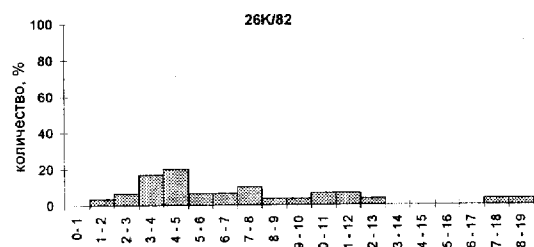


Известняк темно-серый
крупнозернистый массивный
с гнездами кальцита и
флюорита

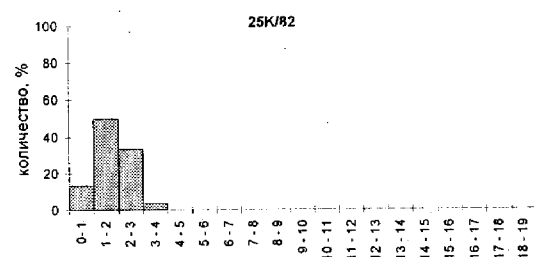


Гидротермально изменен-
ный известняк, интенсивно
флюоритизированный и
карбонатизированный

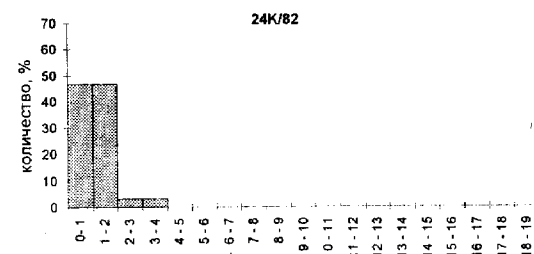
ПЛОЩАДЬ СЕЧЕНИЙ ЗЕРЕН, $\mu\text{м}^2$



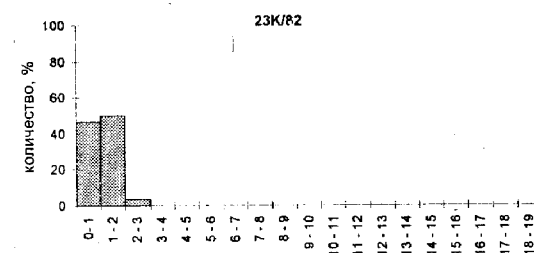
Гидротермально
измененный известняк,
интенсивно
перекристаллизованный, со
скоплениями и прожилками
кальцита, в которых
встречается темно-
фиолетовый флюорит



Доломит светло-серый
мелкозернистый
массивный. По трещинам
сильно кальцитизирован, с
флюоритом. Плоскости
трещин обожжены
(скопления и отдельные
мелкие включения охр)



Доломит серый
мелкозернистый, плотный с
редкими выделениями (5-10
мм) кальцита. По тонким
трещинам отмечаются
выделения кальцита и
флюорита. Плоскости
трещин обожжены



Доломит серый
мелкозернистый плотный
без видимой
минерализации

ПЛОЩАДЬ СЕЧЕНИЙ ЗЕРЕН, $\mu\text{м}^2$

Рис. 4. Характер перекристаллизации кальцитовых и доломитовых минеральных полиметаллическое месторождение, разрез №2).

агрегатов в карбонатных породах на контактах с рудным телом (Буреданское флюорит-

алевропесчаники и кварцитовидные песчаники. Повсеместно в разрезе свиты встречаются горизонты известняков и реже доломитовых известняков мощностью от долей метра до нескольких десятков метров. В составе яйюской свиты выделяются три подсвиты.

Для локализации баритовой минерализации характерен строгий литологический контроль, поэтому рудные тела баритопоявлений приурочены только к определенным разностям известняков, среди которых в составе средней подсвиты выделяются четыре основные разновидности:

1) известняки темно-серые, почти черные плотные массивные, они имеют комковатую текстуру в связи с неравномерно-зернистой (от пелитоморфной до кристаллически-зернистой) структурой кальцита;

2) известняки от темно-серых до черных рассланцованные, слоистые, с частыми чередующимися прослоями углисто-кремнистого состава, карбонаты имеют неравномерную пелито- и крупнозернистую структуру, они частично перекристаллизованы;

3) известняки темно-серые брекчированные, состоящие из обломков тонко- и мелкозернистых известняков, которые сцементированы крупнокристаллическим кальцитом, доломитом, кварцем и баритом;

4) известняки светло-серые, сильно окварцованные и доломитизированные, полосчатые из-за чередования кальцит-кварцевых (4-5 мм) и пиритизированных (1-2 мм) прослоев. Кальцит-кварцевые прослои имеют средне- и крупнозернистую структуру.

Верхняя подсвита (C_1jj_1) сложена двумя пачками пород. Нижняя часть разреза представлена алевросланцами, известковистыми алевропесчаниками, реже углисто-кремнистыми сланцами и известняками, мощность пачки составляет 120-170 м. Завершает разрез подсвиты и яйюской свиты в целом глинисто-сланцевая пачка, состоящая из углисто-глинистых сланцев, иногда известковистых. Мощность пачки до 130 м.

Баритовые залежи в пределах района имеют в основном сложно построенную пластообразную форму и приурочены к средней подсвите яйюской свиты ("продуктивная пачка"). Все они локализованы в карбонатных породах и представляют собой различной протяженности пласты (от 150 до 950 м по простиранию, от 30 до 350 м по падению, средние мощности от 0.68 до 6.60 м), которые имеют в целом согласное залегание с вмещающими породами, полностью повторяя их дислокационную структуру, однако четкие контакты обычно отсутствуют, вследствие неравномерной баритизации вмещающих пород.

Строение рудных залежей обычно зональное с постепенным переходом от слабобаритизированных вмещающих пород к мономинеральным рудам по схеме: известняки с вкрапленностью пирита и частыми кальцит-кварцевыми прожилками → массивный барит с обломками известняков → почти мономинеральный средне- и крупнокристаллический барит.

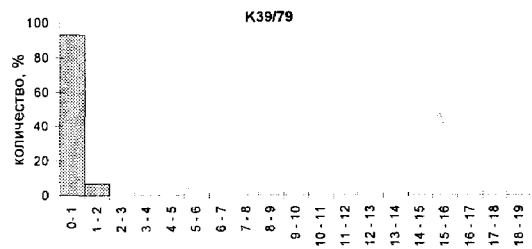
Изменения вмещающих баритовое оруденение карбонатных пород яйюской свиты выражаются прежде всего в перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов с укрупнением зерен. В наибольшей степени процессам перекристаллизации были подвергнуты брекчированные разности известняков в зонах баритизации (рис. 5, обр. К 40, 41, 43, 47/79), причем эти процессы в большей степени проявились в висячих боках баритовых рудных тел (рис. 5, обр. К 47/79). Неизмененные тонкозернистые известняки состоят практически из зерен одного размера – $0.1-1.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, очень редко $1.0-2.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. По мере приближения к жильному баритовому телу со стороны лежащего бока размеры кальцитовых зерен постепенно возрастают от 0.1 до $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. У зальбанда жилы перекристаллизованные известняки имеют равномерную среднезернистую структуру. В зальбанде висячего бока баритовой жилы структурные преобразования известняков носят иной характер. Здесь процессы перекристаллизации с укрупнением зерен проявились более интенсивно и породы приобрели неравномерную разномасштабную структуру. Разброс интервалов размеров зерен весьма широк – от 0.1 до более $18.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. Более крупную зернистость имеют и бариты из висячего зальбанда жилы. Все эти отличия в структурных преобразованиях исходных пород свидетельствуют о разной степени воздействия гидротермальных растворов.

Преобразования карбонатных пород при взаимодействии с рудообразующими гидротермальными растворами (экспериментальные данные)

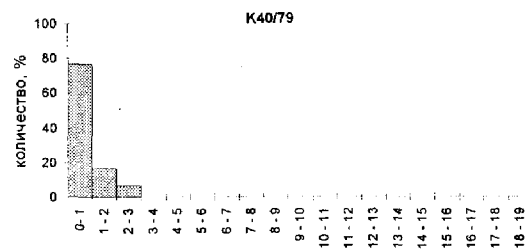
В процессе экспериментальных исследований изучались общие закономерности механизма замещения и изменений минерального состава исходных пород, зависимость зонального строения метасоматических колонок от кислотности-щелочности воздействующих гидротермальных растворов и температурных факторов, что лежит в основе установления оптимальных условий формирования флюоритовых руд.

Флюоритовая минерализация. По данным геологических наблюдений на флюоритовых месторождениях метасоматического типа, приуроченных к толщам карбонатных пород, часто выделяются руды мономинерального флюоритового состава, поэтому на первом этапе экспериментальных исследований изучались закономерности преобразования карбонатных пород под воздействием концентрированных фторидных растворов.

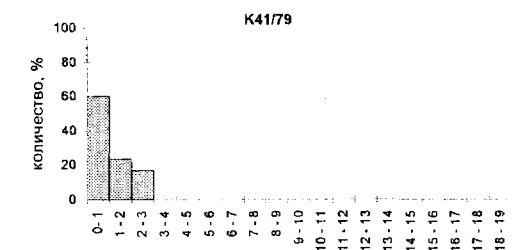
В процессе взаимодействия известняков с жидкой фазой растворов происходит формирование четко выраженных, с резкими границами, метасоматических колонок, в составе которых выделяются следующие зоны: мономинеральная флюоритовая с содержанием флюорита более 90%, флюорит-кальцитовая с



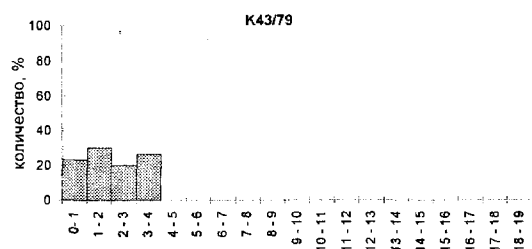
Известняк темно-серый
мелкозернистый массивный с
прожилками барита и
кальцита



Известняк серый
брекчированный с
кальцитовыми прожилками



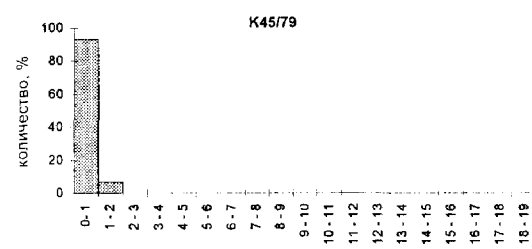
Известняк брекчированный
баритизированный



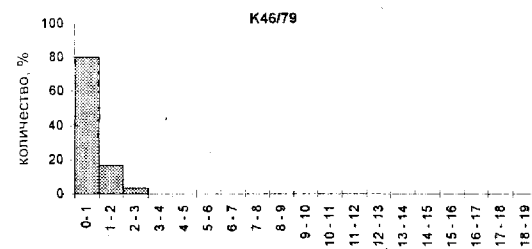
Известняк темно-серый
перекристаллизованный и
баритизированный

площадь сечений зерен, $n \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$

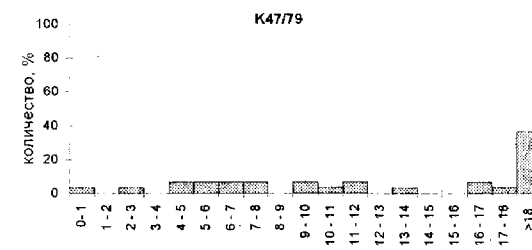
Рис. 5. Характер перекристаллизации кальцитовых минеральных агрегатов в известняках (канавы № 1).



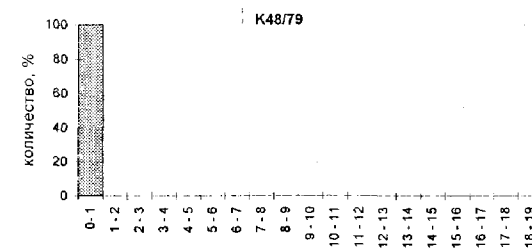
Барит из зальбанда жилы



Барит из зальбанда жилы



Известняк темно-серый
брекчированный с кальцитом
и баритом



Известняк тонкозернистый

площадь сечений зерен, $n \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$

на контактах с баритовым рудным телом (Собское месторождение, Войшорский участок,

содержанием флюорита 10-80% и кальцитовая (рис. 6). Выделение последней сделано для того, чтобы показать интенсивность процессов преобразования известняков, в данном случае их перекристаллизации на фронте метасоматоза, с образованием почти мономинерального кальцита.

Процессы замещения кальцита флюоритом наиболее интенсивно проявляются при взаимодействии известняков со слабокислыми растворами (pH 5.3). При температурах 150 и 220°C происходит формирование метасоматических колонок, в строении которых принимают участие все рассмотренные выше зоны, т.е. схему преобразования исходных пород в данном случае можно представить в следующем виде: $\rightarrow \text{Фл} \rightarrow \text{Фл} + \text{Ка} \rightarrow \text{Ка} \rightarrow$ неизменная карбонатная порода, где Фл - флюорит, Ка - кальцит (рис. 7). При температуре 220°C процессы замещения проявляются наиболее сильно, что находит свое отражение и в увеличении мощности мономинеральной флюоритовой зоны. С повышением температуры до 290°C эта зона не образуется, а при температуре 360°C процессы замещения практически не отмечаются и происходит главным образом перекристаллизация известняка с формированием почти мономинерального кальцита.

С повышением pH действующих растворов до 8.3 интенсивность преобразования известняков несколько ослабевает. В зависимости от температурных условий опытов экспериментальные колонки могут иметь следующее строение:

$\rightarrow \text{Фл} \rightarrow \text{Фл} + \text{Ка} \rightarrow \text{Ка} \rightarrow$ неизменный известняк (220°C) или

$\rightarrow \text{Фл} + \text{Ка} \rightarrow \text{Ка} \rightarrow$ неизменный известняк (150, 290, 360°C).

В щелочных растворах (pH 12.2) реакции замещения идут очень слабо с формированием малоcontrastных зон псевдоморфного замещения кальцита флюоритом вблизи границы раздела раствор – известняк, но более четко выражены процессы перекристаллизации кальцита на фронте преобразований исходных пород. Мономинеральная флюоритовая зона формируется только при температуре 150°C (pH действующих растворов 5.3) и 220°C (pH 5.3 и 8.3). Строение зоны обычно ритмическое вследствие чередования темноокрашенных слоев с более осветленными полосками, мощность которых увеличивается в направлении фронта замещения.

Процессы перекристаллизации при гидротермально-метасоматическом флюоритообразовании в карбонатных породах. Как показывают приведенные выше данные, в процессе формирования гидротермально-метасоматической флюоритовой минерализации на фронте метасоматических преобразований исходных карбонатных пород возникает зона перекристаллизации, которая сложена практически мономинеральным кальцитом (рис. 6). Гранулометрический анализ образцов из этих зон (рис. 7-9) показал, что размеры минеральных агрегатов кальцита в этих зонах достигают максимальных размеров, т.е. происходит перекристаллизация с укрупнением зерен.

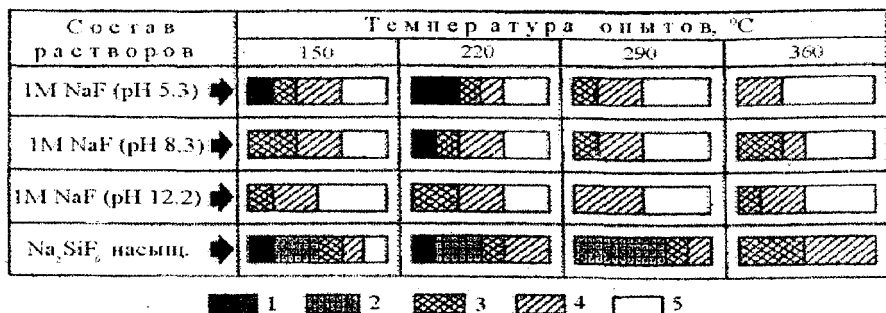


Рис. 6. Схема преобразований известняков под воздействием концентрированных фторидных и кремнефторидных растворов. Зоны метасоматической колонки: 1 – флюоритовая, 2 – флюорит-кварцевая, 3 – флюорит-кальцитовая, 4 – кальцитовая, 5 – неизменный известняк.

При температуре 220 °C и pH, равном 5,3, по направлению от неизменного известняка к флюоритовой зоне происходит уменьшение, а затем полное исчезновение зерен, попадающих в интервал размеров от 0 до $2.5 \cdot 10^{-2}$ мм. Количество зерен размером $10.0-12.5 \cdot 10^{-2}$ мм увеличивается с 7 % в зоне неизменного известняка до 20% в кальцитовой зоне. Напротив, подавляющее большинство зерен флюорит-кальцитовой зоны (около 45%) находятся в интервале $2.5-5.0 \cdot 10^{-2}$ мм. С повышением температуры до 290°C наблюдается активный рост зерен “верхней” зоны неизменного известняка и кальцитовой зоны: увеличивается число зерен размером $10.0-17.5 \cdot 10^{-2}$ мм, появляются зерна величиной до $25.0 \cdot 10^{-2}$ мм. Флюорит-кальцитовая зона, как и при 220°C, отличается повышенным содержанием (до 60%) зерен размером $2.5-5.0 \cdot 10^{-2}$ мм. При 360°C (рис. 7) гистограммы распределений зерен по размерам примерно одинаковы у всех зон. Хорошо видно, что во всех зонах основная масса зерен находится в пределах до $10.0 \cdot 10^{-2}$ мм. Наибольшие же зерна (до $15.0 \cdot 10^{-2}$ мм) в минимальном количестве фиксируются в зоне неизменного известняка. Для кальцитовой зоны в данных условиях эксперимента характерно смещение вершины распределения в сторону больших размеров: с $2.5-5$ до $5.0-7.5 \cdot 10^{-2}$ мм.

С повышением pH до 8,3 наблюдается похожая картина. При 220°C (рис. 8) происходит уменьшение количества зерен наименьших размеров по направлению от зоны неизменного известняка к флюоритовой зоне. Количество же зерен более $7.5 \cdot 10^{-2}$ мм увеличивается. С повышением температуры до 290°C число зерен более крупных размеров возрастает, происходит рост более крупных зерен. Максимальное их количество фиксируется в кальцитовой зоне. Для флюорит-кальцитовой зоны характерен пик (37 %) в интервале $7.5-10.0 \cdot 10^{-2}$ мм. С последующим повышением температуры (до 360°C) таких закономерностей

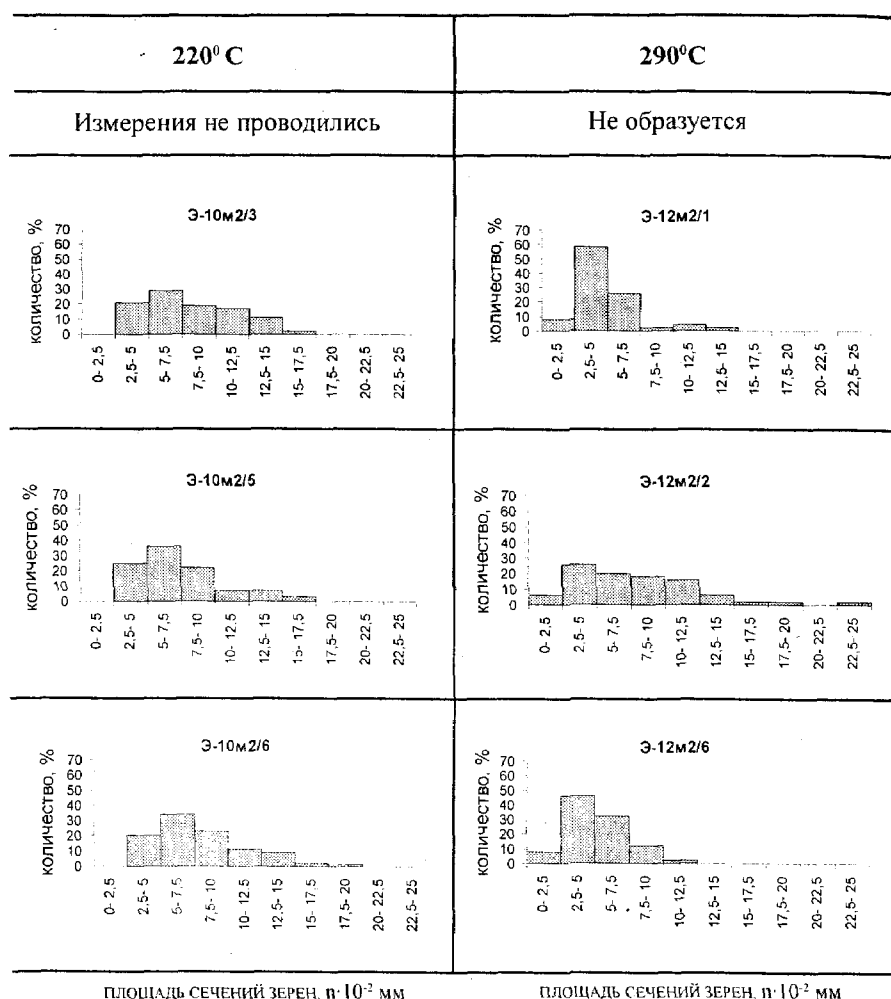
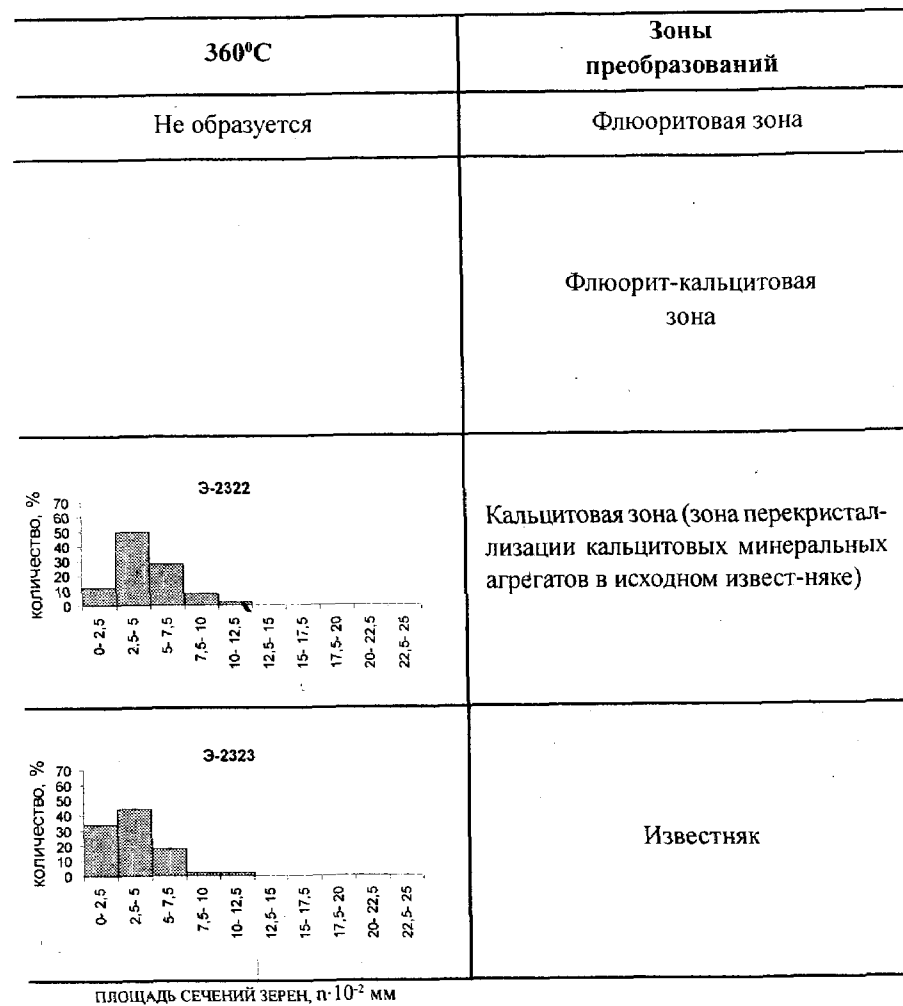


Рис. 7. Характер преобразования кальцитовых минеральных агрегатов при



взаимодействии известняков с гидротермальными растворами (1.0 M NaF, pH 5.3).

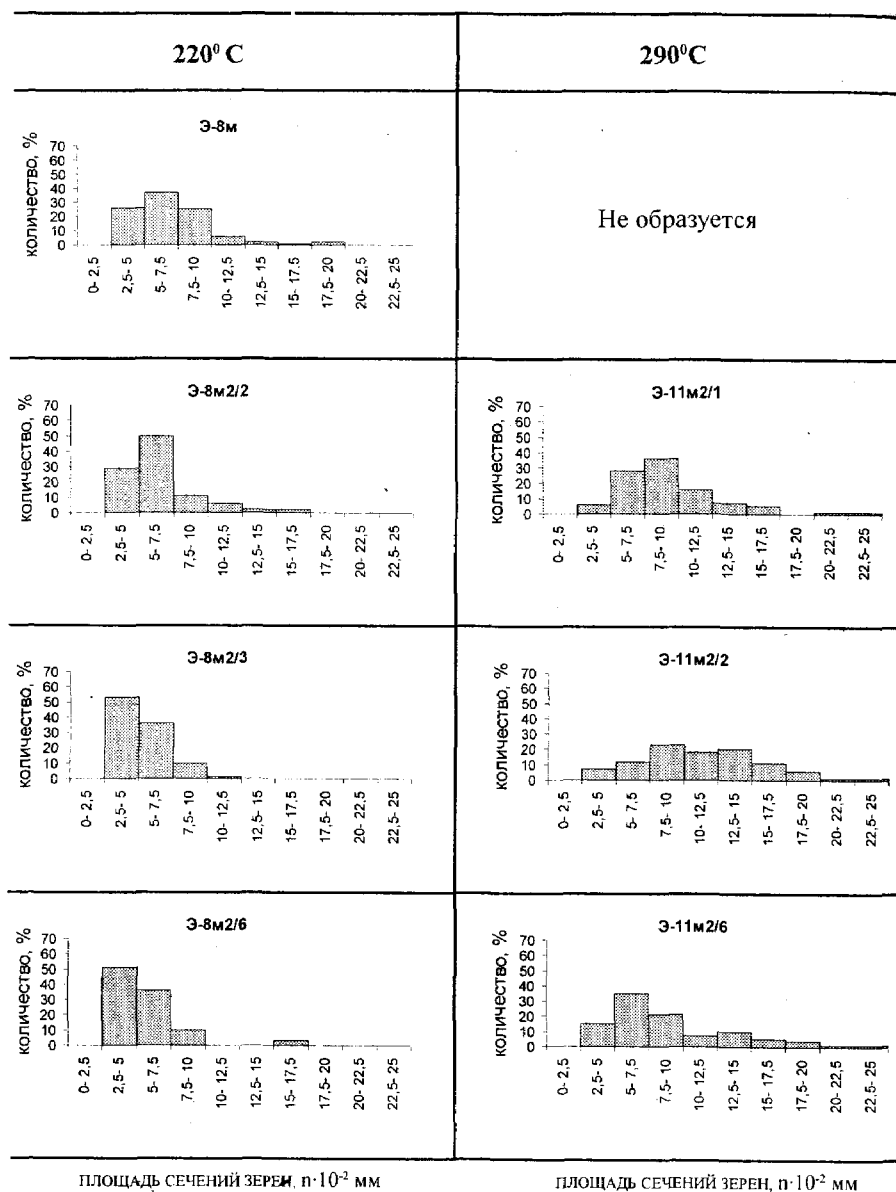
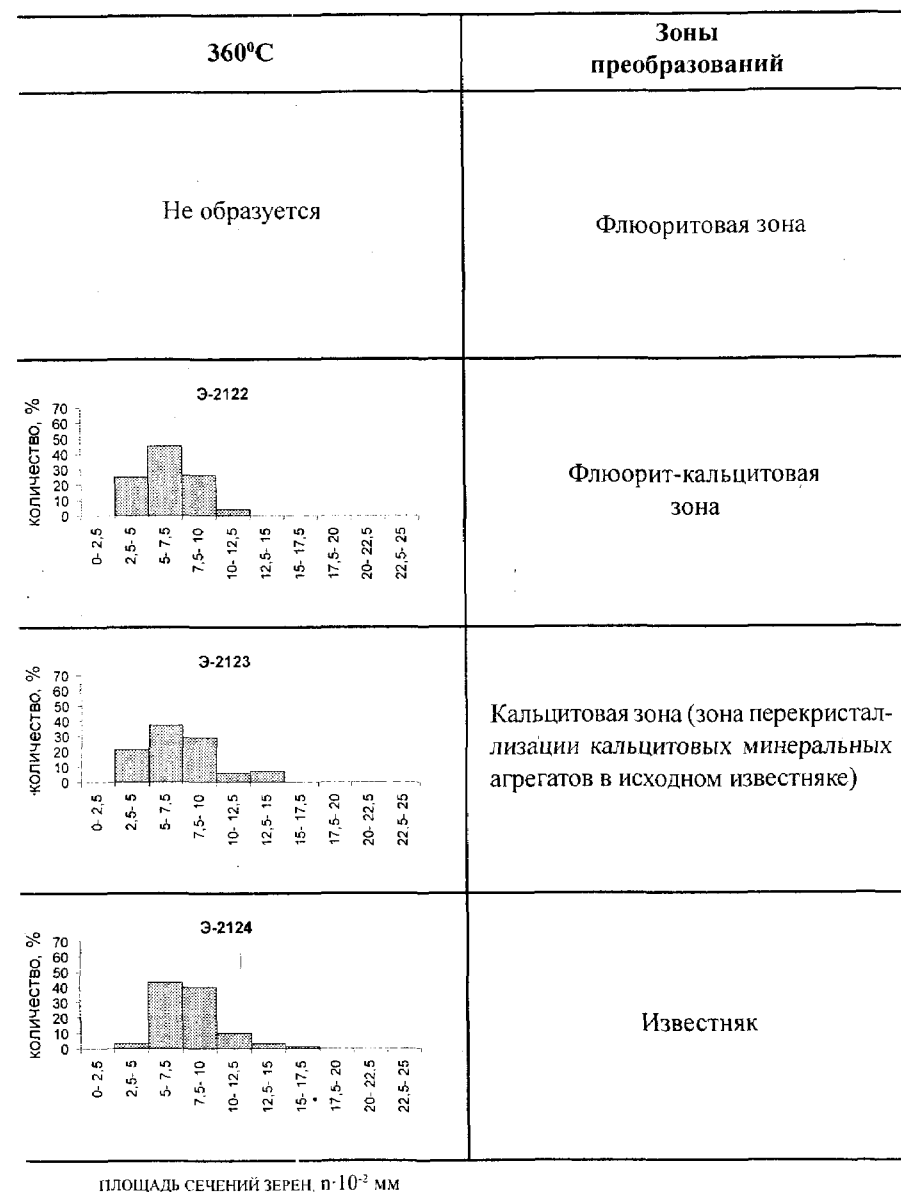


Рис. 8. Характер преобразования кальцитовых минеральных агрегатов при



взаимодействии известняков с гидротермальными растворами (1.0 M NaF, pH 8.3).

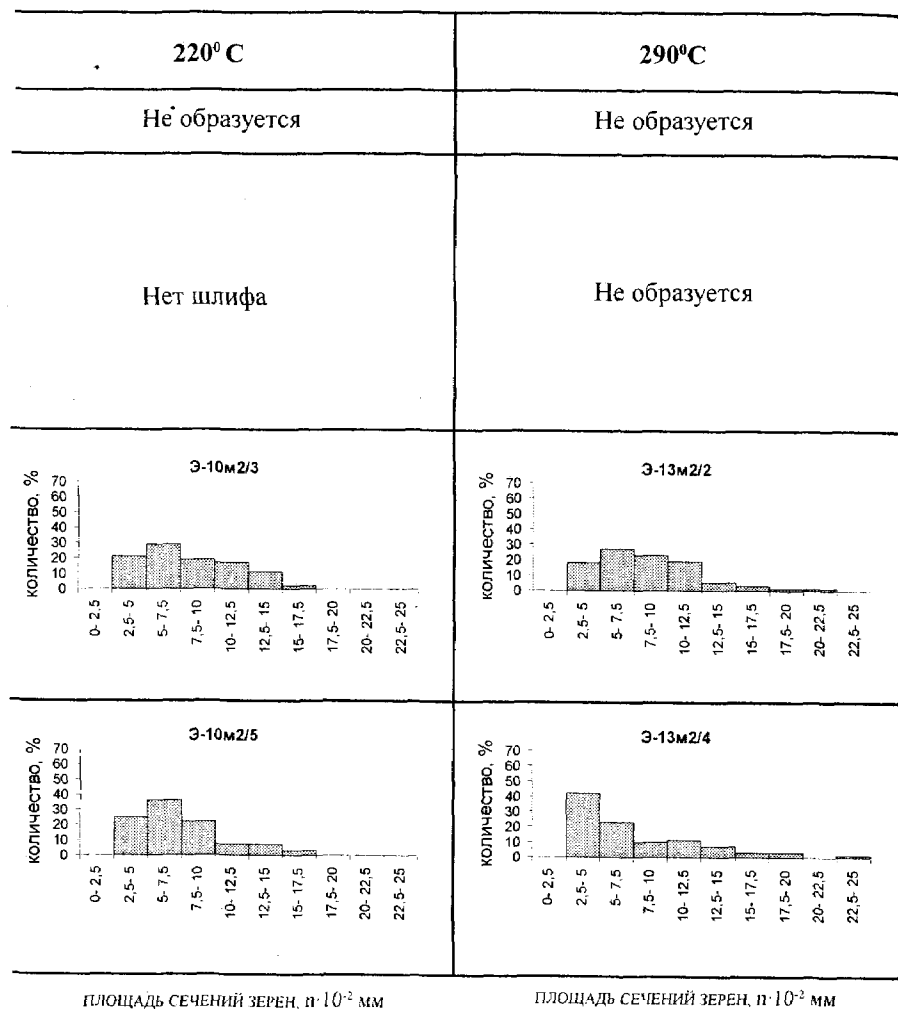


Рис. 9. Характер преобразования кальцитовых минеральных агрегатов при



взаимодействии известняков с гидротермальными растворами (1.0 М NaF, pH 12.3).

не наблюдается, за исключением зоны неизмененного известняка, где появляются зерна величиной до $25.0 \cdot 10^{-2}$ мм.

В случае взаимодействия известняка со щелочным раствором (рН 12.2) при 220°C (рис. 9) перекристаллизация с укрупнением зерен выражается более значительно, чем при взаимодействии с кислым раствором при этой же температуре. Кальцитовая зона отличается наличием достаточно большого количества укрупненных зерен. При 290°C интенсивность процесса перекристаллизации остается примерно на том же уровне, хотя появляется незначительное количество зерен величиной до $22.5 \cdot 10^{-2}$ мм. При 360°C ситуация меняется и размеры подавляющего большинства зерен находятся в пределах $2.5\text{--}7.5 \cdot 10^{-2}$ мм.

Заключение. Результаты, полученные в ходе геологических и экспериментальных исследований, сводятся к следующим основным выводам:

- рудоотложение сопровождается широким развитием перекристаллизации минеральных агрегатов, в основном кальцита и доломита, карбонатных пород, при этом унаследуется текстурный рисунок исходных пород, что проявляется в образовании гнейсовидных, полосчатых и других текстур в рудных залежах и указывает на наложенный характер рудообразующего процесса на деформированные и частично метаморфизованные вмещающие породы;

- проявление зональности оруденения и околорудных изменений вмещающих карбонатных пород, связанной как с изменениями состава гидротермальных растворов во времени и пространстве, так и с закономерностями развития метасоматических процессов, выражается в последовательной смене в стороны от рудоконтролирующих каналов к неизмененным вмещающим породам ассоциаций минералов по схеме:

→ Фл → Ба → Гл → Сф → Кв + Ка → перекристаллизованная карбонатная порода → неизменная карбонатная порода (иногда с повышенными содержаниями порообразующих компонентов);

- при всех значениях рН растворов с повышением температуры наблюдается возрастание интенсивности процесса перекристаллизации по направлению от зон неизмененного известняка к флюорит-кальцитовым зонам;

- в гидротермальных условиях максимальное укрупнение зерен кальцита происходит при 350°C (укрупнение на 46.1% к исходным), зерен доломита – при 250°C (укрупнение на 34.4% к исходным).

Рассматривая особенности процессов перекристаллизации минеральных агрегатов карбонатных пород, особо следует подчеркнуть, что они оказывают существенное влияние на последующее рудообразование, поскольку при перекристаллизации происходят очищение минеральных зерен от примесей, возникновение и расширение межзерновых промежутков с резким возрастанием открытой пористости (в известняках от 0.3 до 2.3%, в доломитах от 1.0 до 2.9% при температуре 400°C и давлениях 500-1000 атм) и водопоглощения (в известняках от 0.1 до 0.9% при температуре 400°C и давлении 1000 атм, в доломитах

от 0.5 до 1.0% при температуре 400°C и давлении 500 атм). Именно в этом заключается основная роль процессов перекристаллизации минеральных агрегатов в гидротермальном минералообразовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке регионального проекта Российского фонда фундаментальных исследований "Урал", грант 01-05-96403.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Д.П. Онтогения минералов. Львов: ЛГУ, 1961.
2. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов (индивиды). М.: Наука, 1975. 339 с.
3. Жабин А.Г. Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Наука, 1979. 275 с.
4. Краснова Н.И., Петров Т.Г., Золотарева Н.Ю. Экспериментальное изучение процесса собирательной перекристаллизации // Минер. журн., 1985. Т. 7. № 4. С. 66-73.
5. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб, 1997. 228с.
6. Кунц А.Ф. Экспериментальное моделирование процессов формирования флюоритовых месторождений. Сыктывкар, 1976. 52 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР; Вып. 30).
7. Кунц А.Ф. Экспериментальное изучение процессов взаимодействия известняков с фторсодержащими гидротермальными растворами: (модель формирования метасоматического флюоритового месторождения в карбонатных породах) // Эксперимент в минералогии и моделирование минералообразующих процессов. Сыктывкар, 1977. С. 32-52. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР; Вып. 23).
8. Кунц А.Ф. Экспериментальные модели гидротермального минералообразования в карбонатных породах // Экспериментальные модели минералообразования и рост кристаллов. Сыктывкар, 1985. С. 3-23. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР; Вып. 51)
9. Кунц А.Ф. Гидротермально-метасоматическое минералообразование в карбонатных породах (экспериментальные модели). Л.: Наука, 1987. 161 с.
10. Кунц А.Ф. Экспериментальные модели минералообразования в карбонатных породах. Сыктывкар, 1998. 56 с.
11. Кунц А.Ф., Терентьев А.В. Процессы преобразования карбонатных пород при термических и гидротермальных воздействиях // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. №30 С. 166-192. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 107).
12. Низамутдинов Г.Н. Перекристаллизация минеральных агрегатов в гидротермальном минералообразовании // Теория минералогии. М.: Наука, 1988. С. 97-105.

13. Низамутдинов Г.Н. Динамическая твердофазная перекристаллизация мономинеральных агрегатов // Минералы и минералогенезис. Сыктывкар, 1988. С. 128-129. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР; Вып. 66).
14. Низамутдинов Г.Н. Твердофазная перекристаллизация мономинеральных агрегатов // ДАН СССР, 1987. Т.292. № 1. С. 191-193.
15. Попов В.А. Морфологические законы перекристаллизации минеральных агрегатов // Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, 1983. С. 31-38.
16. Пунин Ю.О. К вопросу механизма перекристаллизации // ЗВМО, 1965. Ч.94. № 4. С. 459-462.
17. Пунин Ю.О. Перекристаллизация с укрупнением зерна в водном растворе // ЗВМО, 1964. Ч.93. № 3. С.364-367.
18. Силаев В.И. Минералогия и литогенез ордовикских отложений Центрального Пай-Хоя. - Л.: Наука, 1978. 87 с.
19. Силаев В.И., Петровский В.А. Об энтропии процесса перекристаллизации // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1976. Вып. 20. С. 38-40.
20. Терентьев А.В. Разуплотнение мрамора при гидротермальном воздействии // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 10-й науч. конф. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 189-192.
21. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Кунц А.Ф. Флюорит Уральско-Новоземельской провинции и проблемы его использования. Сыктывкар, 1977. 47с. (Сер. препринтов "Науч. рекомендации – нар. хоз-ву" / Коми фил. АН СССР; Вып. 12).
22. Юшкин Н.П., Ромашкин Ю.Н., Маркова Г.А. Уральско-Новоземельская флюоритоносная провинция. Л.: Наука, 1982. 220с.
23. Юшкин Н.П., Кунц А.Ф., Ромашкин Ю.Н., Низамутдинов Г.Н. Топоминералогия районов с гидротермальной флюоритовой минерализацией // Топоминералогический анализ рудоносных регионов. Сыктывкар, 1988. С.112-130.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение</i>	3
<i>Янулов К.П. Решетки Браве и их классификации</i>	5
<i>Петровский В.А., Самойлович М.И., Сухарев А.Е. Кинетический фазовый переход и понижение симметрии и структурно-чувствительных свойств кварца</i>	22
<i>Чупров Г.В. Микроструктурные особенности кварца безрудных и золоторудных жил Кожымского района</i>	27
<i>Лютюев В.П., Скуфьин П.К., Котова Е.Н., Виноградова Н.П. Структурные особенности кварца из раннепротерозойских пород Кольской сверхглубокой скважины и их поверхностных гомологов по данным ЭПР</i>	39
<i>Котова Е.Н., Лютюев В.П., Виноградова Н.П. Титан в кварце из глубинных и поверхностных пород района заложения Кольской сверхглубокой скважины</i>	49
<i>Исаенко С.И. Видовые составы дополнительных азотных дефектов в кристаллах алмаза со Среднего Тимана и из других регионов России</i>	61
<i>Силаев В.И., Глухов Ю.В., Котова Е.Н. Фазовая диагностика и люминесцентно-спектроскопические свойства карбонатов в природных кальцит-доломитовых смесях</i>	68
<i>Юшкин Н.П. Кальцитовые оолиты флюоритового рудника Палат, Болгария</i>	79
<i>Никулова Н.Ю., Швецова И.В. Золото в тельпосской свите нижнего ордовика в районе кварцевого месторождения Желанного</i>	99
<i>Глухов Ю.В., Лютюев В.П., Филиппов В.Н., Митяков С.Н., Исаенко С.И. Золото аллювиальных отложений юга Республики Коми</i>	104
<i>Макеев А.Б., Дудар В.А., Макеев Б.А. Проверка гипотезы о возможных источниках полезных компонентов месторождения Ичетью</i>	117
<i>Хлыбов В.В., Митяков С.Н. Минералогия конгломератов Вашкинской зоны мезозойской тектономагматической активизации (Западное Притиманье)</i>	124
<i>Рязанов М.А., Асхабов А.М. Расчет изотерм растворимости в тройных водно-солевых системах простого типа</i>	132
<i>Котова О.Б. Дефектообразование на поверхности минералов</i>	144
<i>Терентьев А.В. Разуплотнение карбонатных пород под воздействием температур и гидростатических давлений</i>	150
<i>Кунц А.Ф. Околорудные изменения карбонатных пород (геологические и экспериментальные данные)</i>	157

УДК 548.1+6513.3

Янулов К.П. *Решетки Браве и их классификации* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С.5–21. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 11. Библиогр. назв. 7.

Приведен оригинальный анализ истории возникновения и развития математической теории кристаллических решеток. Критически рассмотрены основные их классификации. Предложена модифицированная таблица сортов решеток, более органично отражающая переходы между сингониями. Обсуждаются вопросы комплементарности минералогической и физической кристаллографии.

УДК 548.4 + 548.7

Петровский В.А., Самойлович М.И., Сухарев А.Е. *Кинетический фазовый переход и понижение симметрии и структурно-чувствительных свойств кварца* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 22–26. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис.3. Библиогр. назв.7.

Обсуждается экспериментально установленное и теоретически обоснованное явление образования разной концентрации структурно-эквивалентных точечных дефектов и собственных ионов в ориентационно-различных системах трансляционно-эквивалентных позиций одной правильной системы точек в кристаллах. Само существование и величина эффекта определяются кинетическими факторами.

УДК 535.827.2:549.514.51 (234.851)

Чупров Г.В. *Микроструктурные особенности кварца безрудных и золоторудных жил Кожымского района* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 26–38. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 8. Библиогр. назв. 24.

Приводятся результаты микроструктурного анализа кварца безрудных и золоторудных жил Кожымского района (Приполярный Урал). Установлено, что для различных типов кварца безрудных жил характерны ориентировки *c*-осей зерен в виде одного или двух пересекающихся поясов, свидетельствующие об одном виде деформации (простой сдвиг). Отличие заключается лишь в величине напряжений, воздействовавших на жилы. Наиболее значительные деформации претерпел в различной степени гранулированный кварц согласных жил. На низкотемпературные условия или большую скорость деформации сплющивания (чистый сдвиг) указывает ориентировка кварца согласных безрудных жил, залегающих в пределах золоторудных проявлений. В меньшей степени деформирован кварц золоторудных жил, залегающих как в согласных, так и в секущих сланцеватость вмещающих пород трещинах. Диаграммы оптической ориентировки зерен кварца из жил данного типа отличаются большим разнообра-

зием: выделяются узоры S-тектонитов, наклонные пояса и хаотичное распределение проекций *c*-осей по всей площади диаграмм.

УДК 549.514.51:551.71

Лютеев В.П., Скуфьин П.К., Котова Е.Н., Виноградова Н.П. Структурные особенности кварца из раннепротерозойских пород Кольской сверхглубокой скважины и их поверхностных гомологов по данным ЭПР // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 39–48. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 5, табл. 2. Библиогр. назв. 8.

Рассматриваются тенденции изменения составов и содержаний алюминиевых центров и вакансионных дефектов (E'_1 -центров) в кварце в зависимости от глубины залегания вмещающих толщ. Установлено, что с увеличением глубины образцов кварца происходит постепенное уменьшение концентрации E'_1 -центров, т.е. залечивание вакансий кислорода в структуре кварца; этот факт обусловлен повышенными температурой и давлением при формировании пород и/или снижением палеодозы E'_1 -центров. Вакансии кислорода в кварце из архейских пород, находящихся на больших глубинах, в отсутствии высокого радиационного поля, нестабильны. Показано, что эффективность современного естественного образования Al-центров в кварце максимальна у близповерхностных образцов. В глубинных образцах из разреза КСГС (глубина свыше 4.8 км) они не формируются. Вариации естественных концентраций Al-центров и их распределения по регулярным и дефектным частям структуры кварца определяются возрастанием температуры и давления с увеличением глубины залегания вмещающих пород и колебаниями в них мощности радиационных потоков.

УДК 549.514.51:551.71

Котова Е.Н., Лютеев В.П., Виноградова Н.П. Титан в кварце из глубинных и поверхностных пород района заложения Кольской сверхглубокой скважины // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 49–60. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 4, табл. 2. Библиогр. назв. 10.

Обсуждаются полученные методом электронного парамагнитного резонанса данные о распределении структурных примесей титана в породообразующем кварце архейских комплексов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины, а также в кварце из пород-гомологов района заложения скважины. Показано, что структурные примеси титана в породообразующем кварце характерны только для гранулит-гнейсовой ассоциации горных пород в составе гнейсо-гранулитового интразеркального структурно-формационного комплекса разреза скважины и их гомологов в северо-восточном и юго-западном обрамлении Печенгской рифтогенной структуры, что является дополнительным аргументом

корректности структурно-формационного расчленения глубинных комплексов и схемы их корреляции с приповерхностными образованиями. Ритмостратиграфическое подразделение архейских комплексов в разрезе КСГС на чередующиеся толщи биотит-плагиоклазовых гнейсов с примесью высокоглиноземистых или высококальциевых минералов вариациями концентраций структурных примесей титана в решетке кварца не маркируется. Установлено, что в кварце глубинных архейских комплексов пород, в отличие от их приповерхностных гомологов, отсутствуют протонные разновидности титановых центров. Предполагается, что длительное пребывание кварца в условиях повышенных температур и давлений на больших глубинах приводит к потере кристаллической структурой примесей ОН-групп, не исключены и вторичные воздействия водорода на кварц в приповерхностных условиях.

УДК 549.211:548.4

Исаенко С.И. *Видовые составы дополнительных азотных дефектов в кристаллах алмаза со Среднего Тимана и из других регионов России* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 60–67. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис.2, табл.2. Библиогр. назв. 8.

Излагаются сведения о концентрациях N3-дефектов и видовых составах примесных дополнительных азотных дефектов в природных кристаллах алмаза из месторождения Ичетью (Средний Тиман), из россыпей Красновишерского района (Пермская обл.), из кимберлитовых трубок им. М.В. Ломоносова (Архангельская обл.) и им. XXXIII Партсъезда КПСС (Республика Саха-Якутия). Показано различие исследуемых образцов по характеру распределения N3-дефектов в кристаллах алмазов, а также по частотам встречаемости систем азотных дефектов – N3, N3, N4 и S1. Предположено, что N4-система может служить индикатором гипергенных преобразований алмаза.

УДК 549.742.082:552.54

Силаев В.И., Глухов Ю.В., Котова Е.Н. *Фазовая диагностика и люминесцентно-спектроскопические свойства карбонатов в природных кальцит-доломитовых смесях* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 68–78. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис.3, табл.5. Библиогр. назв. 15.

На примере позднерифейских карбонатолитов Пайхойско-Тимано-Уральского региона обсуждаются возможности использования комплекса современных физических методов исследования для минералогического изучения смешанных карбонатных пород.

УДК 549:553.322 (497.2)

Юшкин Н.П. *Кальцитовые оолиты флюоритового рудника Палат, Болгария* // Сыктывкарский минералогический сборник № 32. - Сыктывкар, 2002. - С. 79–98. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 110). Рис. 15, табл. 3. Библиогр. 15 назв.

Рассматривается скопление кальцитовых оолитов диаметром от 3 до 30 мм, сформировавшихся на подошве одной из горных выработок флюоритового рудника Палат (Болгария) под интенсивным кажем минерализованных (около 1.5 г/л) подземных вод сульфатно-гидрокарбонатного щелочноземельно-натриевого состава. По структурно-морфологическим особенностям выделяются два типа оолитов: обычные концентрически-зональные с радиально-лучистой ориентировкой индивидов и радиально-дендритные, сложенные ветвящимися скелетными поликристаллами, растущими радиально от поверхности центрального ядра. Радиально дендритные оолиты являются новым, неизвестным ранее, типом оолитов, для которых характерны высокая пористость (около 15%) и наличие двух семейств пор - мелких в отдельных субиндивидах и относительно крупных интердендритных.

УДК 549.283:551.731.1 (234.851)

Никулова Н.Ю., Швецова И.В. *Золото в тельпосской свите нижнего ордовика в районе кварцевого месторождения Желанного* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 99–103. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 4, табл. 1. Библиогр. назв. 4.

Рассматриваются типоморфные особенности золота из пород тельпосской свиты нижнего ордовика в районе кварцевого месторождения Желанного. Выделены и охарактеризованы основные морфологические типы. Выявлена связь химического состава золота с морфологией. Проведено сравнение золота из разных горизонтов тельпосской свиты.

УДК 549.283:553.068.5 (470.13)

Глухов Ю.В., Лютоев В.П., Филиппов В.Н., Митяков С.Н., Исаенко С.И. *Золото аллювиальных отложений юга Республики Коми* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 104–116. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 4, табл. 2. Библиогр. назв. 21.

Приводятся новые сведения о золоте из четвертичного аллювия южных районов Республики Коми (Россия). От единиц до десятков знаков золота зафиксировано в шлихах проб исходного объема 0.01 м³ в восьми из десяти пунктов опробования пойменного и надпойменного аллювия. Наибольшая обогащенность золотом характерна для грубообломочных отложений. Пределы концентраций уловленного золота составляют 0.0п - 0.п мг / 0.01м³, что сопоставимо с

кларками золота в литосфере и осадочных терригенных породах и существенно ниже порога его современных промышленных содержаний. Размеры частиц золота (выборка 100 знаков) по удлинению составляют 0.063-0.44 мм, что позволяет относить их к тонким и мелким выделениям. Частицы золота имеют уплощенную (90%) или псевдоизометричную (10%) форму. На поверхностях большинства золотин видны явные черты механической обработки золотой и водной природы. Весьма редки угловатые частицы с реликтовыми кристаллизационными формами. Иногда на золотинах наблюдаются специфичные скульптуры, напоминающие отпечатки минералов. Поверхностный слой большинства частиц золота (около 90%) по данным микрозондового анализа отвечает составу весьма высокопробного ($> 950 \text{ ‰}$) золота. На поверхности 25 золотин установлено присутствие железа (до 2%), на 16 частицах - серебра (до 12%). При просмотре под оптическим микроскопом на поверхности золота иногда наблюдаются бурые, черно-бурые и черные пятна. Электронно-зондовое изучение выявило присутствие на поверхности золота фаз переменного магний-железо-алюмо-силикатного состава с примесью калия и кальция (ожелизненные глины?), а также кристаллических выделений, близких по составам к кварцу, полевоому шпату, гипсу или кальциту.

УДК 553.068

Макеев А.Б., Дудар В.А., Макеев Б.А. Проверка гипотезы о возможных источниках полезных компонентов месторождения Ичетью // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 117-123. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис.1, табл.3. Библиогр. назв.7.

Обсуждаются итоги проверки гипотезы об одном из возможных промежуточных коллекторов алмазоносного конглобрекчиевого горизонта месторождения Ичетью, локализующегося в пижемской свите среднего девона, с помощью одной из разновидностей факторного анализа - метода главных компонент. Приводятся результаты расчетов на первые четыре фактора, которые описывают изменчивость минерального состава шлихов на 38%. Результаты факторного анализа представлены в виде фигуративных точек в координатах двух главных факторов F_1 (векторная нагрузка 24,17%) и F_2 (9,33%). Первый фактор описывает изменчивость содержаний двух совокупностей минералов: совокупности главных компонентов шлихов - лейкоксена, ильменита и циркона ($Lcx+Ilm+Zrc$), а также противоположной ей минеральной ассоциации ($Stv+Au+Tur+Mon+Lim+Kol+Imr+Sid$). Вероятно, это фактор смешения минеральных компонентов из двух источников. Второй фактор, описывает изменчивость главных компонентов шлиха нижней малоручейской пачки ($Lcx+Sid+Lim$) - ($Ilm+Zrc$). Его можно интерпретировать как гидродинамический параметр россыпеобразования промежуточного коллектора. Поля фигуративных точек этих двух объектов сближены и взаимопересекаются. Делается вывод о том,

что нижняя титаноносная малоручейская пачка могла быть промежуточным коллектором, размыв которой мог формировать тяжелый шлик продуктивного конглобрекчиевого горизонта пижемской свиты, по крайней мере в отношении титаносодержащих минералов и золота.

УДК 552.512:551.86 (470.13)

Хлыбов В.В., Митяков С.Н. *Минералогия конгломератов Вашкинской зоны мезозойской тектономагматической активизации (Западное Приитиманье) // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 124–131. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 7, табл. 3. Библиогр. назв. 6.*

В статье рассматриваются ряд фактов, которые не укладываются в традиционные схемы процессов осадконакопления платформенного характера. В пределах выделенной ранее вашкинской зоны мезозойской тектономагматической активизации в бассейне р.Бол.Бя (приток р.Вашки) обнаружена зона наложенной аллофановой минерализации (ЗАМ). Это зона приурочена к базальному интервалу сысольской свиты средней юры (бат), залегающей на пестроцветах нижнего триаса. Базальный интервал сысольской свиты выражен валунно-гравийно-галечным конгломератом в разнозернистом песчаном матриксе. Собственно ЗАМ морфологически представляет собой геологическое асимметричное грибообразное (выпуклое) тело, в котором роль цемента конгломерата выполняет аллофан. Приводятся диагностические характеристики этого редкого минерала, рассматриваются две точки зрения на его происхождение: первая обосновывается тектонической активностью в послесреднеюрское время, вызвавшей внедрение коллоидных растворов в ЗАМ под давлением; согласно второй – образование аллофана происходило путем коагуляции коллоидных растворов, насыщенных глиноземом и кремнеземом в результате кислотного выветривания каолинита и слюд, присутствующих в вышележащей песчаной толще сысольской свиты.

УДК 541.3+541.8+543

Рязанов М.А., Асхабов А.М. *Расчет изотерм растворимости в тройных водно-солевых системах простого типа // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 132–143. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 18. Библиогр. назв. 21.*

Предлагается основанный на модели изоактивных растворов метод расчета изотерм растворимости компонентов в тройных водно-солевых системах, подчиняющихся правилу Здановского. Составлена компьютерная программа и выполнены расчеты по ряду экспериментально изученных систем. Результаты расчетов в пределах ошибок эксперимента хорошо соответствуют экспериментальным данным.

УДК 549.657.5:53

Котова О.Б. *Дефектообразование на поверхности минералов* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 144–149. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис.2. Библиогр. назв. 8.

Рассмотрены дефектообразование на поверхности минералов и его роль в процессах, протекающих в системе газ–минерал. Среди многообразия поверхностных дефектов выделено фотостимулированное дефектообразование. Структурная неоднородность отражается на энергетике поверхности минералов. Подобного рода исследования позволят не только выявить особенности механизма дефектообразования на границах фаз, но и разделить поверхностную и объемную составляющие.

УДК 539.217:552.54

Терентьев А.В. *Разуплотнение карбонатных пород под воздействием температур и гидростатических давлений* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 150–156. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 3, табл. 2. Библиогр. назв. 6.

Приведены результаты экспериментального изучения процесса разуплотнения карбонатных пород мрамора и доломита при гидротермальном воздействии в интервале температур 20–400°C и давлений до 1000 атм. Установлены наличие и характер корреляции между открытой пористостью и температурой. Показано, что эффект разуплотнения может проявляться как при нагревании исследуемых пород, так и при воздействии на них внешних гидростатических давлений.

УДК 553.24:552.54

Куниц А.Ф. *Околорудные изменения карбонатных пород (геологические и экспериментальные данные)* // Сыктывкарский минералогический сборник. - Сыктывкар, 2002. - №32. - С. 157–184. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН; Вып. 110). Рис. 7, табл. 1. Библиогр. назв. 23.

Дается характеристика преобразований карбонатных пород (известняков и доломитов) при различных внешних воздействиях по геологическим и экспериментальным данным, рассматриваются основные механизмы их изменения, приводятся материалы по экспериментальному моделированию процессов перекристаллизации карбонатных пород в широком диапазоне температур и давлений, по изменению ряда физических характеристик (пористости, водопоглощения) преобразованных пород. Делается вывод о том, что процессы перекристаллизации минеральных агрегатов карбонатных пород оказывают существенное влияние на характер рудообразования, поскольку при перекристаллизации происходят очищение минеральных зерен от примесей, возникновение и рас-

ширение межзерновых промежутков с резким возрастанием открытой пористости (в известняках от 0.3 до 2.3%, в доломитах от 1.0 до 2.9% при температуре 400°C и давлениях 500–1000 атм) и водопоглощения (в известняках от 0.1 до 0.9% при температуре 400°C и давлении 1000 атм, в доломитах от 0.5 до 1.0% при температуре 400°C и давлении 500 атм). Именно в этом заключается основная роль процессов перекристаллизации минеральных агрегатов в гидротермальном минералообразовании.