

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК

№ 35



Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ
СБОРНИК
№ 35**

(Труды Института геологии. Вып.122)

Ответственные редакторы
академик Российской академии наук Н. П. Юшкин,
доктор геолого-минералогических наук В. И. Ракин

Сыктывкар 2007

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК. – Сыктывкар, 2007. – № 35. – 148 с. (Труды Института геологии Коми научного центра УрО Российской АН. Вып. 122).

Представлены результаты исследований по ряду актуальных вопросов классической минералогии, минералогического материаловедения, технологической минералогии, кристаллохимии и роста кристаллов.

Сборник представляет интерес для широкого круга геологов, минералогов и специалистов естественнонаучного профиля.

Редакционная коллегия

Н. П. Юшкин (председатель), А. М. Пыстин (зам. председателя), О. Б. Котова, А. И. Аппошкина, А. М. Асхабов, И. Н. Бурцев, Л. В. Махлаев, Б. А. Остащенко, В. С. Цыганко, Я. Э. Юдович, Н. А. Боринцева

Рецензенты

доктор геолого-минералогических наук С. К. Кузнецов
кандидат геолого-минералогических наук А. А. Иевлев

ISBN 978-5-89606-331-5

© Коми научный центр УрО Российской АН, 2007
© Институт геологии Коми научного центра УрО Российской АН, 2007

ВВЕДЕНИЕ

Минералогический сборник № 35 содержит результаты исследований, выполненных сотрудниками Института геологии Коми НЦ УрО РАН за последние годы, и посвящен ряду актуальных вопросов классической минералогии, минералогического материаловедения, технологической минералогии, кристаллохимии и роста кристаллов.

В статье Е. П. Калинин и Н. П. Юшкина дается минералогическое описание нового для Северного Урала редкоземельного цериевого минерала — анкилита, впервые обнаруженного в 1967 г. в катаклазированных микропегматитовых гранитах Торговского массива. Генезис анкилита связан с гидротермальной переработкой и карбонатизацией кислых пород, что отражается на парагенетической ассоциации.

В работе И. Х. Шумилова рассматриваются семь опорных разрезов меденосных отложений кыновского горизонта позднего девона на Среднем Тимане. Методом корреляции разрезов построен профиль палеодолины. Установлено, что наиболее мощные отложения меденосных красноцветов локализованы в приосевой части долины. По минеральному составу, типу вмещающих и оруденелых пород медные рудопоявления Среднего Тимана относятся к каргалинскому типу.

В статье Ю. В. Глухова с соавторами приводятся результаты статистического анализа минералов тяжелых фракций среднекайнозойских отложений Сысольской и Мезенской впадин (Республика Коми). Установлено, что тяжелые минералы в россыпях (ставролит, кианит, эпидот, гранаты преимущественно альмандин-спессартинового состава, амфиболы, силлиманит, цирконы), имеющие глубинное происхождение, являются результатом размыва метаморфических и магматических пород фундамента Русской платформы и Урала и далекого переноса.

Методами мессбауэровской спектроскопии и ЭПР с привлечением структурных, химических микронзондовых анализов вещества проведено изучение распределения ионов железа в псаммитовом глинистом материале из разрезов нижнетриасовых и среднеюрских отложений Сысольской и Мезенской впадин (В. П. Лютюев с коллегами). В ходе исследований установлено, что в зоне контакта триас-юрских отложений в верх по разрезу в дисперсном глинистом материале происходит изменение места локализации ионов железа от слюд к смектитовым минералам и каолиниту с одновременным повышением степени окисления железа. Данные тенденции в общем согласуются с представ-

лениями о длительном перерыве осадконакопления в поздне триасовое время и о смене аридной обстановки на гумидную. Осветленные зеленые и голубые участки глин в массе красно-коричневых глин триаса отличаются пониженным содержанием оксидно-гидроксидных форм железа, обусловленным, по-видимому, локальным развитием инфильтрационных процессов с гидратацией и выносом оксидов железа.

В результате радиоспектроскопического изучения кварца основных промышленных месторождений Приполярного и Южного Урала, Карелии, Восточной Сибири, а также США, Бразилии, Мадагаскара, Китая и Казахстана, установлены значительные вариации концентрации парамагнитных алюминиевых и германиевых центров в кварце из гидротермальных жил, пегматитов и кварцитов (статья Е. Н. Котовой). В гидротермальном кварце относительно низкое содержание структурных примесей установлено в пробах жильного кварца из уральских месторождений. Самое низкое содержание структурных примесей зафиксировано в кварце из белых гранитов и кварцитов Восточного Саяна, представляющих большой интерес в связи с дефицитом особо чистого кварцевого сырья для плавки стекла.

В работе О. В. Удуратиной с коллегами приведены новые данные по химическому составу фергусонитов из Тайкеуского месторождения (Полярный Урал). В ходе детального микрозондового и минераграфического изучения рудных образцов идентифицированы практически все генерации фергусонитов месторождения.

При детальном описании акцессорных минералов девонских отложений пижемской свиты Среднего Тимана установлено, что большинство минералов тяжелой фракции относятся к аллотигенным образованиям (статья О. В. Катели). Богатый видовой состав минералов указывает на то, что обломочный материал, а вместе с ним и алмазы, поступали из разных источников. Учитывая, что источник сноса обломочного материала находился на юго-западе, можно сделать заключение, что погребенные массивы алмазосодержащих мафитов необходимо искать в районе Четласского Камня.

Результаты исследований ксеноминеральных примесей в поликристаллических алмазах приводятся в работе А. Е. Сухарева с соавторами. Упоминаются более 100 минеральных видов и разновидностей, представляющих все основные типы минералов современной номенклатуры. Рассматривается степень син- и эпигенетичности минералов-примесей по отношению к алмазной фазе в карбонадо. Проведено со-

поставление парастерезиса ксеноминералов с минеральными континуумами земной коры и мантии.

Перспективы развития технологической минералогии нетрадиционных видов минерального сырья обсуждаются в статье О. Б. Котовой с коллегами. Выделены основные тенденции развития наноразмерных технологий при освоении минерального сырья и пути развития отрасли за счет введения в актив нетрадиционных видов минерального сырья.

Предложена эмпирическая модель взаимопроницаемых атомов в теории кристаллохимического анализа структур минералов (В. Д. Игнатьев). Установлена корреляция между энергией связи и степенью перекрытия свободных атомов. На примере ряда веществ различной природы продемонстрированы возможности этой модели в анализе химической связи по известным межатомным расстояниям.

В результате экспериментальных исследований процесса кристаллизации оксалата кальция в водных растворах было установлено, что в широком диапазоне pH, от 2 до 8, в хлоридной и нитратной системах происходит неравновесный синтез дигидрата оксалата кальция (работа В. И. Ракина с соавторами). Трансформация его в равновесный моногидрат происходит достаточно быстро. Установлены незначительные отличия кристаллов дигидрата оксалата кальция, синтезированных из хлоридной и нитратной систем. На основе анализа термограмм показано, что изоморфная емкость оксалата кальция дигидрата по отношению кристаллизационной воде, обусловленная наличием каналов в структуре кристаллов, составляет около 15 %.

Многие исследования, результаты которых нашли отражение в данном сборнике, выполнялись при финансовой поддержке Сыктывкарской минералогической школы грантом Президента РФ НШ-5191.2006.5.

АНКИЛИТ – ПЕРВАЯ НАХОДКА НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ (БАССЕЙН Р. ТОРГОВОЙ)

Е. П. Калинин, Н. П. Юшкин

В гранитоидах Приполярного Урала обнаружен целый ряд акцессорных редкоземельных минералов [11]. Самым распространенным минералом с селективным иттриевым составом является фергусонит, реже наблюдаются эвксенит и ксенотим. В комагматичных гранитах риолитах открыт новый минерал – арсенат иттрия, названный черновитом [3]. Из селективных цериевых минералов наиболее типичен алланит (ортит), характеризующийся самой высокой частотой встречаемости из всех редкоземельных акцессорных минералов гранитоидов. Реже отмечаются монацит и давидит, а также своеобразный фергусонит с примерно равными содержаниями церия и иттрия. Редкоземельные акцессорные минералы являются своеобразными индикаторами процессов щелочного метасоматоза, развитых в метасоматически измененных разностях доордовикских гранитоидов севера Урала.

В период детальных минерально-геохимических исследований гранитоидов Приполярного Урала (1966, 1967 гг.) нами был выявлен еще один новый для региона редкоземельный цериевый минерал – анкилит – $\text{CeSr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. В наиболее полной сводке Ю. С. Кобышева [5] по видам и разновидностям минералов Урала самая первая находка анкилита связывалась с акцессорной редкоземельной минерализацией в Вишневогорском щелочном комплексе Южного Урала. Это отмечено в статье С. Н. Никандрова, датируемой 1987 г. [7]. Следовательно, на Приполярном Урале наличие этого минерала было установлено двадцатью годами ранее, что подтверждается нашими публикациями начала 1970-х гг. [4, 8]. Ниже приводятся материалы более детального анализа этого нового для региона акцессорного минерала.

Анкилит был обнаружен нами в протолочке катаклазированных микропегматитовых гранитов (проба К-373) Торговского массива, в верхнем течении р. Торговой, в зоне эндоконтакта пластового интрузивного тела, к которой обычно приурочены интенсивные процессы вторичного разгнейсования и катаклаза, доходящего до милонитизации.

Химический анализ гранитов позволил отнести их к щелочным разновидностям (Na_2O 3.96 %, K_2O 5.15 %; $a = 15.2$; $c = 0.3$; $K_s = 1.02$). Модальный анализ обнаружил развитие микропегматита (51 %), который ведет себя реакционно по отношению к вкрапленникам первичного кварца (16 %) и плагиоклаза (27 %). В зонах катаклаза наблюдаются вторичные прожилки, выполненные кварцем в ассоциации с серицитом (3 %), альбитом, карбонатом (1 %) и десмином ($n_m = 1.500$, $n_p = 1.492$, $c : N_p = 6^\circ$, $\rho = 2.05$).

Кальцевый цеолит-десмин (стильбит) – $(\text{Na}_2\text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – также впервые был встречен в изучаемых нами гранитоидах Приполярного Урала, ранее он отмечался в Ильменских горах, восточнее оз. Ильменского, в копи 59 [5]. Десмин образует в породе снопообразные агрегаты двойниковых кристаллов белого цвета с желтоватым и красноватым оттенками («десме» – по-гречески связка). Сами граниты (обн. 373) карбонатизированы и интенсивно ослюдены по плоскостям наиболее развитых трещин отдельности с аз. пад. $270 \angle 50$.

Минералогический анализ протопочки, выполненный минералогом И. П. Никитенко, обнаружил в ней дополнительно следующие акцессорные минералы: магнетит, гематит, эпидот, амфибол, циркон, апатит, гранат, и единичные знаки халькопирита, бисмутита, рутила, самородного свинца. Очень незначительное количество анкилита (несколько зерен) не дало возможности провести его детальное исследование, но все же оказалось достаточным для точной диагностики минерала.

Анкилит образует прозрачные мелкие (менее 0.1 мм) ромбодипирамидальные, уплощенные кристаллики. Излом неровный, спайность не заметна. Цвет минерала бледно-розовый, иногда желтоватый, реже кристаллы бесцветные. Некоторые зерна покрыты золотисто-бурой пленкой с металлическим блеском.

Показатели преломления, определенные иммерсионным методом с точностью 0.002, таковы: $n_g = 1.746$; $n_m = 1.690$. Они несколько отличаются от показателей преломления анкилита из Хибин ($n_g = 1.740$; $n_m = 1.705$) и из Гренландии ($n_g = 1.735$; $n_m = 1.700$).

Плотность, определенная методом микроплавки, равна 3.93, т.е. заметно понижена по сравнению с теоретической (4.26), но близка к плотности хибинского (3.82–3.99) и гренландского (3.95) образцов анкилита [10, 12].

Кристаллики анкилита легко разлагаются в соляной кислоте с выделением CO_2 .

В таблице приводятся расшифровка дебаеграммы анкилита из гранитоидов Приполярного Урала и ее сравнение с дебаеграммами хибинского и карельского анкилитов. Межплоскостные расстояния нашего образца очень хорошо сопоставимы с данными, приведенными в работе Е. И. Семенова [9], и несколько меньше, чем у анкилита из пегматитов Кольского п-ова [10].

**Расчет дебаеграммы анкилита
из бассейна р. Торговой на Приполярном Урале
и ее сравнение с дебаеграммами кольского и карельского анкилитов**

Номера лент	Анкилит с Приполярного Урала, обр. 373*		Анкилит из Вуоринари, Карелия**		Анкилит из Хибин, Кольский п-ов ***	
	l	d (Å)	l	d (кХ)	l	d (кХ)
1	4	5.51	3	5.65	3	5.74
2	2	4.69	2	4.65	3	4.96
3	8	4.31	10	4.37	5	4.40
4	3	4.10	—	—	—	—
5	10	3.69	10	3.75	10	3.79
6	3	3.33	3	3.36	—	—
7	9	2.94	10	2.96	8	2.95
8	2	2.75	5	2.67	—	—
9	2	2.63	5	2.62	3	2.64
10	2	2.48	—	—	3	2.52
11	1	2.41	3	2.44	—	—
12	6	2.33	8	2.35	6	2.35
13	1	2.12	2	2.09	4	2.08
14	4	2.06	6	2.03	4	2.04
15	4	1.99	6	1.952	—	—
16	2	1.94	5	1.913	—	—
17	1	1.88	3	1.848	—	—
18	2	1.82	8	1.739	—	—
19	2	1.71	4	1.680	—	—
20	1	1.66	4	1.627	—	—
21	—	—	3	1.603	—	—
22	2	1.51	3	1.539	—	—
23	2	1.47	5	1.499	—	—
24	1	1.40	5	1.432	—	—
25	1	1.37	4	1.384	—	—
26	3	1.30	6	1.327	5	1.318
27	2	1.27	3	1.291	—	—
28	2	1.25	4	1.254	—	—
29	1	1.23	4	1.213	5	1.207
30	3	1.033	4	1.095	—	—
31	—	—	5	1.080	5	1.043
32	—	—	5	1.030	5	1.026
33	—	—	4	0.979	4	1.004
34	—	—	3	0.829	—	—
35	—	—	4	0.817	—	—
36	—	—	4	0.798	—	—
37	—	—	3	0.793	—	—

Условия съемки: *Институт геологии Коми ФАН СССР: Fe – излучение, D = 57.3 мм, d = 0.35 мм [8]; **ИМГРЭ АН СССР: Cu – излучение, Ni – фильтр, D = 57.3 мм [9]. ***ИМГРЭ АН СССР: Fe – излучение, D = 57.9 мм [10].

Как известно, до нашей находки анкилит был описан в мире в целом ряде геологических объектов [1, 2, 6, 9, 10, 12]. Наиболее часто он встречается в щелочных пегматитах Южной Гренландии (Нарсарсук), США (Монтана), Хибинских и Ловозерских тундр, Алдана (Инагли). В ассоциации с ним в Гренландии присутствуют натролит, альбит, эгирин, эпидидимит, синхизит, на Кольском п-ове – натролит, лепидомелан, ильменит, флюорит, сфалерит. В последнее время анкилит обнаружен в поздних анкеритовых карбонатах Таймыра (Одихинчи) и Северной Карелии (Вуориярви) совместно с апатитом и бербанкитом. Есть упоминания о находках его и в марганцево-кальцитовых жилах Мадагаскара в ассоциации с эгирином, монацитом, целестином. Во всех случаях анкилит рассматривается как наложенный гидротермальный минерал, образовавшийся в результате гидротермальной переработки редкоземельного апатита, ринколита или беловита в щелочных пегматитах и бербанкита в анкеритовых карбонатах.

В гранитоидах Приполярного Урала анкилит также является наложенным гидротермальным акцессорным минералом. Образование анкилита при гидротермальной переработке и карбонатизации кислых, а не щелочных пород отразилось и на парагенезисе: основным парагенным минералом является не натровый цеолит (натролит), как в щелочных пегматитах, а кальциевый (десмин). Своеобразие условий нахождения и парагенезиса анкилита позволяет предположить возможность наличия еще одного генетического типа анкилитовых проявлений. Кроме того, находка анкилита уточняет наши представления о составе и генезисе акцессорной редкоземельной минерализации в гранитоидах Приполярного Урала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонштедт-Куплетская Э. М. Анкилит // Минералогия Хибинских и Ловозерских тундр. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. Бурков В. В., Подпорина Е. К. Стронций. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Голдин Б. А., Юшкин Н. П., Фишман М. В. Новый иттриевый минерал – черновит // ЗВМО, 1967. Ч. 96. Вып. 6.
4. Калинин Е. П. Гранитоиды Приполярного Урала, их минералогия и геохимия (на примере гранитов бассейна р. Торговой): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: Изд-во МГУ, 1970. 22 с.
5. Кобяшев Ю. С. Список минералов Урала (виды и разновидности) // Уральский геологический журнал, 2006. № 2 (50). 265 с.

6. Мотычко В. Ф. Карбонатиты массива Одихинча и их генезис: Тр. НИИГА. Т. 107. Л., 1959.

7. Никандров С. Н. Новый тип акцессорной редкометальной минерализации в Вишневогорском щелочном комплексе // Геология, минералогия и полезные ископаемые Южного Урала. Миасс, 1987. С. 40–49.

8. Никитенко И. П., Калинин Е. П., Юшкин Н. П. О находке анкилита в гранитоидах Приполярного Урала // Геология и полезн. ископ. Сев.-Вост. европ. части СССР и севера Урала: Тр. VII Геол. конф. Коми АССР. Т. 2. Сыктывкар, 1973. С. 430–433.

9. Семенов Е. И. Анкилит. // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. М.: Наука, 1964.

10. Семенов Е. И., Казакова М. Е. Анкилит в щелочных пегматитах Кольского полуострова: Тр. Минер. музея АН СССР. Вып. 11. М., 1961.

11. Фишман М. В., Юшкин Н. П., Голдин Б. А., Калинин Е. П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. Л.: Наука, 1968.

12. Flink G. On the minerals of Narsarsuk // Meddl. on Grnl., 24, 1901.

МЕДНЫЕ РУДЫ В ДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ СРЕДНЕГО ТИМАНА

И. Х. Шумилов

На Тимане установлено широкое распространение отложений верхнедевонской пестроцветной формации, протягивающейся полосой шириной 50 км вдоль восточного склона Тиманской палеосуши более чем на 250 км (от р. Сулы на севере до р. Печорской Пижмы на юге). В пределах распространения пород этой формации на площади около 12 тыс. км² существуют многочисленные проявления меди стратифицированного типа. Следует отметить, что указанная площадь – это площадь выхода меденосных отложений в эрозионном срезе. Реально же распространенность верхнедевонских пестроцветных пород значительно больше.

Меденосные руды в бассейне р. Цильмы известны издревле – документально подтвержденные сведения о наличии медных руд в этом районе относятся к XIII в. С тех пор в этом районе периодически пытались отыскать достаточно богатые, промышленно значимые залежи. В основном такие попытки относятся к периоду XIV–XV вв., а также к концу XIX – началу XX вв. При этом в начале XX в. было дано несколько заключений о бесперспективности обнаружения промышленных меднорудных объектов в данном районе (Ф. Н. Чернышев, И. П. Бертенев, А. А. Чернов, В. А. Варсанюфьева и др.). Здесь сразу следует заметить, что меденосность девонских отложений определялась *маршрутными* (!) исследованиями.

Анализ имеющейся на сегодняшний день литературы по рассматриваемой теме приводит к нескольким важным выводам. Во-первых, публикации, посвященные медным рудам Среднего Тимана, крайне малочисленны; во-вторых, в монографиях о стратифицированных медных рудах рассмотрению тиманских проявлений уделяется несравнимо меньше внимания, чем прочим объектам, и все сводится, как правило, к краткому общему описанию (1–2 абзаца), зачастую не соответствующему реальной картине: в отдельных работах девонские пестроцвет-

ные отложения Тимана даже приводятся в качестве примера немеденосных [1, 6]. Это можно объяснить прежде всего крайне низкой степенью изученности рассматриваемой нами территории.

Кроме того, практически все исследования меденосных отложений Среднего Тимана проводились по обнажениям на р. Цильме и некоторых ее притоках, т. е. фактически по одному и тому же разрезу. Совершенно неудивительно, что выводы большинства исследователей оказались аналогичными. Если исходить из того, что медные проявления развиты на огромной площади, измеряемой тысячами квадратных километров, то делать однозначные выводы о бесперспективности района всего лишь по одному разрезу не является достаточно корректным. Напомним, что основная часть рудных запасов такого гигантского месторождения, как Удокан, приходится на площадь менее 6 км². Таким образом, рассчитывать на то, что столь относительно малое тело (в сравнении с вышеупомянутой площадью в 12 тыс. км²), если оно, конечно, существует, будет вскрыто в единственном разрезе в обнажениях на р. Цильме не имеет смысла.

Неубедительно выглядят и выводы, сделанные относительно возможных источников меди, механизмов ее миграции и отложения. В первую очередь это объясняется сравнительной давностью работ, проведенных задолго до установления критериев поиска и оценки объектов стратифицированного типа. Напомним, что такие наработки были сделаны в середине XX столетия после открытия и детального изучения целого ряда крупных и гигантских месторождений меди, свинца и цинка (Удокан, Джезказган, Мансфельд, месторождения африканского медного пояса и ряд других). Несмотря на то, что много спорных вопросов осталось и по сей день, основные критерии прогноза, поиска и оценки потенциально меденосных площадей уже выявлены. Здесь вполне уместно привести высказывание Ю. В. Богданова и его коллег о том, что надо осторожнее относиться к отрицательной оценке проявлений медной минерализации в континентальных пестроцветных отложениях, так как в дельтовых акваториях морского побережья могли возникнуть условия, благоприятные для накопления крупных осадочных концентраций металла [11].

В связи с вышеизложенным нами была предпринята попытка оценить перспективы рудоносности Цилемского района на основании минералогических, петрографических и геохимических особенностей меденосных отложений. Поскольку все обнаруженные за несколько

столетий проявления медной минерализации приурочены к породам верхней надпокровной толщ. Цилемского (ранее – кыновского) горизонта, мы проводили исследования обнажений по берегам трех рек: р. Цильмы – от д. Номбур* до участка, расположенного на 8 км выше устья р. Космы; р. Космы – от ее устья вверх по течению на 25 км; р. Рудянки – от устья до ее среднего течения (рис. 1).

Геологическое строение изученного нами района характеризуется субгоризонтальным залеганием пород, осложненным чередованием мульд и куполов. Размах этих структур (от купола до купола) не превышает 3–5 км.

Анализ и обобщение геологических данных по соответствующим группам отдельных точек наблюдения позволили построить схематические сводные разрезы для семи участков.

1. Участок «Цильма», (от устья р. Космы вверх по р. Цильме; рис.2).

Разрез (описание снизу вверх) начинается с переслаивания массивных зеленых слюдистых алевролитов и алевропесчаников со слюдистыми алевролитами табачного цвета. В самых низах разреза в табачных алевролитах встречен интервал мощностью до 1.5 м, насы-

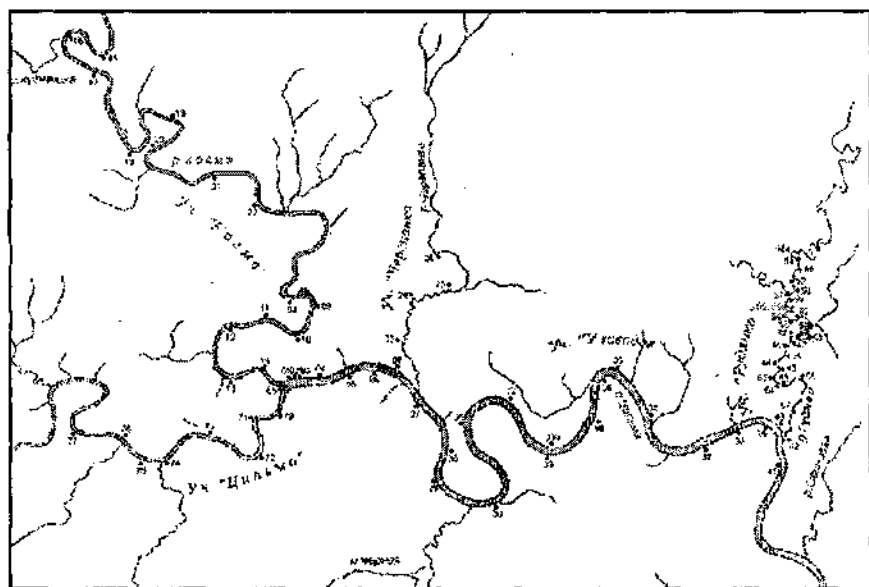


Рис. 1. Схема участка работ с указанием пронумерованных точек наблюдения. Участки от р. Рудянки до д. Номбур – за рамкой схемы.

*На картах различных изданий может значиться: Номбур, Номбург и Нонбург.

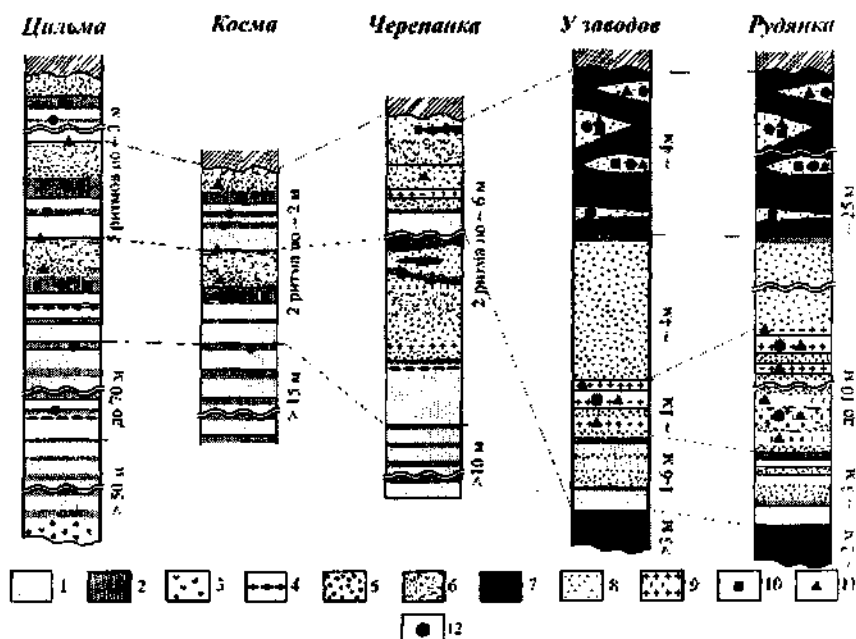


Рис. 2. Корреляция разрезов по участкам. Условные обозначения: 1 – песчаник зеленый, 2 – песчаник и алевролит табачные, 3 – сидеритовые конкреции, 4 – андезитовая туфолава (?), 5 – песчаник бордово-красный, 6 – алевролит скорлуповатый лилово-бордовый, 7 – глина бордово-красная, 8 – глина зеленоцветная, 9 – песчаник серый, 10 – минерализация пиритовая, 11 – минерализация медно-сульфидная, 12 – уголь.

щенный сидеритовыми конкрециями размером с грецкий орех. Находки угольного детрита крайне редки. Мощность более 50 м.

Кроме того, в описываемой пачке присутствуют прослои тонкорас-сланцованных зеленых и табачных алевропесчаников и алевролитов. Редкие находки угля тяготеют к табачным алевролитам. Перечисленные прослои становятся более частыми в верхней части выделенной пачки. Мощность пачки составляет порядка 50-70 м;

Разрез завершается интервалом ритмичного переслаивания пестроцветных пород. Каждый ритм снизу вверх начинается слоем массивных толстоплитчатых зеленых алевропесчаников (h до 1.5 м), на которых залегают алевролиты табачные (h до 0.7 м). Выше залегает слой бордовых алевропесчаников мощностью до 0.5 м, которые иногда выклиниваются. Вверх по разрезу их сменяют скорлуповатые лиловые алевролиты (h до 1 м). На них залегают обычно глины салатного цвета

слоем в 2–3 см. В некоторых ритмах над или под салатными глинами были отмечены линзы красной глины. Общая мощность отдельного ритма может достигать 3 м. Нами было насчитано пять таких ритмов в одном обнажении. В двух верхних ритмах описываемого интервала в линзах и прослоях глины салатного цвета зафиксирована убогая медная минерализация, а уголь в табачных алевролитах иногда несет пиритовую минерализацию. Мощность данного интервала достигает 15 м.

2. Участок «Косма» характеризуется разрезом зеленоцветной пачки, которая иногда перекрывается первыми ритмами с красноцветными породами (рис. 2).

Отличительной особенностью зеленоцветной пачки является наличие относительно мощных линз и пропластков угля (h до 15 см), а также крупных фрагментов стволов углефицированной древесины (длиной до 0.5–0.7 м), приуроченных к прослоям табачных алевропесчаников и алевролитов. Уголь в этих породах не несет ни малейших признаков медной минерализации.

В салатных глинах, связанных с красноцветными отложениями, отмечается редкая медная минерализация в виде псевдоморфоз медьсодержащих сульфидов по угольному детриту.

3. Участок «Черепанка». Сводный разрез его во многом напоминает разрез участка «Цильма», но здесь явно преобладают красные глины (рис. 2). Разрез начинается с пачки, сложенной зелеными слюдистыми алевропесчаниками с пропластками андезитовых туфолов (h более 10 м). Она перекрывается пачкой переслаивания красноцветных и зеленоцветных пород, в нижней части которой обнаружены скорлуповатые алевролиты и алевропесчаники бордового и лилового цветов мощностью до 1.5 м. На них залегают линзы красной глины, переслаивающиеся с табачными алевролитами (мощность отдельных слоев до 20 см). Иногда эти алевролиты заменяются фациально (?) в разрезе пластами темно-зеленой глины (мощностью до 1 м каждый). Кроме этого в разрезе присутствуют слои зеленых толстоплитчатых массивных алевропесчаников, похожие на прослои таких же пород в разрезах участка «Цильма», с которых начинается каждый ритм. По-видимому, здесь мы имеем аналог тех же ритмов, но со значительным уменьшением доли отложений песчаной фракции. Среди алевролитов преобладают не зеленые, а разновидности табачного цвета. Особое внимание заслуживает наличие в красных глинах нижней части разреза линз и прерывистых пропластков (h до 5–10 см) глины салатного цвета

с медной минерализацией. Медная минерализация была обнаружена и в угольном детрите в табачных алевролитах, залегающих в красных глинах. Общая мощность пачки составляет 5–6 м. Характерным признаком пластов и линз красных глин является часто наблюдаемое фрагментарное изменение их цвета на лиловый, сизый, зеленоватый, что указывает на достаточно широкое развитие в этих отложениях процессов оглеения [8] с восстановлением трехвалентного железа до двухвалентного.

4. Участок «У заводов». Судя по всему, на этом участке вскрыты отложения второго снизу ритма красноцветной пачки (рис. 2). Мощность ритмов здесь увеличена в несколько раз (до 10–15 м каждый) с преобладанием в разрезе красных глин. Сводный разрез включает зеленые слоистые массивные алевропесчаники с прослоями табачных алевропесчаников и алевролитов. Данные породы залегают на красных глинах в урзе вод реки. Мощность пачки колеблется от 1 м до 6 м (непосредственно «У заводов»). Выше залегают переслаивающиеся зеленые, красные, иногда серые алевропесчаники. Часто переслаивание выражается в слоистости, обусловленной разными цветами (красным, серым, зеленым) слагающего породу материала. Точно мощность не установлена, но она не менее 1 м. Алевропесчаники данного интервала характеризуются медной минерализацией двух типов: вкрапленной и на углефицированной органике. Далее последовательно залегают красные алевропесчаники мощностью до 4 м, слой табачных алевролитов (может отсутствовать), красные глины с линзами и прослоями салатной, зеленой и темно-зеленой глин. В районе «У заводов» мощность красных глин достигает 4 м. Соответственно возрастают мощности линз (до 1 м) и прослоев зеленоцветных глин и их рудоносность.

5. Участок «Рудянка». Разрез аналогичен предыдущему по общей последовательности наложения пород (рис. 2). Но имеются и существенные отличия. Во-первых, при дальнейшем возрастании мощности красноцветов (до 15 м в отдельных разрезах) происходит увеличение мощности линз зеленоцветных глин до 1.5 м. Зеленые глины содержат обильный крупный угольный детрит, который часто почти нацело замещен минералами группы халькозина. Во-вторых, в мощных отложениях красных глин присутствуют равномерно распределенные по толще пласты и линзы красных алевропесчаников и алевролитов, переслаивающихся с серыми песчаниками с редким участием зеленых алевропесчаников. Здесь, так же как и на предыдущем участке, пласты переслаи-

* «У заводов» - историческое название с конца XV в.

вания серых, зеленых и красных песчаников характеризуются повышенной медной минерализацией двух типов: вкрапленной и в виде псевдоморфоз. Мощность самой нижней (?) пачки переслаивания увеличивается до 10–12 м к устью р. Нижней Рассохи (левый приток р. Рудянки).

6. Участок «Среднецилемский» (от р. Рудянки вниз по р. Цильме до избы Сенькина). Для этого наиболее протяженного участка свойственно почти зеркальное изменение характера разреза с осевой зоной «р. Рудянка – р. Березовка», т.е. происходит постепенное уменьшение в разрезе доли красноцветов.

7. Участок д. Номбур. Разрез отличается ритмичным переслаиванием красноцветов и зеленоцветов. Красноцветы представлены глинами и реже алевролитами, а зеленоцветные породы – зелеными и салатными глинами, алевролитами и алевропесчаниками тех же цветов. При этом в нижней части разреза зеленоцветы и красноцветы находятся в почти равных количествах. Вверх по разрезу доля зеленоцветных отложений резко возрастает с уменьшением гранулометрической размерности материала. Мощность преимущественно глинистой пачки составляет порядка 4 м. Выше залегают табачные и зеленые алевропесчаники и алевролиты. Мощность алевропесчаниковой пачки около 3 м. Данные отложения постепенно сменяются тонкозернистыми голубовато-зелеными и серыми песчаниками и алевропесчаниками с параллельной слоистостью, с обильным карбонатным цементом и прослоями алевролитов и ракушечников. Таким образом, разрез у д. Номбур указывает на прибрежно-морские условия осадконакопления с постепенным увеличением глубины водоема, т.е. на трансгрессию моря.

Сопоставив рассмотренные выше разрезы участков (рис. 2), проанализировав геологические черты строения района и историю его развития, можно сделать ряд заключений:

1. В направлении с северо-запада (от устья р. Космы) на юго-восток (к рр. Рудянке и Березовке) наблюдается фациальная смена обстановок и условий осадконакопления: постепенно увеличивается доля красноцветов в разрезе с увеличением глинистой составляющей. Так, сначала встречаются красные песчаники и алевролиты сравнительно небольших мощностей с редкими линзами и маломощными прерывистыми прослоями красной глины, залегающими на них. Затем мощность песчаников и особенно глин постепенно возрастает и в районе “У заводов” и приустьевой части р. Рудянки достигает максимальных значе-

ний. С увеличением мощности красных глин возрастает и мощность рудоносных зеленых глин, залегающих среди красных в виде линз и тонких слоев. Медь сконцентрирована главным образом в сульфидных псевдоморфозах, развивавшихся по углефицированным древесным обломкам, незначительная часть меди рассеяна в глине.

По мере приближения к устью р. Рудянки в подошвах красноцветных ритмов начинают эпизодически встречаться пачки тонко переслаивающихся красных, зеленых и серых песчаников с увеличением доли последних. Нами были обнаружены развалы рудоносных серых песчаников в 1.5–2 км вверх по течению р. Рудянки от ее впадения в р. Цильму. О. С. Кочетковым, Е. В. Колониченко и их коллегами в районе устья р. Березовки было открыто и прослежено на 60 м достаточно крупное тело светло-серых песчаников с косослоистой текстурой и богатой джарлеит-борнитовой минерализацией [5].

При дальнейшем продвижении в восточном и юго-восточном направлениях вдоль русла р. Цильмы от участка “У заводов – р. Березовка” характер разреза в общей тенденции изменяется зеркально, т.е. мощность красноцветов начинает закономерно убывать.

Таким образом, полученный разрез можно интерпретировать, как разрез (под острым углом к тальвегу) палеодолины, куда сносился выветрелый материал с окружающих ее возвышенностей. Эта долина периодически затоплялась морем, на что указывает периодичность в напластовании зеленоцветных и красноцветных пород. В осевой наиболее глубокой части долины, скорее всего, протекала река. Именно так можно интерпретировать трассирующуюся ленту (?) серых меденосных песчаников с косой слоистостью в субмеридианальном направлении (рр. Рудянка – Березовка).

2. В общем плане рудоносные породы относятся к формациям рифтогенной обстановки – сочленению осадочных континентальных красноцветов и прибрежно-морских пестроцветов [14]. А при более детальном рассмотрении, учитывая предыдущий вывод, отложения можно классифицировать, как лагунно-дельтовые, русловые, временных водотоков.

На Русской платформе наиболее близким по минеральному составу и типу вмещающих пород является Каргалинское месторождение медных руд, где также выделены отложения речные, временных потоков и дельт, реке лагун [6, 10, 11].

3. Наличие красноцветных и сероцветных пород, их карбонатность, обогащенность некоторых разновидностей песчаников баритом указы-

вают на осадконакопление в условиях умеренного аридного климата, что является весьма благоприятным для осадочных концентраций меди [11].

Мы считаем, что многие признаки, характерные для районов с промышленной минерализацией подобного типа, например наличие потенциальных источников меди, благоприятное сочетание палеофациальных обстановок, благоприятные климатические условия и другие, позволяют позитивно рассматривать территорию в качестве рудоносной площади.

Следует подчеркнуть, что девонские меденосные отложения на рассматриваемой нами территории практически полностью перекрыты более молодыми отложениями и выходов на дневную поверхность рудных тел не приходится ожидать. При этом отметим, что открытие даже гигантских месторождений меди – Джезказганского и Удоканского – было произведено путем прямого их обнаружения, чему благоприятствовала хорошая обнаженность районов поиска.

Для опровержения или, наоборот, подтверждения нашего мнения следует произвести ряд работ, давно уже опробованных и зарекомендовавших себя при оценке известных крупных меденосных провинций – удоканской, джезказганской, мансфельдской, родезийской и т. д. [2, 7, 10, 11].

К таким работам относится прежде всего реконструкция палеоландшафтов – один из наиболее важных путей выявления условий образования стратифицированных месторождений меди и закономерностей их размещения. На основании палеогеографических реконструкций определяется фациальная принадлежность медистых отложений, намечаются полосы меденосности, устанавливаются особенности залегания рудных залежей в разрезе меденосных толщ, выявляется роль прибрежных аккумулятивных форм в накоплении осадочных рудных концентраций и т. д. Таким образом, на этапе литолого-фациального и палеогеографического картирования можно наметить наиболее перспективные участки на потенциальную рудоносность.

Следующий шаг площадных исследований – применение геофизических методов поиска, а конкретно – электроразведочных, так как только они могут надежно зафиксировать скопления сульфидов [3].

После обнаружения геофизических аномалий следует их разбурить. Впрочем, в связи с закрытостью территории необходимо пробурить ряд картировочных скважин, особенно в квадрате между реками Цильмой, Космой, Сулой и Печорой. Данный квадрат представляется нам

наиболее перспективным еще и тем, что он уже относится к восточному краю Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Известна, например, тесная пространственная связь медистых песчаников и залежей углеводородов. При этом рудоносные песчаники приурочены к краевым зонам месторождений нефти и газа [4].

Другими потенциальными районами являются Светлинско-Вымская и Кедвинская депрессии, принадлежащие уже к Ухтинскому нефтегазоносному району. В данном районе углеводородсодержащими отложениями являются аналоги меденосных отложений Цильменской площади [9, 12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко Е. Н. Геохимия глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. М.: Наука, 1980. 163 с.
2. Густавсон Л. Б., Уильямс Н. Стратиформные месторождения меди, свинца и цинка в осадочных породах // Генезис рудных месторождений. М.: Мир, 1984. Т.1. С. 156–244.
3. Зыскин М. А. Применение геофизических методов разведки при поисках рудных месторождений на Полярном Урале и Пай-Хое // Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР и севера Урала: Тр. VII Геол. конференции Коми АССР. Т. 2. Сыктывкар, 1973. С. 385–387.
4. Кислицин А. Г., Меньшиков Ю. П., Шебухова С. В., Контарь Е. С. Об особенностях локализации медного оруденения и залежей углеводородов на юго-востоке Восточно-Европейской платформы // Отечественная геология, 2004. №5. С. 3–8.
5. Кочетков О. С., Колониченко Е. В., Повонский В. И., Филиппов В. Н. Минералогия меденосных формаций Тимана // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Мат-лы XIV Геол. съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 211–212.
6. Лурье А. М. Генезис медистых песчаников и сланцев. М.: Наука, 1988. 188 с.
7. Медистые отложения Олекмо-Витимской горной страны / Ю. В. Богданов, Г. Г. Кочин, Э. И. Кутырев и др. Л.: Недра, 1966. 386 с.
8. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968. 331 с.
9. Разницын В. А. Тектоника Среднего Тимана. Л.: Наука, 1968. 220 с.
10. Справочное пособие по стратиформным месторождениям / У. А. Асаналиев, Л. Ф. Наркелюн, В. В. Попов и др. М.: Недра, 1990. 391 с.
11. Стратифицированные месторождения меди СССР / Ю. В. Богданов, Е. З. Бурьянова, Э. И. Кутырев и др. Л.: Недра, 1973. 312 с.

12. Тихомиров С. В. Девон Среднего Тимана // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948. №2. С. 47–56.

13. Тихонович Н. Н. Структурные черты Тимано-Уральской нефтеносной провинции // Сов. геология, 1941. №1. С. 43–60.

14. Хасанов Р. Р., Галеев А. А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза // Изв. вузов, Геология и разведка, 2004. №1. С. 18–22.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ИХ АССОЦИАЦИИ В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЫСОЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ

Ю. В. Глухов, Э. С. Щербаков, Б. А. Макеев,
С. И. Исаенко А. Н. Феохтистова

В данной публикации с целью выявления сходства и различия между осадочными отложениями Сысольской впадины рассматриваются уровни концентрирования и ассоциативные ряды минеральных видов, которые связаны с вещественным происхождением этих отложений (предполагаемыми питающими источниками, направлением массопереноса), обстановками осадконакопления (палеоклиматическими, гидродинамическими, и др.), а также аутигенно-гипергенным преобразованием.

В работе были использованы данные по минералогическому анализу 71 пробы (аналитик З. С. Двойникова) из отложений раннего триаса, средней юры, плейстоцена и четвертичного возраста. При определении типа ассоциации за *ведущие* минеральные виды условно принимались минералы, средние содержания (X_{cp}) которых в тяжелой фракции превышали 5 %. Последовательность их расположения в ассоциативном ряду (слева направо) отвечает увеличению значений среднеарифметических содержаний. Минералы, шлиховые концентрации которых оказались не более 5 % и крайне редко встречающиеся (ед. знаки), были условно отнесены соответственно к *фоновым* и *редким*. По характеру дисперсности к *выдержанным* (относительно постоянным) отнесены содержания минералов при условии $\sigma / X_{cp} \times 100$ (коэффициент вариации) < 50 %, где σ – стандартное отклонение. Статистические оценки массивов данных были произведены посредством стандартных электронных таблиц. Подробное структурированное и последовательное изложение всех особенностей многомерных минеральных составов разновозрастных отложений вряд ли целесообразно (это есть в таблицах), поэтому данные по ним приводятся фрагментарно (по среднеарифметическим). Для сравнения привлечены данные

по южной части Мезенской впадины, в которой расположена группа объектов стекольных песков – месторождение Чернокурка, участки Придорожное и Межег.

Пестроцветные и красноцветные нелитифицированные отложения и карбонатолиты раннего триаса Сысольской и Мезенской впадин

Особенностью отложений раннего триаса Сысольской и Мезенской впадин является распространение как практически нелитифицированных пестроцветных и красноцветных глинисто-песчано-алевритовых и глинистых осадков, так и аутигенно измененных (литифицированных) пород с частотно высоким содержанием карбонатов (табл. 1) – карбонатолитов (название принято условно), имеющих в ряде случаев также высокие концентрации других аутигенных минералов, например гематита и пирита (более 10 %).

Общей характерной чертой минералов тяжелой фракции из глинисто-песчано-алевритовых отложений триаса Сысольской впадины является *титанит-лимонит-лейкоксен-гранат-апатит-(хромшпинелид)** -ильменит-эпидотовая ассоциация ведущих минералов (табл. 2). Среди перечисленных минералов только ильменит и эпидот превышают уровень концентрирования в 10 %. Остальные ведущие минералы содержатся в узком диапазоне значений – от 5.5 до 6.9 %.

Таблица 1

Химический состав карбонатолитов раннего триаса Сысольской и Мезенской впадин

Номер пробы	Концентрация компонентов, мас. %								
	CO ₂	CaO	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	Сумма
1706-БАЙ-01*	24.55	31.10	0.26	0.28	0.12	0.39	0.13	40.24	97.07
17186-НВД-01*	19.42	24.63	0.13	0.52	0.21	0.72	0.065	48.93	94.63
1736-БАЙ-01*	20.63	26.26	0.25	0.20	0.03	0.27	0.080	48.04	95.76
1767г-ЖЕШ-02	11.55	0.47	1.60	0.53	17.29	26.41	<0.005	42.10	99.95
1774-ЖЕШ-02*	23.83	2.24	2.19	0.54	36.67	4.07	0.13	29.59	99.26

Примечание. Звездочкой помечены пробы, минералогические анализы которых использованы в данной работе. Пункты отбора проб и литологическая характеристика пород из Сысольской (СВ) и Мезенской (МВ) впадин: 1706-БАЙ-01 – красноцветный кальцитизированный гравелит, п. Ваймос (СВ); 17186-НВД-01 – зелено-серый кальцитизированный алевропесчаник (СВ), н.п. Ныдыб; 1736-БАЙ-01 – зелено-серый когослоистый кальцитизированный алевропесчаник, п. Ваймос (СВ); 1767г-ЖЕШ-02 – темно-коричневая желваковая сидеритсодержащая конкреция, п. Жешарт (МВ); 1774-ЖЕШ-02 – полимиктовый сидеритизированный гравелит п. Жешарт (МВ).

*При помощи микрондового тестирования установлено существенное завышение в результатах минералогического анализа концентраций хромшпинелида из триасовых отложений, что, по-видимому, вызвано в ряде случаев значительными аутигенными преобразованиями минерала, делающим его поверхность (следовательно, и диагностические признаки) похожей на ильменит. Высокая погрешность определения концентраций хромшпинелида отмечена в ассоциативном ряду скобками.

Таблица 2

**Минеральный состав и концентрации
акцессорных минералов тяжелой фракции
пестроцветов, красноцветов и карбонатолитов раннего триаса
Сысольской и Мезенской впадин, %**

Минерал	Глинисто-песчано-алевритовые отложения								Карбонатно-глинисто-песчано-алевритовые и гравелитовые отложения							
	Сысольская впадина (Бездубово, Разрезная Бочка); n = 3*				Мезенская впадина (Жекарт, Гам); n = 2				Сысольская впадина (Вайков, Нильба, Темногорск); n = 4				Мезенская впадина (Жекарт, Гам); n = 4			
	X_{cp}	min	max	σ	X_{cp}	min	max	σ	X_{cp}	min	max	σ	X_{cp}	min	max	σ
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Амфиболы	1.1	0.5	2.2	1.0	5.5	4.3	6.7	-	1.7	-	5.6	-	+	-	+	-
Анализ	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Апатит	6.5	4.3	7.9	2.0	10.2	8.9	11.4	-	6.6	3.1	8.5	2.4	4.5	0.4	16.0	7.7
Гематит	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-
Гематит	+	-	+	-	-	-	-	-	11.0	3.0	18.0	7.1	0.1	-	0.4	-
Гранат	6.0	5.1	7.4	1.2	15.5	14.1	16.7	-	3.8	2.0	6.0	2.0	+	-	+	-
Нильбагит	14.3	2.8	22.2	10.2	20.7	14.8	26.5	-	4.5	+	13.0	6.1	1.1	-	4.5	-
Кианит	+	-	+	-	0.6	0.4	0.8	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Кальцит	-	-	-	-	-	-	-	-	16.4	0.2	28.1	13.1	3.3	-	13.1	-
Лейкоцит	5.7	0.9	9.7	4.4	8.2	7.4	8.9	-	0.7	-	2.9	-	-	-	-	-
Лимонит	5.6	-	16.7	-	7.2	5.3	9.1	-	8.2	-	18.4	7.8	22.8	-	91.1	-
Мальмбергит	2.0	-	3.3	1.7	3.4	3.2	3.6	-	3.1	2.4	3.6	0.5	1.2	-	3.2	-
Мальмбергит	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пирит	-	-	-	-	1.1	-	2.3	-	0.7	-	3.0	-	35.9	0.5	75.0	31.0
Рутит	0.3	0.1	0.4	0.2	0.7	0.4	1.0	-	0.6	-	2.1	-	+	-	+	-
Ставролит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.8	-	57.8	-
Ставролит	+	-	+	-	1.7	1.1	2.3	-	0.1	-	0.3	-	-	-	-	-
Титанит	5.5	3.9	7.7	2.0	2.3	0.9	3.9	-	2.6	-	4.7	2.0	0.8	-	3.0	-
Турмалин	+	+	+	-	0.5	0.3	0.6	-	0.04	-	0.1	-	+	-	+	-
Хромопеллит	6.9	4.3	11.9	4.3	12.4	11.9	13.0	-	0.9	-	2.6	-	-	-	-	-
Циркон	1.8	1.5	2.2	0.3	4.4	1.9	6.9	-	1.5	0.5	2.7	1.0	1.6	+	6.0	2.9
Эпидот	44.2	40.0	47.6	3.9	5.6	1.3	9.9	-	37.7	27.2	51.1	12.1	+	-	+	-

Примечание. Знаком плюс обозначены единичные (знаковые) количества минералов, знаком минус – отсутствие минерала или некорректное значение параметра: X_{cp} – среднее арифметическое, min – минимум, max – максимум, σ – стандартное отклонение, n – количество проб. Серым тоном отмечены X_{cp} ведущих (основных) минералов ($> 5\%$); σ -отклонения, отвечающие выдержанным (субфизически) содержаниям ($\sigma / X_{cp} \times 100 < 50\%$).

* Использовались также средневзвешенные значения по пробам из разрезов д. Ракинская (n = 20), Бездубово (n = 2).

Фоновых значений достигают содержания таких минералов, как рутит (менее 1 %), амфиболы, циркон и магнетит. Среди них рутит характеризуется содержаниями менее 1 мас. %. К редким минеральным видам относятся анатаз, кианит, ставролит и турмалин. Выдержанные содержания характерны для апатита, гранатов, титанита, циркона и эпидота.

Первично глинисто-песчано-алевритовым и специфичным внутриформационным гравелитам, сложенным глинистыми катышами (продуктами временных водотоков) и подвергшимся карбонатной (кальцитовой) или карбонат-гематитовой цементации, соответствует апатит-лимонит-гематит-кальцит-эпидотовая ассоциация. Среди ведущих минеральных видов преобладают эпидот (более 10 %), аутигенные гематит и кальцит. Концентрации апатита и лимонита в этих гравелитах заметно ниже – от 6.6 до 8.2 %. Фоновые значения содержаний (менее 5 %) ха-

рактены для таких минералов, как амфиболы, гранаты, ильменит, магнетит, титанит и циркон. Еще ниже концентрации (десятые доли процента) у других фоновых минералов: лейкоксена, пирита (аутигенного), рутила, ставролита и хромшпинелида. Содержания турмалина составляет менее 0.1 %. Редкие минеральные виды представлены ганитом и кианитом. Выдержанные содержания характерны для апатита, гематита, магнетита.

Сравнение нелигифицированных отложений и карбонатолитов раннего триаса Сысольской впадины показывает, что отличия их минеральных составов явно связаны с образованием аутигенных минералов в карбонатолитах, происходившем на фоне химического разложения ряда железосодержащих минералов, а также обусловлены естественным уплотнением пород при заполнении их порового пространства цементом. Судя по высоким содержаниям апатита, неустойчивого даже к действию слабых гумидных кислот, и по минеральному составу цемента, растворы, циркулировавшие в проницаемых глинисто-песчано-алевритовых и гравелитовых осадках до литификации, были слабощелочными (карбонатными, существенно кальциевыми, а также железистыми и отчасти сульфатными). Совместное присутствие лимонита, гематита и пирита можно рассматривать как признак резкой изменчивости окислительно-восстановительных условий в кристаллизующей среде этих аутигенных минералов. Мы полагаем, что развитие лимонита в породах относится к позднему их преобразованию в условиях высокого окислительного потенциала среды.

Состав минералов тяжелой фракции глинисто-песчано-алевритовых раннетриасовых отложений на юге *Мезенской впадины* выделяет *амфибол-эпидот-лимонит-лейкоксен-апатит-(хромшпинелид)-гранат-ильменитовая* ассоциация. Среди ведущих минералов сравнительно большая их группа, включающая апатит, хромшпинелид, гранаты и ильменит, превышает уровень концентрации в 10 %. Содержания других ведущих минералов находятся в пределах 5.5–8.2 %. Фоновые значения (до 5 %) характерны для таких минералов, как магнетит, пирит (аутигенный), ставролит, титанит и циркон. Еще ниже (менее 1 %) концентрации других фоновых минералов, например кианита и турмалина. Редкие минеральные виды представлены монацитом.

Карбонатолитам глинисто-песчано-алевритовых осадков и внутриформационным гравелитам отвечает *лимонит-сидерит-пиритовая* ассоциация. Все перечисленные ведущие минералы являются аути-

генными и превышают уровень концентрации в 10 %. Содержания фоновых минералов — апатита, ильменита, кальцита (аутигенного), магнетита и циркона — значительно ниже (1.2 – 4.5 %). Меньшие концентрации (менее 1 %) были зафиксированы у других фоновых минералов, таких, как гематит (аутигенный) и титанит. Редкие минеральные виды представлены амфиболами, гранатами, рутилом, турмалином и эпидотом.

Сопоставление нелигитифицированных отложений и карбонатолитов раннего триаса юга Мезенской впадины показывает (как и в примере с Сысольской впадиной), что их отличия по составу минералов тяжелой фракции отчетливо обусловлены образованием аутигенных минералов в карбонатолитах. Причём интенсивность аутигенного минералообразования в карбонатолитах на юге Мезенской впадины, похоже, была весьма значительной, так как в этих породах общий вклад аутигенных минералов в тяжелой фракции достигает в среднем почти 90 %. Следовательно, основная часть минералов тяжелой фракции была химически растворена при аутигенном преобразовании первично нелигитифицированных осадков триаса. Однако, как и в Сысольской впадине, сравнительно высокие содержания сохранились у апатита. Данные минералогического и люминесцентного анализов апатита [3, 7] пока не позволяют нам однозначно утверждать, что могла происходить аутигенная кристаллизация (переотложение) этого минерала. Мы полагаем, что растворение аксессуарных минералов и цементация глинисто-песчано-алевритовых и внутриформационных полимиктовых гравелитовых осадков осуществлялось слабощелочными (карбонатными существенно железистыми и сульфатными) растворами*. Точно так же, как и в примере с Сысольской впадиной, одновременное присутствие лимонита и пирита мы рассматриваем как ассоциацию минералов, контрастных по редокс-потенциалу кристаллизующей среды и сигнализирующих об отчетливой смене окислительно-восстановительных условий при образовании этих аутигенных минералов.

Межформационная триас-юрская зона и плейстоценовые тиллы останцового водораздельного золотоносного россыпного проявления Бездубово (южная часть Сысольской впадины)

Разрезы Бездубово во вскрытых нами неглубоких шурфах имеют следующий порядок наг: тастования (снизу вверх): 1 – красноцветные глинисто-песчано-алевритовые и пестроцветные глинистые осадки

*Несмотря на предполагаемое присутствие сульфатов в растворах, прогноз их слабощелочного характера основан на наличии карбонатов (солей, образованных сильным основанием и более слабой кислоты), которые в условиях повышенной кислотности были бы неизбежно растворены

раннего триаса (песчано-алевроглинистые коричнево-желтые в сильновыветрелой кровле); 2 – базальные среднеюрские пролювиально-аллювиальные глинисто-галечно-песчано-гравийные желто-коричневые псефиты, белые крупно-среднезернистые и мелко-среднезернистые пески, переходящие в ритмичные белые и желтые мелкозернистые пески аллювиальных, озерно-аллювиальных и прибрежно-морских фаций с коричневыми глинисто-слюдистыми прослоями (сысольская свита, J₂ss); 3 – темно-коричневые ледниковые тиллы, желтовато-коричневые песчаные осадки и бурые суглинки плейстоценового возраста; 4 – коричневатожелтые пески, подзолы и почвенный покров четвертичного возраста.

Выветрелым песчано-алевро-глинистым отложениям кровли раннего триаса соответствует *гранат-лимонит-эпидот-ильменитовая* минеральная ассоциация (табл. 3). Среди перечисленных ведущих минералов только содержание гранатов не превосходит 10 %, как и во всех последующих ассоциативных минеральных рядах отложений Бездубово. Спецификой разнообразия и пропорционирования фоновых минералов пород триаса (как далее будет видно в сравнении с минеральными составами других отложений района Бездубово) являются присутствие апатита, повышенное содержание (как правило, первые проценты) таких фоновых минералов, как лейкоксен, титанит и магнетит и, напротив, невысокие концентрации кианита и рутила (менее 1 %). В знаковых количествах зафиксированы редкие минералы, а именно амфиболы, анатаз, ксенотим, ставролит, турмалин. Выдержанными оказались содержания ведущих минералов – гранатов и ильменита, а также фоновых минералов – лейкоксена и хромшпинелидов.

В сравнении с породами триаса в базальных осадках сысольской свиты в разрезах Бездубово происходит заметное изменение в рядах ассоциаций ведущих минералов, а также генеральная смена видового разнообразия и концентрационных соотношений у фоновых и редких минералов. При этом в рассматриваемом юрском интервале между разнозернистыми породами, значительно отличающимися гидродинамикой осадконакопления, зафиксированы сравнительно небольшие различия в минеральных составах. Плохо промытым (пролювиально-аллювиальным) глинисто-галечно-песчано-гравийным (псефитовым) осадкам и хорошо промытым крупнозернистым и мелкозернистым пескам (пролювиально-аллювиальным и озерно-аллювиальным) соответствуют *лимонит-гранат-кианит-ильменит-ставролитовая*, *ставролит-ильменит-кианит-*

Таблица 3

Минеральный состав и концентрации акцессорных минералов тяжелой фракции осадочных пород
золотоносного россыпепроявления Бездубово, мас. %

Минерал	Кровля выветрелых песчано-алевроглинистых отложений раннего триаса, n = 3				Базальные осадки сысольской свиты (J _{ss})												Ледниковые тиллы n = 3			
					Песчисты, n = 7				Пески крупно-среднезернистые, n = 7				Пески мелко-среднезернистые n = 6							
Хср	min	max	σ	Хср	min	max	σ	Хср	min	max	σ	Хср	min	max	σ	Хср	min	max	σ	
Амфиболы	+	-	+	-	1,2	-	3,2	2,1	+	-	+	-	2	-	3,7	1,4	2,3	0,6	5,5	2,8
Анализ	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Апатит	2,3	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бруцит	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Ганит	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-
Гранаты	8,2	6,9	8,8	1,1	6,9	2,5	12,3	3,2	4,5	4,3	4,9	0,3	4,3	+	8,4	3,5	8,8	6,1	12,1	3
Ильменит	36,1	29,5	45,7	8,5	21,6	5,6	38,2	9,8	27,1	12,1	35,2	13	30,2	22,6	42	5,9	9,3	7,5	11,8	2,2
Золото	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
Кварцит	0,9	0,4	1,4	0,5	21,4	15,3	25,1	3,3	31,7	15,5	50,6	17,7	28,4	20,1	35,2	6,7	17,2	5,3	38,5	18,5
Корунд	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
Ксенотим	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-
Лейкоксен	3,9	2,5	4,9	1,2	1,5	0,5	2,5	0,8	1,5	1,1	1,8	0,4	6	1,8	8,4	2,5	1,6	0,5	2,3	0,9
Лимонит	15,5	-	26,8	-	5,5	-	11,1	3,5	-	-	-	-	0,5	-	2,4	1	47,3	4,9	70,3	36,8
Магнетит	2,8	1,4	4,3	1,4	0,4	0,1	0,6	0,2	0,5	0,2	1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,6	0,4	0,8	0,2
Моноцит	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Рутит	0,7	0,3	1,4	0,6	3,9	2,3	4,7	0,9	2,9	1,8	3,7	1	4,1	2,2	5,7	1,5	3,6	1,1	7,8	3,8
Силдманит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Ставролит	-	-	0,3	-	24,2	9,9	43,1	10,7	24,4	21,9	26,2	2,2	15,9	11,1	19,8	3	2,3	-	3,6	-
Титанит	3,4	-	8,2	4,3	0,1	-	0,8	0,3	+	-	+	-	0,1	-	0,8	-	0,2	-	0,5	-
Турмалин	+	+	0,5	-	3,6	1,8	5,7	1,5	2,4	1,4	3,6	1,1	4,8	2,2	8	2,6	1,9	1,2	2,9	0,9
Хромшпинелид	3,1	2,2	4,6	1,3	4,9	+	15,3	5,7	3	0,7	7,3	3,7	1,7	-	4,3	1,5	0,4	+	0,8	-
Циркон	2	1	3,8	1,6	4,9	3,9	7,9	1,5	2	0,7	4	1,8	1,7	0,9	2,7	0,6	2,8	0,3	6,5	3,3
Эпидот	21	4,3	36,3	16,1	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,9	0,8	3,2	1,2

товая и лейкоксен-ставролит-кианит-шльменитовая ассоциации ведущих минералов. Как видно из табл. 3, наряду с резким увеличением содержаний ставролита и кианита и одновременно резким уменьшением концентраций лимонита и эпидота, общая специфика состава юрских отложений также выражена заметным возрастанием содержаний некоторых фоновых минералов – турмалина, рутила (первые проценты), появлением в значковых количествах брукита. Как было отмечено выше, по сравнению с породами триаса в юрских осадках в целом отчетливо меньше накапливались (сохранялись?) лейкоксен, титанит и магнетит (за исключением мелко-среднезернистых песков, в которых количество лейкоксена достигает 6 %). В юрских породах Бездубово практически нет апатита. Этот минерал, как мы отметили выше, химически неустойчив и быстро разрушается даже в низкотемпературных обстановках гумидно-кислотного выщелачивания. В отличие от тропических семиаридных климатических обстановок триаса [4], захоронение осадков на рассматриваемой территории в юрское время происходило в условиях постепенного подтопления [6], что, по-видимому, и приводило к растворению апатита. Весьма специфичной чертой юрских базальных отложений является присутствие встречающихся в знаковых количествах золота, корунда, шпинели (преимущественно ганита) и торийсодержащего монацита (последний обнаружен только в минералогических пробах из среднезернистых песков).

Ведущими минералами юрских псефитов россыпепроявления являются лимонит, гранаты, а также амфиболы и титанит, которые отличаются повышенными содержаниями. Несколько больше в псефитах содержание циркона, а также золота, ганита и корунда, и, напротив, в них понижено содержание кианита, что все вместе может быть обусловлено целым рядом аккумулятивных факторов, роль которых, как правило, не поддается однозначному определению. Однако естественно предположить, что концентрирование этих минералов могло быть обусловлено относительно высокой гидродинамической активностью обстановок осадконакопления, характерных для аллювиальных россыпей вообще и для псефитов, в частности (чаще и в большем количестве, чем в других осадках, в них концентрируются минералы, имеющие высокую плотность, массу, изометричную форму, гидрофобные свойства). Повышенное содержание аутигенного лимонита, являющегося продуктом преобразования железосодержащих минералов на кислородном барьере (аэробные приповерхностные условия), могло быть связано с обводненностью базальных псефитов, залегающих над

водоупорной кровлей триаса, но не исключено, что лимонит образовался в гипергенных условиях триасовой коры выветривания, а затем был переотложен при образовании псефитов юры.

В противоположность псефитам мелко-среднезернистые пески, формировавшиеся в гидродинамически пассивной среде, отличаются сравнительно низкими содержаниями гранатов, ставролита и хромшпинелидов. Наряду с надфоновым количеством лейкоксена в этих тонкозернистых разностях юрских базальных осадков больше амфиболов, и только в них обнаружен силлиманит.

Выдержанность средних содержаний в юрских осадках россыпей проявления Бездубово характерна для гранатов, ильменита, кианита, лейкоксена, рутила, ставролита, турмалина и циркона, что мы подчеркнули прежде как близость (незначительное отличие) минеральных составов у гранулометрически различных юрских пород.

Ледниковым плейстоценовым тиллам разрезов Бездубово, стратиграфически несогласно перекрывающим кровлю юрских отложений, соответствует *гранат-ильменит-кианит-лимонитовая* ассоциация. В отличие от юрских осадков в тиллах (табл. 3) значительно уменьшились доли ильменита и ставролита (из ведущих он перешел в фоновые, а в одной из проб вовсе не встречен). Очевидно, что в позднеюрско-доплейстоценовое время длительные континентальные перерывы в осадконакоплении [4] и процессы выветривания не способствовали сохранности вышеперечисленных железосодержащих минералов в этом регионе, что подчеркивается заметным возрастанием количества аутигенно-гипергенного железосодержащего лимонита. Лишь устойчивое надфоновое содержание гранатов и присутствие эпидота (десятые и первые проценты) указывают на некоторое сходство минеральных составов плейстоценовых тиллов и триасовых пород. В остальном же минеральные составы ледниковых осадков, особенно в отношении фоновых минералов (табл. 3), близки составам юрских пород. Это не относится к золоту, корунду, ганиту и монациту, которые в ледниковых осадках практически не обнаружены (ганит был отмечен в единственной пробе). Помимо гранатов устойчивые содержания в тиллах имеют ильменит, турмалин и магнетит.

Песчаные юрские и четвертичные нелитифицированные отложения Сысольской и Мезенской впадин

В конце среднеюрской эпохи континентальные обстановки осадконакопления на территориях Сысольской и Мезенской структур сме-

нились условиями морской трансгрессии, обусловившей широкое распространение песчаных осадков сысольской свиты (J_2ss) [6].

Минералогической особенностью песчаных отложений сысольской свиты в Сысольской впадине является *лейкоксен-гранат-кианит-ильменит-эпидотовая* ассоциация (табл. 4). Среди перечисленных минералов лишь концентрация лейкоксена не превышает 10 %. К фоновым минералам относятся апатит, хромшпинелид, титанит, магнетит, амфиболы, турмалин, лимонит, ставролит и циркон. Среди этих минералов апатит, хромшпинелид и титанит имеют содержания менее 1 %. К редким минералам относятся анатаз, ганит, гематит. Выдержанными концентрациями отличаются лейкоксен и гранат.

Минеральной спецификой песчаных отложений месторождения Чернокурка и других объектов стекольных песков Мезенской впадины

Таблица 4

Минеральный состав и концентрации акцессорных минералов в тяжелой фракции песчаных отложений, мас. %

Минерал	Мезенская впадина				Сысольская впадина							
	Песчаные среднесортные (?) отложения (месторождение Чернокурка, участки Придорожное, Мехер), n = 5				Отложения сысольской свиты (J_2ss) (Грива, Карголт, Ель-База, Чухлом, Морозов), n = 5				Аллювиальные современные и четвертичные отложения пойм и надпойменных террас (Ваймос, Кыддавидь, Ныдыб, Грива, Пыелдино, Вуэты, Ракинская), n = 7			
	$X_{\text{ср}}$	min	max	σ	$X_{\text{ср}}$	min	max	σ	$X_{\text{ср}}$	min	max	σ
Амфиболы	5.7	4.1	7.2	1.4	1.8	—	6.4	2.7	13.8	4.0	24.6	7.3
Анатаз	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—
Апатит	+	—	+	—	0.1	—	0.5	—	1.1	—	2.8	1.0
Брукит	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—
Ганит	—	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—
Гематит	—	—	—	—	+	—	+	—	0.7	—	2.2	1.0
Гранаты	22.8	20.2	27.9	3.1	14.1	2.7	31.2	7.0	16.4	4.5	30.9	8.6
Ильменит	21.4	15.5	28.6	5.0	23.9	8.6	44.2	13.3	15.4	+	21.2	10.7
Кианит	18.5	16.0	22.4	2.7	14.4	6.3	21.1	7.2	7.9	4.0	26.8	6.6
Ксенотим	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—
Лейкоксен	5.6	3.1	10.8	3.2	5.3	3.4	8.5	2.0	3.1	0.6	7.0	2.1
Лимонит	—	—	—	—	2.1	—	5.8	2.9	7.1	—	26.0	12.2
Магнетит	0.1	—	0.2	—	1.0	+	4.8	2.1	1.2	+	4.6	1.6
Моноцит	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—
Пирит	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—
Пироксены	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	—	3.7	1.3
Рутыл	4.0	2.2	6.6	2.1	2.7	0.4	4.3	1.6	1.9	0.3	3.4	1.1
Сидерит	?	?	+	—	—	—	—	—	+	—	0.3	—
Ставролит	5.7	3.5	9.3	2.2	2.5	—	4.5	2.3	5.2	—	12.2	5.1
Титанит	0.7	+	1.5	0.5	0.5	—	0.8	0.3	2.0	0.4	6.2	2.2
Турмалин	4.3	2.3	7.8	2.2	2.0	+	3.7	1.6	1.1	0.1	2.3	0.7
Хромшпинелид	0.3	—	0.8	—	0.5	+	1.0	0.4	1.7	0.3	7.3	2.5
Циркон	1.8	+	3.2	1.5	4.2	+	17.5	7.5	3	—	6.6	2.7
Эпидот	9.2	5.8	10.9	2.0	24.8	14.2	53.6	16.2	17.2	8.5	27.2	6.7

(предположительно принадлежащих к сысольской свите) является *лейкоксен-амфибол-ставролит-эпидот-кианит-ильменит-гранатовая* ассоциация ведущих минералов, но лишь концентрации кианита, ильменита, и граната превосходят 10 %. К фоновым минералам относятся магнетит, хромшпинелид, титанит, циркон, рутил и турмалин, причем содержания магнетита, хромшпинелида и титанита не достигают 0.1 %. К редким минералам относятся анатаз, апатит, ксенотим и силлиманит. Выдержанные содержания характерны для всех ведущих минералов.

Сравнение минеральных составов песков Сысольской и Мезенской впадин, с одной стороны, демонстрирует их отчетливое сходство по набору видов минералов. С другой стороны, наблюдается явное различие по концентрационным соотношениям минералов, которое, по-видимому, обусловлено неодинаковыми режимами питания в указанных бассейнах седиментации. Так, в песках Сысольской впадины заметно меньше амфиболов, гранатов и больше эпидота. Можно отметить, что эти различия носят именно региональный, а не фациальный характер, поскольку, по данным Э. С. Щербакова и его соавторов [12, 13], пески разрезов юрских отложений Сысольской впадины в окрестностях п. Эль-Базы, с. Чухлом и п. Морово, как и пески месторождения Чернокурка, являются однофациальными и аккумулярованы слабыми временными потоками. Общее отличие минеральных составов (отношений концентраций гранатов и амфиболов к содержанию эпидота) базальной и верхних частей юрской толщи связано с различными генеральными направлениями массопереноса соответственно в раннее и более позднее времена формирования сысольской свиты.

Для аллювиальных четвертичных песчаных отложений Сысольской впадины (табл. 4) характерна *ставролит-лимонит-кианит-амфибол-ильменит-гранат-эпидотовая* ассоциация, в которой концентрации лишь ставролита, лимонита и кианита не превышают значения в 10 %. Фоновыми минералами являются гематит, апатит, турмалин, магнетит, пироксены, хромшпинелид, рутил, титанит, циркон и лейкоксен. Из них только содержание гематита не достигает 1.0 %. В знаковых количествах обнаружены такие редкие минералы, как анатаз, брукит, ксенотим, монацит, пирит и силлиманит. Выдержанностью содержания в разрезе рассматриваемых отложений отличается лишь эпидот.

Минеральная специализация аллювиальных четвертичных песчаных отложений Сысольской структуры, очевидно, во многом зависела

от того, какие отложения размывали речные водотоки, т.е. носит отчетливо унаследованный характер.

Характеризуя в целом минеральные составы проб выборки по Сысольской и Мезенской впадинам можно отметить широкое представительство специфических минералов метаморфических и магматических пород. К минералам метаморфических пород можно уверенно (полагаясь исключительно на их наиболее частую распространенность именно в метаморфических породах) отнести ставролит, кианит, эпидот, гранаты (преимущественно альмандин-спессартинового состава), амфиболы и силлиманит. Присутствие среди цирконов сильно окатанных древних темно-вишневых разностей можно рассматривать как признак привноса в осадочные отложения Сысольской и Мезенской впадин кластического материала из пород докембрийского возраста. Из числа других минералов важно отметить постоянное присутствие в пробах хромшпинелидов, характеризующихся в среднем фоновыми, а в отдельных примерах и надфоновыми содержаниями, тесно связанных с ультрабазитовым магматизмом. Массовое поступление глубинных (гипогенных) минералов в мезозойские осадки региона уместно связывать с размывом крупных протяженных (региональных) поднятий, в которых широко развиты соответствующие метаморфические (коровые) и магматические (коровые и мантийные) комплексы пород. Важно отметить, что для фанерозойских нелитифицированных или слаболитифицированных осадков чехла Русской платформы широкое распространение таких пород совершенно не характерно, а глубина их залегания под чехлом довольно значительная (в среднем километры и десятки километров). Кроме того типичные гипогенные минералы, встреченные в тяжелой фракции минералогических проб, такие, как магнетит и апатит, зачастую не могут химически и механически выдержать большое число циклов седиментации и длительную транспортировку, чтобы быть уверенно признанными как полностью унаследованные при перемыве домезозойских терригенных осадочных отложений чехла Русской платформы.

Судя по значению численного отношения содержания эпидота к суммарному содержанию кианита и ставролита, происхождение минералов, составляющих тяжелые фракции у триасовых и юрских осадков, можно условно соотнести с двумя совершенно разными питающими провинциями. В рассматриваемом регионе повышенные содержания эпидота в осадках, формировавшихся в герцинско-послегерцинское время (т.е. с момента заложения горного сооружения Урал), традиционно

связывают с Уральской (Уральско-Новоземельской) питающей провинцией. Эпидот, образовавшийся в условиях средних ступеней метаморфизма (при давлении 0.15 ГПа, температуре 590 – 700 К [5]), широко развит на Урале в составе протяженных зеленосланцевых комплексов. Следовательно, происхождение акцессорных минералов триасовых осадков можно связывать с Уральской питающей провинцией. При этом весьма показательно, что составы хромшпинелидов из указанных отложений Сысольской впадины характеризуются тесным сходством с составами хромшпинелидов ультрабазитов Урала [11].

В минеральном составе пород сысольской свиты отразилась обозначившаяся в среднеюрское время ведущая роль Фенноскандинавской питающей провинции (Балтийского пенепплена) [6]. Кнанит и ставролит, составляющие порой половину всей массы минералов тяжелой фракции юрских пород, являются показательными минералами метаморфических фаций. Присутствие хромшпинелидов в мезозойских осадках (в некоторых пробах зафиксированы даже надфоновые содержания) указывает на их связь с ультрабазитовыми источниками.

По мнению В. А. Дедеева и его коллег [6], формирование базальных осадков средней юры сопровождалось размытием кор выветривания, имевшихся к этому времени на территории Балтийской возвышенности. Это заключение хорошо согласуется с последними данными, приведенными В. П. Лютоевым и его соавторами [7, 10]. В их работах приводятся полученные на основе мессбауэровской спектроскопии и ЭПР данные о широком распространении типичных продуктов выветривания – каолинита и монтмориллонита – в триас-юрском разрезе золотоносного россыпнепроявления Бездубово. Полученные нами сведения [2] об исключительной кварц-кремнистой специализации грубокластического материала псефитов Бездубово является аргументом в пользу представления о нем как о продукте глубокого химического выветривания. Все это в определенной мере объясняет минеральную специфику юрских псефитов в отношении концентрирования корунда, золота и других устойчивых к выветриванию минералов. В связи с вопросами алмазности большой интерес представляют обнаруженные ранее в базальных псефитах Бездубово хромиты [8], пиропы и ильмениты (пикроильмениты) с повышенным содержанием хрома [9].

Близость минеральных составов акцессорных минералов из юрских и плейстоценовых ледниковых осадков в россыпнепроявлении Бездубово обусловлена определяющей ролью питающей Фенноскандинавской

провинции. По значению соотношения между суммарным содержанием гранатов и амфиболов и содержанием эпидота минеральные составы опробованных нами ледниковых тиллов Бездубово (с учетом данных Л. Н. Андреичевой [1]) схожи с составами тиллов вычегодского (московского) оледенения. Грубый материал тиллов Бездубово, как видно из результатов нашей недавней работы [2], также во многом схож с генеральной литологической специализацией тиллов вычегодского оледенения в регионе.

Таким образом, выявленные нами особенности составов акцессорных минералов в мезо-кайнозойских отложениях Сысольской и сопредельной Мезенской впадин указывают на повсеместное и значительное присутствие минералов глубинного происхождения, в том числе и ценных, поступление которых связано с размывом метаморфических и магматических пород фундамента Русской платформы и Урала, т.е. ареалы питания находились в мезо-кайнозойское время за пределами изученной территории.

Авторы благодарны Л. Н. Андреичевой, давшей ценные консультации по геологии и минералогии ледниковых осадков европейского Северо-Востока, Н. Г. Голубевой, выделявшей концентраты тяжелой фракции минералов, и З. С. Двойниковой, выполнившей значительный объем работ по минералогическому анализу.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-5191-2006.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреичева Л. Н. Плейстоцен европейского Северо-Востока. Екатеринбург: Уро РАН, 2002. 322 с.

2. Глухов Ю. В., Исаенко С. И. Характеристика грубообломочного материала из базальных юрских золотоносных отложений и ледниковых осадков Бездубово // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 164–168.

3. Глухов Ю. В., Исаенко С. И., Макеев Б. А., Лютоев В. П. Информативность люминесцентных характеристик акцессорного апатита в вопросах происхождения терригенных осадочных комплексов пород // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2005. № 34. С. 16 – 41. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 118).

4. 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").

5. Годовиков А. А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1983. 647 с.

6. Дедеев В. А., Молин В. А., Розанов В. И. Юрская песчаная толща европейского севера России. Сыктывкар, 1997. 80 с. (Ин-т геологии Коми науч. центра УрО РАН).

7. Лютоев В. П., Глухов Ю. В., Лысюк А. Ю. Спектроскопия примесных дефектов в минералах из эндогенных и экзогенных объектов: композиции примесных центров, мониторинг посткристаллизационных преобразований. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 57 с. (Отчетная серия № 6 (46).

8. Мальков Б. А., Швецова И. В., 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: Материалы Третьей Всерос. науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 186–188.

9. Осовецкий Б. М., Манакова Н. Н. О пиропсах восточных районов Восточно-Европейской платформы // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. Пермь: Изд-во Пермского университета, 2002. Вып. 4. С. 43–49.

10. Распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в глинах мезозойских отложений Сысольской впадины по данным мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии / В. П. Лютоев, А. Ю. Лысюк, Ю. В. Глухов и др. // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минералог. семина. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 257–259.

11. Патова В. А., Глухов Ю. В., Макеев Б. А. Типоморфные особенности акцессорных минералов ультраосновного парагенезиса из осадочных пород нижнего триаса юга Республики Коми // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2004. № 5. С. 9–12.

12. Щербаков Э. С., Глухов Ю. В., Лыжов С. В. Гидравлическая крупность обломочных зерен и ее влияние на накопление аллотигенных минералов в осадке // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минералог. семина. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 206–208.

13. Щербаков Э. С., Глухов Ю. В., Лыжов С. В. Гидравлическая крупность обломочных зерен и ее роль в формировании алмазоносной россыпи Ичет-Ю и месторождения Чернокурка // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2006. № 7. С. 4–8.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{2+} И Fe^{3+}
В ГЛИНАХ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ
НА ЮГЕ РЕСПУБЛИКИ КОМИ ПО ДАННЫМ
МЕССБАУЭРОВСКОЙ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*В. П. Лютов, Ю. В. Глухов, А. Ю. Лысюк,
Ю. С. Симакова, М. Ф. Самотолкова*

Железо в большинстве осадочных отложений и в горных породах находится в ряде минеральных фаз в двух валентных состояниях – Fe^{2+} и Fe^{3+} . Определение этих железосодержащих фаз, особенно в дисперсных глинистых отложениях, является сложным, но необходимым этапом изучения геохимии отложений и условий их формирования [5]. Наиболее полную информацию о структурном состоянии ионов железа как в кристаллических, так и в аморфных минеральных фазах, позволяют получить методы мессбауэровской спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7, 8, 11, 9, 13]. В частности, мессбауэровская спектроскопия в последнее время применялась при изучении зональности глинистых осадков и процессов их природной трансформации в приповерхностных и океанических условиях [5, 10, 12].

С привлечением структурных, химических анализов вещества и микрозондовой электронной микроскопии, методами мессбауэровской спектроскопии и ЭПР нами проведено изучение распределения ионов железа в псаммитовом глинистом материале из разрезов нижне-триасовых (T_1) и среднеюрских (J_2ss , сысольской свиты) осадков в Сысольской и Мезенской впадинах на юге Республики Коми. В результате рентгеноструктурных исследований мезозойских песчано-глинистых отложений этого региона было установлено, что в минеральном составе дисперсного материала кроме обычных кристаллических компонентов (каолинита и слюды) присутствуют рентгено-аморфные составляющие [2]. Специальные исследования глинистого материала этих осадков с привлечением спектроскопических характеристик по фазовой и структурной локализации ионов железа ранее не проводились.

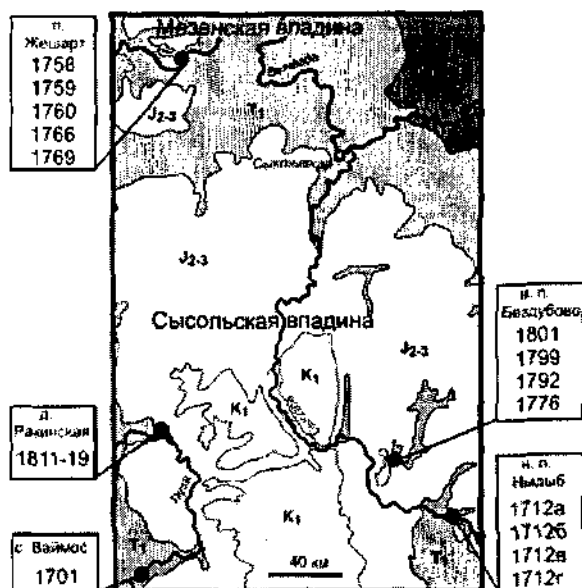


Рис. 1. Схема размещения фанерозойских отложений на юге Республики Коми, точки отбора и номера проб.

Материалы и методы исследований

Для исследований были отобраны образцы глин из естественных обнажений и шурфов в бассейнах рек Сысола, Луза и Вычегда (рис. 1). За исключением пункта опробования "Бездубово" все образцы относятся к нижнетриасовым отложениям и представлены в основном красно-коричневыми глинами, участками голубыми и зеленоватыми (табл. 1). На золотонос-

Таблица 1

Характеристика проб глин

Место отбора	Номер образца	Характеристика породы	Глинистые минералы	Прочие
Жешарт, р. Вычегда	1758	Бледно-желтая глина, T ₁	Иллит, каолинит	Кварц
	1759	Желтовато-коричневая глина, T ₁		"
	1760	Желтовато-зеленая глина, T ₁		"
	1766	Красно-коричневая глина, T ₁		Сидерит, кварц
	1769	Зеленовато-серая глина, T ₁		"
Ваймос, р. Луза	1701	Коричневая глина, T ₁	Иллит, смектит, хлорит, каолинит	Кварц
	1712а	Зеленовато-серая глина, T ₁	То же	Кварц, полевые шпаты
Ныдыб, р. Сысола	1712б	Зеленовато-коричневая глина, T ₁		
	1712в	Зеленовато-серая глина, T ₁		
	1712г	Коричневая глина, T ₁		
Ражинская, р. Деб	1811/19	Коричневая глина, T ₁	Иллит, смектит, хлорит, каолинит	Кварц
Бездубово	1801	Желтовато-серая глина, прикровельная часть, T ₁	Смектит, каолинит	Кварц, полевые шпаты
	1799	Бледно-желтая глина, плотик, J _{2ss} -T ₁	"	
	1792	Желтая глина на плотике, J _{2ss}	Каолинит, иллит, смектит	
	1792к	бурые участки		
	1792б	белые участки		
	1776	Серый пропласток в песках, J _{2ss}	То же	

ном россыпном проявлении Бездубово опробование глинистого материала было проведено по следующему разрезу: 1) прикровельная часть отложений T_1 (обр. 1801); 2) кровельная часть (плотик), T_1-J_2ss (обр. 1799); 3) глины из базальных золотоносных псефитов J_2ss (обр. 1792); 4) глинистые пропластки в верхней части ритмично-слоистых песков J_2ss (обр. 1776/24). Анализировалась отмытая дисперсная составляющая проб, осажденная на центрифуге.

Характеристики ионов железа, определяемые методами мессбауэровской спектроскопии и ЭПР, сложным образом зависят как от фазовой принадлежности ионов, так и от структурной специфики их локализации в пределах одной фазы. Сложный минеральный состав глин делает невозможным прямую интерпретацию спектроскопических данных без априорной информации о фазовом составе объектов и распределении по ним ионов железа [1]. Поэтому образцы глин сначала были тщательно исследованы методами химического и микрозондового анализов, структурными и электронно-микроскопическими методами.

По данным химического (ХА) и рентгенофлуоресцентного (РФА; Horiba MESA 500) анализов в триасовых глинах содержится 5–10 % железа в пересчете на оксиды, в пробах юрских глин их содержание заметно ниже (табл. 2). Основная часть железа, по данным химического анализа, представлена трехвалентной формой. На долю двухвалентного железа в красно-коричневых глинах приходится около 10 %, в глинах с зеленоватым оттенком – 20–30% от общего содержания элемента.

Фазовый состав глинистой фракции образцов (табл. 1) был определен при помощи рентгенодифрактометрического анализа разориентированных образцов и препаратов, обработанных глицерином, на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_{α}), а также методом ИКС с помощью фурье-спектрометра ИнфраЛюм ФТ-02 в диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (таблетки KBr с навеской пробы 1.5 мг; масляные суспензии). Для получения дополнительных сведений о фазовом составе глин, наличии в них редких минеральных фаз, осажденные дисперсные составляющие проб из разреза Бездубово были также изучены на растворяющем микроскопе Jeol 6400 (Япония), укомплектованном микрозондовой энергодисперсионной приставкой Link ISIS.

Спектры ЭПР были сняты на радиоспектрометре X-диапазона SE/X 2547 при комнатной температуре образцов. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей $-11... +11 \text{ мм/с}$ при комнатной температуре препарата, а также при температуре 85 К для определения вкладов суперпарамагнитных окси-

Таблица 2

Химический состав дисперсной фазы проб глинистых отложений

Компоненты	1700		1712a		1712b		1712c		1712d		1776		1792b		1799		1801		1811/19	
	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.	Х.А.	Р.А.
SiO ₂	29.48	57.99	57.86	58.06	29.3	56.76	56.04	58.25	51.35	52.23	51.36	54.55	54.98	53.07	58.57	61.40	62.92	60.98		
TiO ₂	0.89	0.89	0.89	0.87	0.82	0.95	0.82	0.97	0.79	0.87	0.79	1.83	1.30	0.87	0.70	0.61	0.67	0.86		
Al ₂ O ₃	14.96	15.40	15.19	15.48	15.28	15.23	15.81	14.83	15.91	14.92	15.91	24.43	22.23	20.13	16.71	15.44	14.32	12.88		
Fe ₂ O ₃	7.96	6.82	6.83	5.60	5.29	7.10	6.47	6.84	11.25	11.45	11.25	3.04	5.47	9.67	5.22	4.21	3.64	6.44		
MnO	0.16	0.08	0.06	0.07	0.076	0.08	0.079	0.08	0.13	0.10	0.13	0.02	0.03	0.01	0.05	0.04	0.04	0.05		
MgO	2.49	3.45	3.46	4.46	4.0	3.72	4.31	4.04	4.29	4.69	4.29	0.35	0.69	1.05	3.13	3.16	3.42	2.06		
CaO	0.90	1.39	1.93	1.22	1.01	1.12	1.57	0.88	1.35	0.87	1.35	0.26	0.35	0.52	1.57	1.14	0.26	1.80		
Na ₂ O	0.13	-	0.73	-	0.2	-	0.22	-	0.19	-	0.19	-	-	-	-	-	0.1	-		
K ₂ O	1.69	2.12	2.38	1.57	1.84	1.56	1.74	1.75	1.85	1.56	1.85	1.83	1.48	1.13	0.96	1.14	1.46	1.80		
P ₂ O ₅	0.22	0.09	0.13	0.09	0.12	0.09	0.11	0.09	0.2	0.08	0.2	0.26	0.43	0.52	0.09	0.09	0.16	0.09		
Rb	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.00	-	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	-	0.01		
Sr	-	0.01	-	0.02	-	0.02	-	0.02	-	0.02	-	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	-	0.01		
Zr	-	0.02	-	0.02	-	0.01	-	0.02	-	0.02	-	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	-	0.02		
ППП	10.91	11.53	10.86	12.53	12.37	13.36	13.19	12.23	13.05	13.19	13.05	13	13	13	13	12.74	12.39	13		
Сумма	99.79	100	100.52	100	100.31	100	100.36	100	100.37	100	100.37	100	100	100	100	100	99.38	100		
FeO	1.51	-	0.62	-	1.39	-	1.44	-	1.43	-	1.43	-	-	-	-	-	0.35	-		
H ₂ O	3.95	-	5.21	-	6.28	-	6.29	-	6.29	-	6.29	-	-	-	-	-	7.41	-		
CO ₂	0.26	-	0.67	-	0.16	-	<0.1	-	<0.1	-	<0.1	-	-	-	-	-	0.36	-		
Fe ²⁺ /ΣFe, %	19.97	-	10.34	-	29.93	-	25.35	-	14.48	-	14.48	-	-	-	-	-	10.95	-		
Данные ИГР Fe ²⁺ /ΣFe, %	22	12.5		29.0		24.9		15.5		15.5		15.7	2.6	5.8		9.2		9.65		
В глинистых минералах	35	14		29		28		24		24		14	5	5		11		13		

Анализы выполнены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН Т. Д. Косаревой и С. Т. Неве-
ровым.

гидроксидных фаз железа в дублетную структуру спектров. Продолжи-
тельность накопления спектров составляла от 20 до 160 ч.

Фазовый состав глин

В ИК-спектрах всех проб присутствуют полосы поглощения примеси кристаллического кварца. Эти полосы были удалены при численной обработке спектральных массивов путем вычитания ИК-поглощения чистых зерен кварца, отобранных из глин. Показателем качества удаления кварцевых полос поглощения являлось их отсутствие в результирующих спектрах дублетной "кварцевой" структуры 778 и 799 см⁻¹. Спектры, снятые на таблетках КВг, были скорректированы также на поглощение наполнителя, особенно сильного за счет адсорбированных паров воды в области 3200 см⁻¹. После такой обработки в спектрах ИК-поглощения всех образцов глин остались интенсивные полосы поглощения в областях 1000-1200 и 400-800 см⁻¹, относящиеся к колебаниям Si-O-Si кремнекислородной подрешетки силикатов (рис. 2). В области валентных и деформационных колебаний гидроксила был зафиксирован ряд полос и пиков, относящихся к колебаниям кристаллизационной H₂O и OH-групп в составе

частицек глины. В ИК-спектрах образцов глины из точки опробования Жешарт (обр. 1766 и 1769) присутствуют также полосы поглощения железистого карбоната – сидерита, обусловленные колебаниями CO_3 -групп: широкая интенсивная 1435 и малоинтенсивные узкие – 864, 737 см^{-1} .

По типам спектров ИК-поглощения образцы глины из юрских отложений (обр. 1776, 1792) могут быть отнесены к каолиниту. В их ИК-спектрах присутствует полный, хорошо разрешенный набор всех полос колебаний Si-O-Si и Al-O-Si решетки минерала: 1100, 1038, 1014, 913, 752, 693, 539, 472 и 434 см^{-1} , а также четкие полосы поглощения валентных колебаний OH-групп (рис. 2). В составе последних выделяются две узкие интенсивные линии 3630, 3700 см^{-1} и дополнительные перекрывающиеся полосы 3600, 3650, 3680 см^{-1} (рис. 3, табл. 3). Сопоставление спектрального состава OH-колебаний каолинита с литературными данными показывает, что каолинит изучаемых нами глины относится к разупорядоченным разновидностям.

Следы полос ИК-поглощения каолинита присутствуют также в спектрах всех других образцов глины. Так, в спектрах ИК-поглощения плотиковой

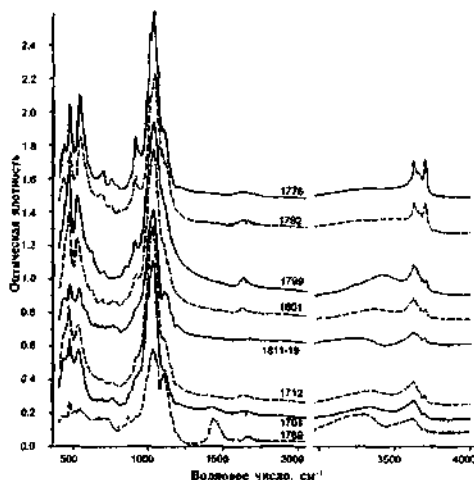


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения некоторых образцов глины. Полосы кварца устранены при компьютерной обработке спектральных массивов. Таблетки с KBr.

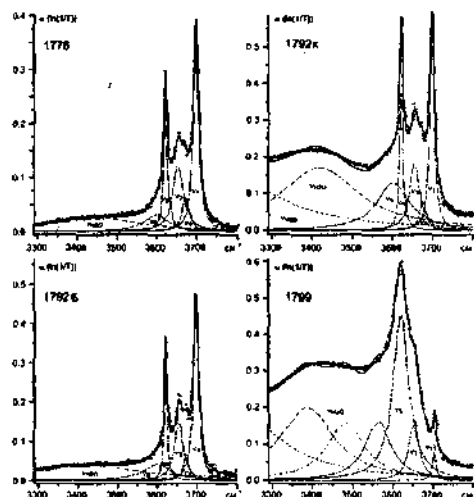


Рис. 3. Состав спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп: тонкие линии – экспериментальные значения; толстые линии – компоненты лоренцевой формы, толстые линии – сумма компонент. Суспензии в масле.

Таблица 3

Спектральные компоненты ИК-поглощения (ν) каолинистых глин
в области валентных колебаний гидроксила

Образец	Характеристики	ν_1	ν_4	ν_2	ν_3	ν_5	ν_6
1776	Положение, см^{-1}	3699	3672		3654	3622	3598
	Полуширина, см^{-1}	16.1	22.6	-	32.5	11.9	70.2
	Площадь, % ОН	36	8.8		24.5	17.0	13.6
17926	Положение, см^{-1}	3698	3673		3655	3622	3601
	Полуширина, см^{-1}	15.7	16.6	-	26.3	8.7	84
	Площадь, % ОН	38.7	6.2		21.6	14.5	19.1
1792к	Положение, см^{-1}	3699	3675		3655	3622	3601
	Полуширина, см^{-1}	14.3	19.8	-	30	10.0	98.5
	Площадь, % ОН	23.4	5.1		17.9	12.3	41.2
Литературные данные							
Упорядоченный каолинит [6]	Положение, см^{-1}	3693	3681	3667	3651	3619	
	Полуширина, см^{-1}	19.2	15.9	11.8	18.4	9.1	
	Площадь, % ОН	28	9.3	8.6	31.9	21.1	
Разупорядоченный каолинит [6]	Положение, см^{-1}	3693	3684	3669	3650	3619	3600
	Полуширина, см^{-1}	20	15.6	19	21.7	12.9	19
	Площадь, % ОН	33.0	3.7	11.2	12.6	28.4	9.6

глины (J_{2ss} - T_1 , обр. 1799) и глины прикровельной части плотика (T_1 , обр. 1801) из точки отбора Бездубово компоненты каолинита низкоинтенсивные, некоторые из них вообще не проявляются ($434, 752, 1014 \text{ см}^{-1}$), но присутствует набор интенсивных полос ($1100, 1033, 842, 622, 523, 467 \text{ см}^{-1}$), соответствующий смектитовому минералу (монтмориллониту). В области валентных колебаний гидроксила фиксируются широкие полосы воды, интенсивный уширенный компонент ОН (3620 см^{-1}) и слабая линия (3704 см^{-1}), соответствующая, по-видимому, каолиниту (рис. 3). В спектрах ИК-поглощения глин из триасовых отложений других точек опробования наблюдаются еще более слабые следы каолинита. Варьирующие по положению и форме смектитовые пики дополняются относительно узкими полосами колебаний решетки слюдopodobных минеральных фаз – иллита, хлорита (рис. 2).

Данные рентгеновской дифракции в целом согласуются с заключением о фазовом составе глин по ИК-спектрам (рис. 4). По реакции малоуглового рефлекса около $14 \text{ \AA}$ на насыщение глицерином установлен существенно смектитовый состав глин обр. 1799, 1801. В образце глины 1776 из юрских песчаных отложений наиболее интенсивные малоугловые рефлексы связаны с каолинитом, подчиненное значение имеют рефлексы смектита и иллита. Глина обр. 1792 из базальных золотоносных псефитов (J_{2ss}) на контакте с триасовыми отложениями характеризуется существенным вкладом смектита. Плотиковая глина обр. 1799 из зоны триас-

юрского контакта выполнена смектитом. В примыкающем к ней прикровельном слое глины (обр. 1801) к смектиту добавляются слюдистые минералы, хлорит. В дифрактограммах остальных образцов глин из триасовых отложений наряду со смектитом фиксируются интенсивные рефлексы слюд – иллита, хлорита. На дифрактограммах всех образцов наблюдаются также узкие рефлексы кварца (рис. 4). Во всех образцах, кроме 1776/24, 17926, 1799, 1801, наблюдается повышенный фон, что может свидетельствовать о присутствии железосодержащей фазы, возможно Al-Fe диоктаэдрического смектита. Диффузные рефлексы $d/\lambda = 9.14 - 9.40 \text{ \AA}$ и $6.40 - 6.50 \text{ \AA}$, наблюдаемые в дифрактограммах почти всех образцов, можно отнести к разупорядоченной тальк-пирофиллитовой фазе. В дифрактограммах глин Жешарта выявлен также сидерит, у ряда образцов зафиксированы рефлексы полевого шпата. Таким образом, во всех образцах глин присутствует кварц, в некоторых – полевые шпаты. Основными глинистыми фазами в большей части проб из триасовых отложений, видимо, являются слюды с подчиненным значением каолинита и смектита.

В образцах глин из разреза Бездубово доминируют смектит и каолинит, причем в глинах из юрских песчаных толщ превалирует каолинит и отмечаются следы иллита. Для выявления железосодержащих фаз было проведено исследование этих глин методом электронной микроскопии.

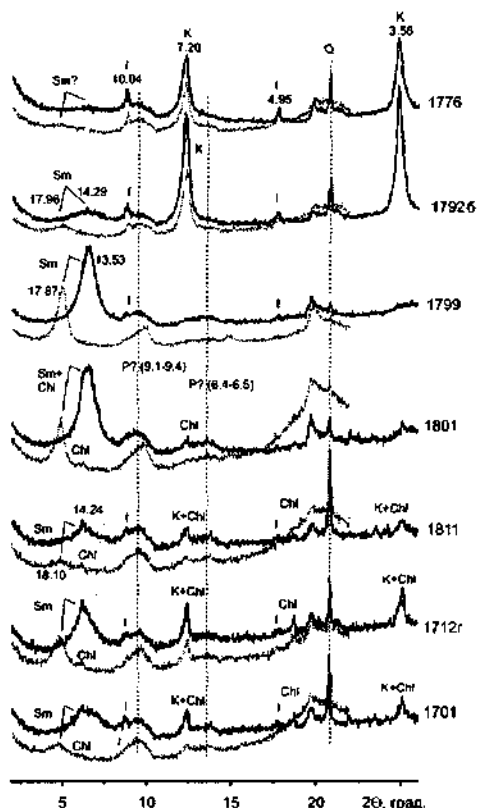


Рис. 4. Дифрактограммы некоторых образцов глин до (толстые линии) и после насыщения глицерином (светлые тонкие линии). Указаны рефлексы идентифицированных фаз кварца (Q), каолинита (K), смектита (Sm), иллита (I), хлорита (Chl), возможной тальк-пирофиллитовой фазы (P).

Все определенные методами ИКС и рентгеновской дифракции фазы визуализируются при микроскопических исследованиях. Каолинит в виде отдельных округлых и угловатых пластинок размером до 5 мкм, толщиной менее 0.1 мкм, а также редких расслоенных пакетов составляет значительную часть глин из юрских отложений (обр. 1776, 1792) (рис. 5). По данным микронзондовых определений, состав пакетов соответствует каолиниту с химической формулой $(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Элементное содержание железа в каолините обр. 1776 составляет 0.7–1.1 мас. %, в каолините обр. 1792 оно более чем в 2 раза выше – до 2.8 мас. %.

За исключением обр. 1776 во всех пробах глин Бездубово обнаруживаются минеральные фазы, которые можно отнести к железосодержащим смектитовым образованиям. В глине обр. 1792 присутствуют микронные выделения с низким (K_2O 1.5, MgO 1.3, Al_2O_3 22.8, SiO_2 68.2, CaO 0.2, TiO_2 1.1, Fe_2O_3 4.0 мас.%; рис. 6, а) и высоким (K_2O 0.9, MgO 1.6, Al_2O_3 14.9, SiO_2 68.2, CaO 0.8, TiO_2 2.3, P_2O_5 1.1, Fe_2O_3 17.1 мас.%; рис. 6, б) содержаниями железа. С учетом невозможности определения микронзондом легких элементов Н – Na данные

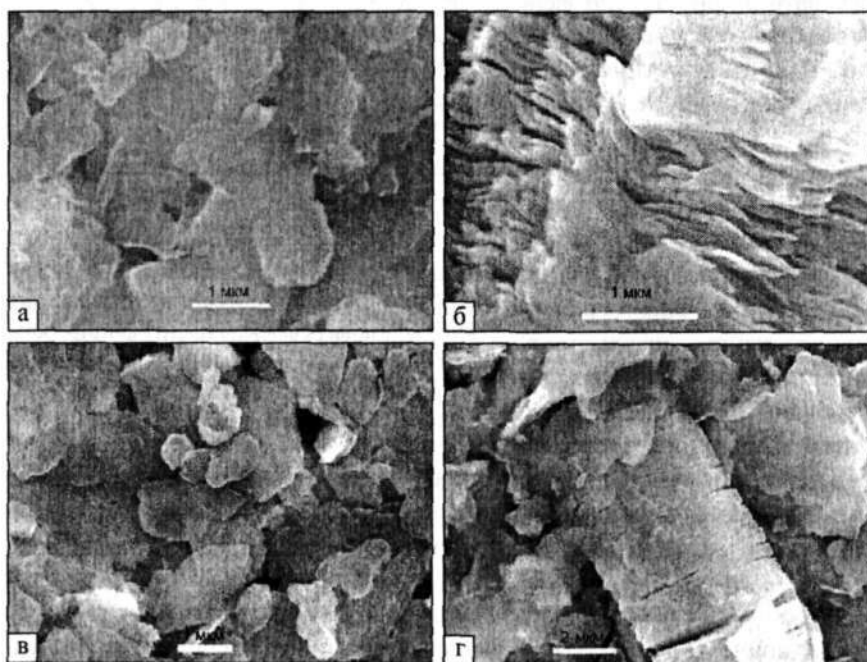


Рис. 5. Кристаллиты каолинита в глинах юрских отложений в районе Бездубово: а, б – обр. 1776; в – 1792б; г – 1792к.

фазы следует признать близкими к химическому составу монтмориллонита — $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Глины обр. 1799 и 1801 под микроскопом представляют собой аморфноподобную смектитовую (монтмориллонитовую) массу со следующими характерными составами, мас. %: обр. 1799 — K_2O 0.5, MgO 6.2, Al_2O_3 22.3, SiO_2 65.6, CaO 1.8, Fe_2O_3 3.6 (рис. 6, в); обр. 1801 — K_2O 0.9, MgO 4.8, Al_2O_3 23.8, SiO_2 63.4, CaO 1.7, Fe_2O_3 5.4 (рис. 6, г). В образцах глин триасовых отложений обнаруживаются слюдистые образования с аналогичным уровнем концентрирования железа (3 — 5 мас. % Fe_2O_3).

Во всех изученных нами образцах глин методом электронной микроскопии и микрозондирования обнаружены разнообразные оксигидроксидные формы железа. К ним относятся кристаллики и редкие сфероиды Fe_2O_3 (рис. 7, а, б) и аморфные пленки, покрывающие глинистые минералы (рис. 7, в, г). К другим постоянно присутствующим в небольшом количестве фазам с высокими, до 35 % Fe_2O_3 , содер-

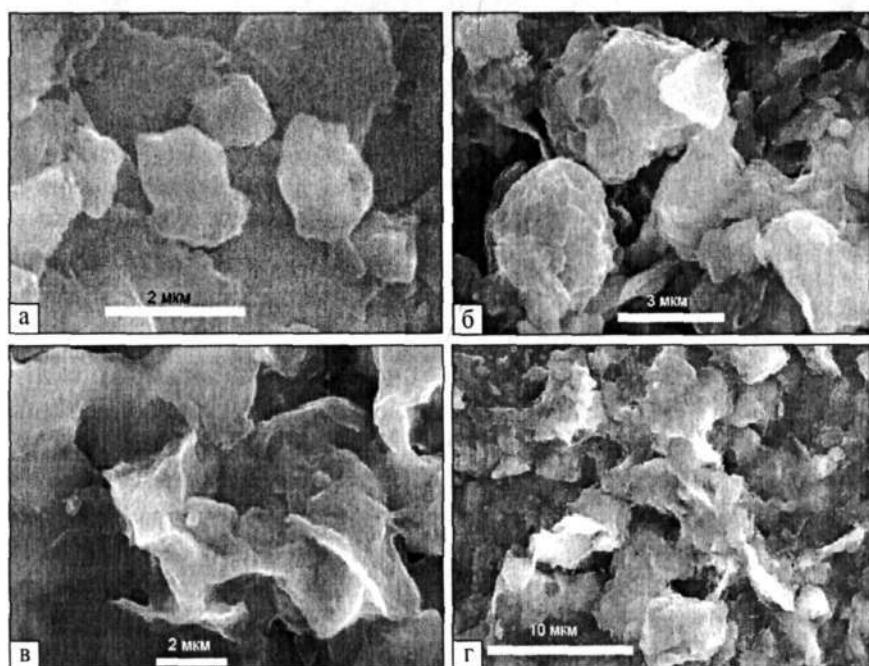


Рис. 6. Смектитовые фазы (светлые кристаллиты) в образцах глин: а — с низким (4 %) содержанием Fe_2O_3 , обр. 1792б; б — с высоким (17 %) содержанием Fe_2O_3 , обр. 1792к; в — аморфноподобное смектитовое вещество в обр. 1799; г — аморфноподобное смектитовое вещество в обр. 1801.

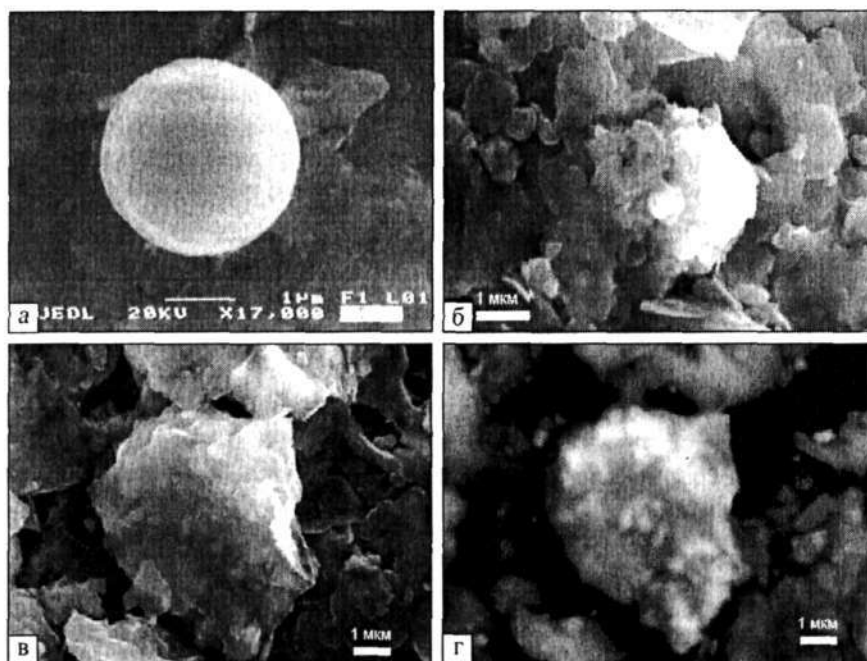


Рис. 7. Оксигидроксидные выделения железа в глинах: а – сфероид Fe_2O_3 , обр. 1776; б – кристаллик Fe_2O_3 , обр. 1792-б; в, г – алюмосиликат с гидроксидами железа на поверхности, обр. 1792-б, изображение во вторичных и упруго отраженных электронах.

жаниями железа относятся оксиды титана (рутил, ильменит), в редких случаях зерна Zn -хромита.

Основную массу вещества во всех образцах глин составляют каолинит, смектит и слюды. Содержания железа в их структуре находятся на уровне первых процентов, которые являются слишком высокими для определений методом ЭПР и низкими, но достаточными для обнаружения мессбауэровским методом. Вторыми по значимости формами железа, которые могут проявиться при изучении глин методами спектроскопии, выступают оксигидроксидные фазы. Не исключено появление сигналов от железистых оксидов титана, главным образом ильменита.

Изучение глин методом ЭПР

В спектрах ЭПР всех образцов глин (рис. 8) обнаружены узкие линии, связанные с радиационными дефектами в структуре глинистых

минералов [3]. В спектрах глин юрских отложений это линии дефектов типа пероксидного радикала Si-O-O^- ($g_z = 2.050$, $g_y = 2.008$, $g_x = 2.0024$ и $g_z = 2.054$, $g_y = 2.011$, $g_x = 2.0002$), в спектрах триасовых глин осложнены следами СТС от ионов Al и соотносятся с дефектам типа $\text{Si-O}^- \text{--Al}$ ($g_z = 2.06, 2.005, 2.004, 2.003$, $g_y = 2.008$, $g_x = 2.003$). Причиной формирования указанных дефектов может быть наличие ионизирующего излучения от минералов с радиоактивными элементами, присутствующими в составе глин. Судя по спектрам ЭПР в разрезе Бездубово интенсивность сигнала радиационных дефектов возрастает от триасовых глин вплоть до глинистых прослоев в песках сысольской свиты (J_{2SS}).

В спектрах образцов глин с точки отбора Жешарт зарегистрирована также секстетная структура в области $g = 2.0$, которая может быть отнесена к ионам Mn^{2+} в составе карбонатных фаз. Ионы железа в сильно ромбически искаженных октаэдрических позициях структуры самых различных кристаллических и аморфных матриц, в данном случае глинистых минералов, дают в спектрах ЭПР относительно узкую полосу с $g = 4.3$. В спектрах ЭПР изученных нами глин линия с $g = 4.3$ уширена, что может быть обусловлено высокой для метода ЭПР концентрацией ионов Fe^{3+} в структуре глинистых минералов, а также разупорядоченным характером их структуры [7]. Слабая структурированность линии заметна только в спектрах существенно каолининовых глин с низким содержанием железа (обр. 1792, 1776).

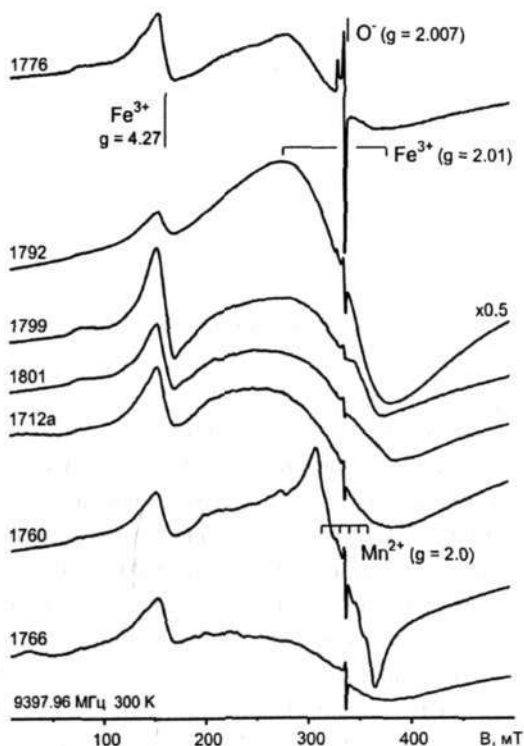


Рис. 8. Спектры ЭПР дисперсных фракций глин Сысольской и Мезенской структур.

Широкая полоса варьирующей формы с $g = 2.0$ связана с дисперсными железосодержащими фазами, присутствующими в составе всех глин. По спектрам ЭПР глин из разреза T_1-J_{2SS} наблюдается скачок вклада дисперсных железосодержащих фаз в глинах золотоносных псефитов (обр. 1792) относительно ионов железа с $g = 4.3$ в структуре глинистых силикатов.

Мессбауэровская спектроскопия глин

Более детально особенности локализации ионов железа в минеральных фазах глин выявляются методом мессбауэровской спектроскопии [9]. При комнатной температуре препаратов данные спектры в основном имеют дублетную структуру, в спектрах некоторых глин присутствуют следы секстетов, указывающих на наличие гематита и иногда магнитной фазы гетита $\alpha\text{-FeOOH}(m)$. Дублетная часть спектра связана с комбинацией ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях слюд, каолинита и смектита, а также суперпарамагнитным состоянием гетита $\alpha\text{-FeOOH}(s)$, размер частиц которого не превышает 15 нм [4]. При понижении температуры регистрации спектра до 85 К суперпарамагнитный гетит магнитно упорядочивается, что приводит к появлению секстета с характерными для гетита изомерными сдвигами (δ), квадрупольным (Δ) и магнитным (H) расщеплениями. Фитинг спектров был проведен по принципам наименьшего числа компонентов при приемлемом значении χ^2 и соответствия вкладов различных типов ионов в спектрах зарегистрированных при комнатной и низкой (85 К) температурах образца.

Содержание железа в глинах юрских отложений (обр. 1776, 17926, 1799) мало (3 – 5%, табл. 2), поэтому, несмотря на длительное время накопления спектров (до 160 часов) и свежий источник гамма-квантов, их мессбауэровские спектры имеют большой шумовой компонент. Получение спектров при 85 К длилось не более 12 часов; некоторые низкотемпературные спектры нуждаются в дальнейшем накоплении.

Мессбауэровские спектры пестроцветных глин из точки отбора Жешарт весьма разнообразны вследствие сильно варьирующего состава главных железосодержащих фаз. Так, в спектрах коричневатых глин (обр. 1759 и 1766), зарегистрированных при комнатной температуре, присутствуют магнитоупорядоченные гематит и гетит, обуславливающие секстетную магнитную структуру (рис. 9). В них также обнаруживается дисперсный гетит в суперпарамагнитном состоянии, магнитная структура которого проявляется после охлаждения образца до температур

ниже точки перехода в магнитоупорядоченное состояние. На долю этих минеральных фаз приходится 60 – 70 % общего содержания железа в данных глинах, из них 30–40% находятся в дисперсной наноразмерной форме (табл. 4). В желтоватых и зеленоватых глинах (обр. 1758, 1760 и 1769) оксигидроксидные формы железа представлены дисперсной суперпарамагнитной фазой гетита (рис. 10, табл. 4). В обр. 1758 и 1760 около 30 % общего содержания железа приходится на эту минеральную фазу. В обр. 1769 ее относительный вклад снижается до 17 % вследствие высокой концентрации (40 % от общего содержания железа) сидерита, проявляющегося в спектре в виде характерного дублета с большим квадрупольным расщеплением, типичным для ионов Fe^{2+} (рис. 11). В меньших количествах сидерит (5 % по железу) выявлен и в обр. 1766. Остальное железо в триасовых глинах Жешарта находится в форме Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре слюды в октаэдрических позициях M1 и M2 типов. Определенные мессбауэровские параметры дублетов и их

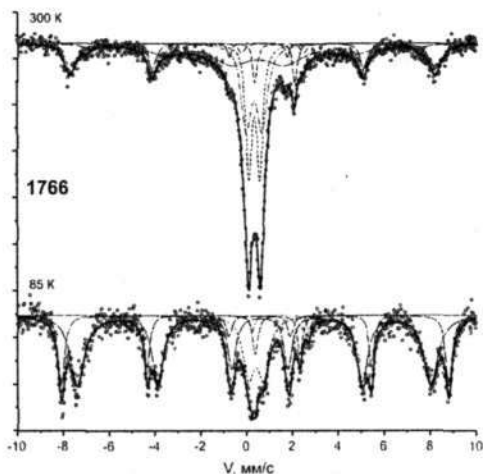


Рис. 9. Мессбауэровские спектры красно-коричневой глины, обр. 1766 (Жешарт, Т₁). Маркеры – экспериментальный спектр; тонкие пунктирные линии – расчетные дублеты и секстеты ионов железа в различных фазах и структурных позициях; толстая сплошная линия – суммарный расчетный спектр.

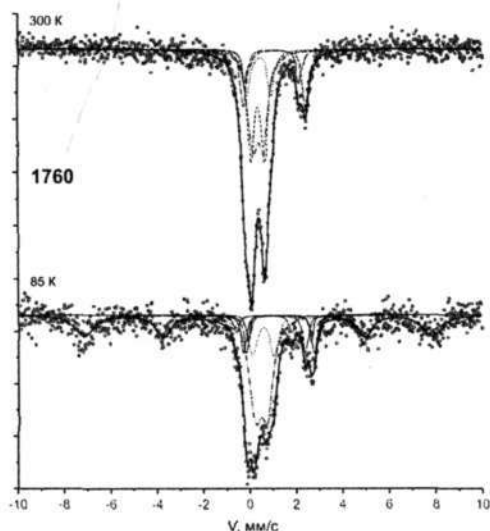


Рис. 10. Мессбауэровские спектры желтовато-зеленой глины с примесью сидерита, обр. 1760 (Жешарт, Т₁).

Таблица 4

Параметры мессбауэровских спектров глин из мезозойских
отложений Сысольской впадины

Пробы глин	T, K	δ , мм/с	Δ , мм/с	H, кЭ	S, %	Γ , мм/с	Локализация Fe	χ^2
1758, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe ⁺⁺ 0.1, 0.15	300	0.352(5) 1.10(2) 0.367(7)	0.52(2) 2.66(4) 0.73(2)	— — —	32.80 9.99 57.21	0.33(1) 0.46(6) 0.58(4)	α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда	0.998
1759 T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.04, 0.11	300	0.34(1) 0.367* 0.367* 0.364(7) 1.11* 0.35(1) 0.7(1)	-0.24(3) -0.275* -0.275* 0.463(8) 2.63* 0.72(3) 0.6(2)	498(1) 466(5) 247* — — — —	17.73 10.91 6.79 26.80 3.75 29.57 4.45	0.39(6) 0.6(2) 0.6(4) 0.31(2) 0.6(2) 0.44* 0.5(4)	Fe ₂ O ₃ , гематит α-FeOOH (m), гетит α-FeOOH (m), гетит? α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда ильменит?	1.08
1760, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.22, 0.35	300	0.38(1) 1.11(2) 0.99(3) 0.377(7) 0.44(1)	0.46(2) 2.68(3) 2.34(5) 0.60(2) 1.04(3)	— — — — —	33.08 15.31 8.04 31.20 12.37	0.51(7) 0.34(4) 0.29(5) 0.37(6) 0.34(5)	α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда	1.11
	85 K	0.45(2) 1.25(1) 1.26(2) 1.12(2) 0.47(1) 0.57(2)	-0.28(4) 3.06(3) 2.74(6) 2.54(5) 0.52(2) 0.92(6)	468(2) — — — — —	29.31 7.68 3.94 7.99 38.93 12.15	1.0(1) 0.28(4) 0.20(7) 0.29(7) 0.62(4) 0.43(7)	α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда	1.06
1766, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.07, 0.20	300	0.374(7) 0.39(4) 0.366(3) 1.12(3) 0.364(6) 1.241(6)	-0.24(1) -0.23(8) -0.48(1) 2.70(7) 0.70(3) 1.74(1)	495.6(7) 448(4) — — — —	17.19 30.32 21.94 1.84 23.49 5.22	0.62(4) 2.0(2) 0.32(1) 0.3(1) 0.54(5) 0.25(2)	Fe ₂ O ₃ , гематит α-FeOOH (m), гетит α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ , сидерит FeCO ₃	1.06
	85	0.475(4) 0.468(5) 1.49(1) 0.43(1) 1.37(1)	-0.195(8) -0.27(1) 2.49(4) 0.64(2) 1.96(2)	524.6(3) 477.0(6) — — —	21.72 54.59 1.94 16.57 5.18	0.34(2) 0.76(3) 0.23(6) 0.59(4) 0.27(3)	Fe ₂ O ₃ , гематит α-FeOOH (m+s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ , сидерит FeCO ₃	1.07
1769, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.58, 0.42	300	0.349(4) 1.125(8) 0.358(9) 1.2233(9)	0.515(8) 2.60(2) 0.85(2) 1.767(3)	— — — —	16.80 18.26 25.08 39.86	0.286(9) 0.42(2) 0.58(3) 0.269(4)	α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ , сидерит FeCO ₃	1.03
	85	0.48(5) 1.23(1) 0.44(2) 1.345(3) 0.74(4)	-0.30(9) 2.89(5) 0.66(3) 2.007(9) 1.84(8)	464(3) — — — —	18.10 16.27 29.11 35.07 1.44	1.0(2) 0.43(6) 0.54(3) 0.29(1) 0.17*	α-FeOOH (s), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ , сидерит FeCO ₃ Fe ³⁺ – сидерит	1.03
1701, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.12, 0.14	300	0.372(14) 0.41(6) 1.134(6) 1.25(2) 0.335(7)	-0.14(3) -0.16(12) 2.684(14) 2.25(2) 0.646(13)	506(1) 472(3) — — —	5.50 5.23 6.12 6.34 76.82	0.41(8) 1.4(5) 0.22(3) 0.32(4) 0.61(1)	Fe ₂ O ₃ , гематит α-FeOOH (m), гетит Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда	1.10
1712a, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.29, 0.29	300	1.136(5) 1.22(4) 0.31(2) 0.38(2)	2.67(2) 2.21(4) 0.62(4) 2.08(3)	— — — —	17.55 11.48 68.41 2.57	0.25(3) 0.36(7) 0.61(2) 0.17(6)	Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ²⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – иллит, слюда Fe ³⁺ – эпидот?	1.05

Окончание табл. 4

Пробы глины	T, K	δ , мм/с	Δ , мм/с	H, кЗ	S, %	Γ , мм/с	Локализация Fe	χ_2
17126, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.25, 0.28	300	0.35(3)	-0.18(7)	500(3)	11.39	0.6(2)	Fe ₂ O ₃ , гематит	1.03
		1.132(4)	2.66(2)	-	19.09	0.25(2)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		1.13(2)	2.28(6)	-	5.85	0.26(9)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.333(6)	0.58(1)	-	63.68	0.65(2)	Fe ³⁺ - иллит, слюда	
	85	0.57(4)	-0.24(7)	522(3)	15.64	0.8(2)	Fe ₂ O ₃ , гематит	1.03
		1.244(8)	2.90(3)	-	22.12	0.31(4)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		1.20(2)	2.60(5)	-	4.54	0.20(9)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.45(1)	0.590(12)	-	57.72	0.55(5)	Fe ³⁺ - иллит, слюда	
1712в, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.28, 0.28	300	1.125(7)	2.67(2)	-	23.69	0.31(3)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	1.02
		1.15(2)	2.22(3)	-	4.48	0.17(7)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.340(8)	0.567(14)	-	71.83	0.63(2)	Fe ³⁺ - иллит, слюда	
1712г, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.15, 0.24	300	0.367(7)	-0.22(1)	502.3(8)	16.51	0.38(4)	Fe ₂ O ₃ , гематит	1.02
		0.40(3)	-0.33(6)	477(4)	8.69	0.62(13)	α-FeOOH (m), гетит	
		0.367*(3)	-0.275*	230(10)	11.09	1.94*	α-FeOOH (m), гетит?	
		1.121(8)	2.643(8)	-	13.90	0.29(1)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		1.14(2)	2.01(3)	-	1.64	0.17*	Fe ²⁺ - полевой шпат?	
		0.354(4)	0.620(6)	-	48.17	0.54(1)	Fe ³⁺ - иллит, слюда	
1811-19, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.1, 0.13	300	0.36(2)	-0.13(5)	502(2)	8.78	0.52(9)	Fe ₂ O ₃ , гематит	1.00
		1.13(1)	2.63(2)	-	9.65	0.37(2)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.368(4)	0.65(1)	-	65.83	0.58(3)	Fe ³⁺ - иллит, слюда	
		0.352(7)	0.44(1)	-	15.75	0.32(2)	Fe ³⁺ - каолинит	
1801, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.09, 0.11	300	0.38(1)	0.42(3)	-	11.71	0.27(2)	Fe ³⁺ - каолинит	1.00
		1.13(2)	2.65(4)	-	9.20	0.34(5)	Fe ²⁺ - смектит	
		0.30(3)	0.56(9)	-	46.35	0.6(2)	Fe ³⁺ - смектит	
		0.40(3)	0.74(8)	-	28.32	0.46(6)	Fe ²⁺ - смектит	
		0.32(2)	2.08(4)	-	4.42	0.3(1)	Fe ³⁺ - эпидот?	
1799, T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.04, 0.05	300	0.373(4)	0.520(8)	-	22.46	0.31(1)	α-FeOOH (s), гетит	1.04
		1.3(1)	2.6(2)	-	3.90	0.8*	Fe ²⁺ - смектит	
		0.344(6)	0.55*	-	71.77	0.66*	Fe ³⁺ - смектит	
		2.15(4)	4.23(7)	-	1.88	0.30(1)	Fe ²⁺ - силикат?	
	85	0.41(8)	-0.2(2)	472(6)	19.28	0.7*	α-FeOOH (s), гетит	0.96
		0.94(4)	1.35(9)	-	3.13	0.17(1)	Fe ³⁺ - иллит	
1792, J ₂₀₁ , T ₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.02, 0.05	300	0.44(1)	0.54(2)	-	77.59	0.59(3)	Fe ³⁺ - каолинит, иллит	1.04
		0.34(2)	0.50(4)	-	41.42	0.45(2)	α-FeOOH (s), гетит	
		1.08(2)	2.63(5)	-	2.58	0.22(7)	Fe ²⁺ - смектит	
		0.40(4)	0.4(1)	-	39.41	0.7(1)	Fe ³⁺ - смектит	
	85	0.33(3)	0.19(3)	-	16.59	0.32(3)	Fe ³⁺ - смектит	0.99
		0.48(2)	-0.18(3)	470(1)	33.93	0.87(9)	α-FeOOH (s), гетит	
		1.27(3)	2.81(5)	-	1.87	0.17(7)	Fe ²⁺ - иллит	
		0.454(6)	0.53(4)	-	40.07	0.49(5)	Fe ³⁺ - каолинит, иллит	
1776/246, J ₂₀₁ Fe ²⁺ /ΣFe 0.04, 0.14	300	0.42(2)	1.50(4)	-	2.60	0.17(8)	Fe ³⁺ - силикат	0.99
		0.459(4)	0.19(1)	-	21.54	0.26(2)	Fe ³⁺ - смектит	
		1.20(7)	2.4(1)	-	12.83	0.6(1)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.36(1)	0.50(2)	-	81.56	0.69(3)	Fe ²⁺ - каолинит	
	85	1.45(2)	3.65(4)	-	2.85	0.17(7)	Fe ²⁺ - силикат	0.93
		0.85(2)	1.33(5)	-	2.76	0.18(8)	Fe ³⁺ - ильменит?	
		1.26(4)	2.88(7)	-	4.42	0.2(1)	Fe ²⁺ - иллит, слюда	
		0.44(1)	0.55(2)	-	90.65	0.58(4)	Fe ³⁺ - каолинит	
		1.05(3)	1.50(7)	-	4.94	0.2(1)	Fe ³⁺ - ильменит?	

* Параметр фиксирован при фитинге.

**Доля Fe²⁺ по всей пробе и в глинистых минералах, соответственно через знак "запятая".

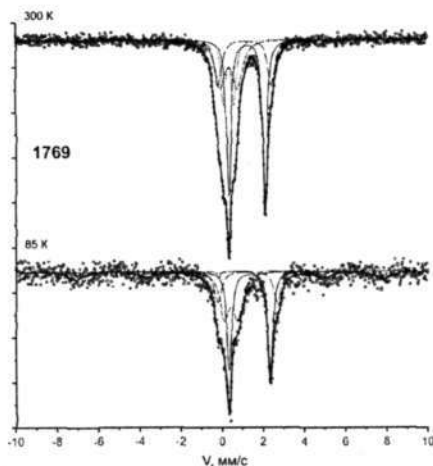


Рис. 11. Мессбауэровские спектры зеленовато-серой глины с высоким содержанием сидерита, обр. 1769 (Жешарт, T_1). Основной вклад в дублет с большим квадрупольным расщеплением (Fe^{2+}) дает сидерит.

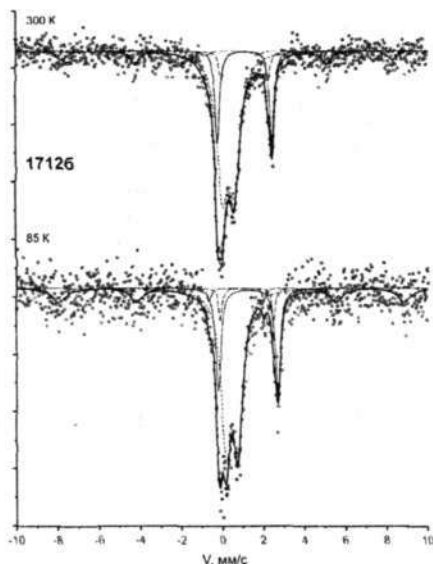


Рис. 12. Мессбауэровские спектры коричневой глины, обр. 17126 (Ныдыб, T_1).

соотношения близки к параметрам мусковита [14]. От 10 до 20 % железа в слюдах глины Жешарта имеет двухвалентную форму, а в обр. 1769 с высоким содержанием сидерита достигает 40%.

Триасовые в основном красно-цветные глины из точек отбора Ваймос и Ныдыб по данным мессбауэровской спектроскопии однотипны (рис. 12, табл. 4). В них не выявляются дисперсные суперпарамагнитные состояния оксигидроксидов железа; понижение температуры регистрации не приводит к изменению спектрального состава дублетной части. Красно-коричневые глины (обр. 1701, 17126, 1712г) отличаются от глины голубоватых и зеленоватых цветов (1712а, 1712в) только наличием гематита и кристаллического гетита, обуславливающих появление магнитной секстетной структуры в мессбауэровских спектрах как при 300, так и при 85 К. В красно-коричневых разностях триасовых глины от 10 до 40 % железа находится в форме гематита и гетита. Остальное железо находится в структуре слюдястых минералов. С ним связан типичный для слюд мессбауэровский спектр с суперпозицией дублетов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Мессбауэровские параметры дублетов и их соотношения аналогичны параметрам, зарегистрированным в спектрах образцов глины Жешарта. В красно-коричневых разностях глины доля двухвалентного

железа в слюде составляет от 14 до 30 %, в зеленоватых и голубоватых – около 30 %, т. е. железо распределено по валентным состояниям в глинах Ваймоса и Ныдыб примерно в тех же пропорциях, что и в слюдах из триасовых глин Жешарта.

В мессбауэровском спектре глины из пункта отбора у д. Ракинская (обр. 1811/19) дублеты, которые могут быть отнесены к слюдистым минералам, уширены и имеют типичные для иллита значения: $\text{Fe}^{2+} - \delta = 1.13$, $\Delta = 2.63$ мм/с; $\text{Fe}^{3+} - \delta = 0.37$, $\Delta = 0.65$ мм/с (рис. 13, табл. 4). В спектре этого образца зафиксированы также гематит (8.78 %), а также ионы Fe^{3+} (15.75 %) в составе каолинита. Доля Fe^{2+} в общем содержании железа в слюдистых минералах (75.48 % площади спектрального контура) составляет около 13 %.

Серия спектров образцов глин из разреза Бездубово ($T_1 - J_{2ss}$) характеризуется локализацией ионов железа в смектитах и каолините, а также возрастанием содержания аморфной фазы $\alpha\text{-FeOOH(s)}$ в зоне контакта. В спектре образца глины из нижнетриасовой прикровельной части (обр. 1801) преобладает смектит, с которым могут быть связаны дублеты Fe^{2+} и Fe^{3+} с параметрами $\delta = 1.13$ и 0.37 , $\Delta = 2.65$ и 0.74 мм/с, соответственно (рис. 14, табл. 4). На смектит приходится 37.5 % от общего содержания железа в образце, при этом доля Fe^{2+} составляет 24.5 %. С присутствующим

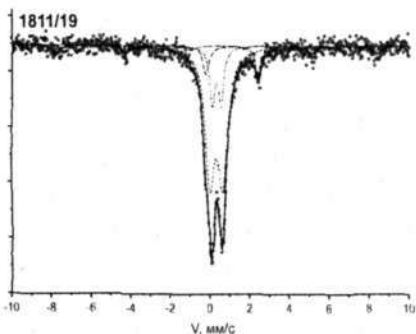


Рис. 13. Мессбауэровский спектр (300 К) коричневой глины, обр. 1811/19 (д. Ракинская, T_1).

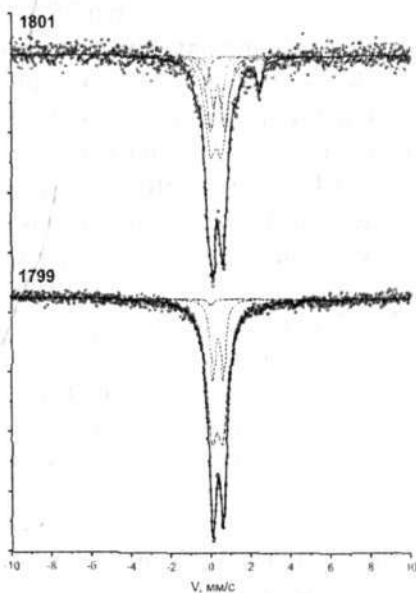


Рис. 14. Мессбауэровские спектры (300 К) образцов желтовато-серой глины из прикровельной части (обр. 1801, T_1) и бледно желтой глины из кровельной части, плотика (обр. 1799, J_{2ss} - T_1 , разрез Бездубово).

в образце каолинитом соотнесен дублет Fe^{3+} ($\delta = 0.38$, $\Delta = 0.42$ мм/с, 11.71 %). Более 45 % железа в этом образце связано с аморфной суперпарамагнитной фазой гетита $\alpha\text{-FeOOH(s)}$ с параметрами $\delta = 0.30$, $\Delta = 0.56$ мм/с.

В спектре плотиковой существенно смектитовой глины (обр. 1799) преобладает (71.77 %) дублет Fe^{3+} ($\delta = 0.344$, $\Delta = 0.55$ мм/с.), а дублет Fe^{2+} (3.9 %) очень слабый: $\delta = 1.3$, $\Delta = 2.6$ мм/с (рис. 14, табл. 4). В спектре, полученном при 85 К, присутствует секстет аморфного гетита, при комнатной температуре ему соответствует дублет (22.46 %) суперпарамагнитной фазы $\alpha\text{-FeOOH(s)}$ с параметрами $\delta = 0.373$, $\Delta = 0.52$ мм/с. В нем присутствует малоинтенсивный дублет с большим квадрупольным расщеплением (4.23 мм/с), связанный, вероятно, с попаданием в пробу зерна граната (альмандин?).

Отличительной чертой глин из золотоносных псефитов (обр. 1792) является “нонтронитовый” тип спектров (рис. 15, табл. 4). При комнатной и особенно четко при 85 К в них выделяется дублет (16.59 %) с малым квадрупольным расщеплением ($\delta = 0.33$, $\Delta = 0.19$ мм/с, при 300 К и $\delta = 0.46$, $\Delta = 0.19$ мм/с при 85 К), обусловленный наличием ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях Fe-Al смектитового минерала [15]. В составе спектра выделены также уширенные дублеты ионов Fe^{3+} (39.41 %) и Fe^{2+} (2.58 %), связанные с присутствием в составе пробы других глинистых минералов – каолинита и иллита. Доля ионов Fe^{2+} в составе глинистых минералов всего около 4 %. Более 40 % от общего содержания железа в данном образце приходится на аморфный гетит $\alpha\text{-FeOOH(s)}$.

В спектре глины юрского возраста (обр. 1776/24) оксидные и гидроксидные фазы железа не проявились (рис. 16). Основная часть железа (81.56 %) находится в трехвалентном состоянии в

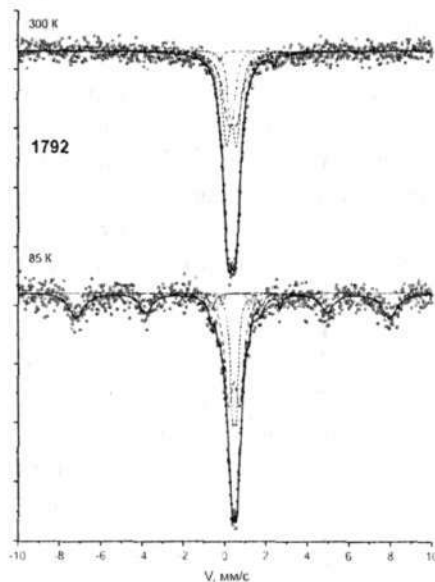


Рис. 15. Мессбауэровские спектры желтой глины на плотике, обр. 1792 (базальные золотоносные псефиты, разрез Бездубово, J_2ss).

структуре иллита и каолинита ($\delta = 0.36$, $\Delta = 0.50$ мм/с), доля ионов Fe^{2+} в их структуре не превышает 13 % ($\delta^{\text{Fe}} = 1.20$, $\Delta = 2.4$ мм/с). В спектре образца присутствуют дополнительные малоинтенсивные дублеты, обязанные примесям ильменита и неидентифицированного силиката с Fe^{2+} .

Отметим, что результаты определения долей двухвалентного железа ($\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$) вне зависимости от его фазовой принадлежности, выполненные методом мессбауэровской спектроскопии (табл. 4), в общем хорошо согласуются с данными химического анализа (табл. 2).

Выводы

Таким образом, вверх по разрезу мезозойских отложений в Сысольской и Мезенской впадинах и в особенности в зоне контакта триасюрских отложений, в дисперсном глинистом материале происходит изменение локализации ионов железа от слюд к смектитовым минералам и каолиниту с одновременным повышением степени окисленности железа и содержания в глинах аморфного гетита $\alpha\text{-FeOOH(s)}$. Глины зон по обеим сторонам от контакта $T_1\text{-}J_2\text{ss}$ и в самой зоне контакта выделяются высокой долей ионов железа в смектитовых структурах, преобладающих на этих участках разреза.

Результаты спектроскопических исследований показали, что изменения состава глинистых минералов, кристаллохимической специфики ионов железа явно обусловлены литолого-стратиграфическими особенностями изученных Сысольской и Мезенской структур. Выявленные тенденции в общем согласуются с представлениями о длительном перерыве осадконакопления в поздне триасовое время на изученной территории и о смене аридной обстановки на гумидную в конце раннего триаса, которая в дальнейшем сопровождалась подтоплением и морской трансгрессией в среднеюрское время.

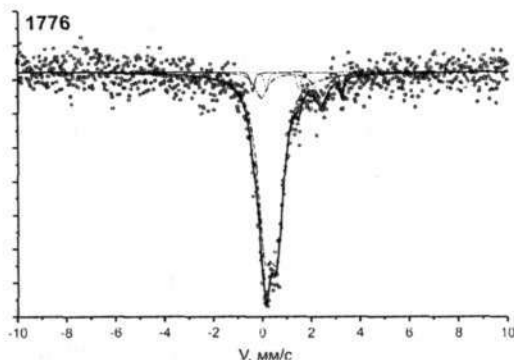


Рис. 16. Мессбауэровский спектр (300 K) серой глины (обр. 1776) из прослойка в песках сысольской свиты (разрез Бездубово).

Осветленные зеленоватые и голубые участки глин триаса в массе красно-коричневых глин отличаются пониженным содержанием оксидно-гидроксидных форм железа, объясненным, по-видимому, локальному развитию инфильтрационных процессов с гидратацией и выносом оксидов железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-5191.2006.5 в рамках проекта Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН "Экспериментальные исследования эндогенных процессов" согласно инициативному проекту "Индикаторные свойства композиций структурных дефектов минералов в процессах петрогенеза, метаморфизма и тектономагматической активизации".

Авторы выражают благодарность за электронно-микроскопические и химические определения сотрудникам Института геологии В. Н. Филиппову, Т. Д. Косаревой и С. Т. Неверову.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быков А. В., Николаев В. И. Мессбауэровская спектроскопия в геологии // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 1994. Т. 58. №4. С. 50–58.
2. Хлыбов В. В., Бушенев В. Н., Митяков С. Н. Сысольская свита средней юры: распространение, минералогические особенности // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XIV Геологического съезда Республики Коми. Т. IV. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 66–67.
3. Bensimon Y., Der ide B., Dijoux F., Martineau M. Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. V. 61. P. 1623–1632.
4. Cook D. C. Application of Mossbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion // Hyperfine Interactions, 2004. V. 153. P. 61–82.
5. Drodts M., Trautwein A. X., Konig I., Suess E. Mossbauer spectroscopic studies of the iron forms in deep-sea sediments // Phys. Chem. Minerals, 1997. V. 24. P. 281–293.
6. Frost R. L., Kristof J., Paroz G. N., Klopogge J. T. Intercalation of kaolinite with acetamide // Phys. Chem. Minerals, 1999. V. 29. P. 257–263.
7. Galas G. Electron Paramagnetic Resonance // Reviews in Mineralogy, 1988. V. 18. P. 513–571.
8. Gaite J. M., Muller F., Jemai S. Measurements of iron concentration in kaolinites considering disorder broadening of EPR lines // Phys. Chem. Minerals, 2003. V. 30. P. 366–372.

9. Murad E. Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // *Hyperfine Interactions*, 1998. V. 117. P. 39–70.

10. Murayed Y., Kuzmann E., Vertes A. Mossbauer and X-ray investigation of clay minerals originated from Libya // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000. V. 246, No. 2. P. 379–384.

11. Pinnavaia T. J. Application of ESR spectroscopy to inorganic-clay system // *Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research*. D. Reidel Publishing Company, 1980. P. 391–421.

12. Ram S., Patel K. R., Sharma S. K., Tripathi R. P. Distribution of Fe^{2+} in clay minerals in subsurface sediments of the Jaisalmer basin (India) using Mossbauer spectroscopy // *Fuel*, 1997. V. 76, No 14-15. P. 1369–1375.

13. Rancourt D. G. Mossbauer spectroscopy in clay science // *Hyperfine Interactions*, 1998. V. 117 P. 3–38.

14. Shabani A. A. T., Rancourt D. G., Lalonde A. E. Determination of cis and trans Fe^{2+} populations in 2M_1 muscovite by Mossbauer spectroscopy // *Hyperfine Interactions*, 1998. V. 117. P. 117–129.

15. Sherman D. M., Vergo N. Optical (diffuse reflectance) and Mossbauer spectroscopic study of nontronite and related Fe-bearing smectites // *American Mineralogist*, 1988. V. 73. P. 1346–1354.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КВАРЦА ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РАЙОНОВ

Е. Н. Котова

Кварц, как наиболее широко распространенный минерал земной коры, входит в состав магматических, осадочных, метаморфических пород, пегматитов, гидротермальных жил и других образований. Минеральное кварцевое сырье имеет важное стратегическое значение, поскольку получаемые на его основе стекло, природные и синтетические монокристаллы широко используются в оптике, электронике и других высокотехнологичных областях промышленности. Крупные ныне действующие месторождения высококачественного кварца известны в России, США, Бразилии, Мадагаскаре, Китае и некоторых других странах [3, 10, 19 и др.]. В основном это гидротермальные и пегматитовые месторождения, имеются также сведения о наличии высококачественного кварца в корах выветривания, кварцитах, гранитах [1]. Растущий уровень потребления высококачественного кварца в последние годы вызвал дефицит особо чистого кварцевого сырья [12, 18]. С целью формирования российской сырьевой базы кварцевого сырья, отвечающего мировым стандартам, ФГУПом «Центркварц» с участием ряда научных организаций в настоящее время ведутся ревизионные исследования на разведанных месторождениях Урала, Восточной Сибири, включающие более глубокое изучение кварца, выявление его наиболее чистых разновидностей, совершенствование технологий обогащения сырья.

К важнейшим показателям высокого качества кварцевого сырья относится содержание в нем элементов-примесей: алюминия, кальция, натрия, калия, лития, магния, железа, марганца и др. Данные примеси находятся в кварце в виде минеральных, газово-жидких включений, а также локализованы в его кристаллической структуре. Информация о структурных элементах-примесях в сырье особенно важна для оценки его качества. Связано это с тем, что содержание структурных примесей, как правило не поддающихся удалению при обогащении, дает

представление о предельном уровне обогатимости сырья. Для изучения структурных примесей в кварце эффективно используются методы спектроскопии, в том числе оптической, инфракрасной, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [2, 5, 7–9, 14, 17 и др.]. К сожалению, остается проблематичной оценка абсолютных содержаний структурных примесей, что затрудняет возможность использования данных, полученных в разных лабораториях. Нами по единой методике проведено радиоспектроскопическое изучение кварца ряда известных промышленных месторождений, что позволило получить дополнительные данные для оценки качества кварцевого сырья и выявления его структурно наиболее чистых разновидностей.

Были изучены коллекции проб кварца промышленных типов с месторождений Урала, Карелии, Кольского полуострова, Восточной Сибири. В качестве сравнения были также исследованы пробы кварца некоторых зарубежных месторождений, в частности с месторождения Спрус Пайн в штате Северная Каролина (США), сортовой жильный кварц которого (Iota-Std, Iota-4, 6, 8) является эталоном высокого качества на мировом рынке [6 и др.].

Исследования проводились методом ЭПР в порошковых препаратах кварца на серийном радиоспектрометре SE/X-2547. Содержание примесных парамагнитных центров (алюминиевых и германиевых) оценивалось по стандартной методике [13]. Предварительная подготовка проб включала дробление и отбор мономинеральных кварцевых фракций, промывку крупки в соляной кислоте. Для активации примесных дефектов и перевода их в парамагнитное состояние применялась процедура радиационно-термического воздействия, включающая высокотемпературный отжиг проб с последующим гамма-облучением. Выявление примесей алюминия в структуре кварца производилось следующим образом. Сначала измерялось содержание $[AlO_4]^{0-}$ -центров в исходных пробах кварца, характеризующее величину современной природной радиации. Затем кварц отжигался в течение часа при температуре 500 °С и подвергался γ -облучению дозой 30 Мрад. Эта процедура приводит к интенсивному захвату дефектами свободных электронов, или дырок, и обеспечивает переход регулярных алюмощелочных комплексов в парамагнитные $[AlO_4]^{0-}$ -центры. Кроме того, проводился высокотемпературный отжиг проб (1000 °С) в течение часа, с дальнейшим γ -облучением дозой 30 Мрад. Активация германиевых парамагнитных центров осуществлялась отжигом проб при 500 °С с последующим низкодозовым (0.5 Мрад) γ -облучением.

Основными примесными парамагнитными центрами в природном кварце являются $[AlO_4]^0$ - и Ge/Li-центры. Методом ЭПР эти центры установлены нами в пробах кварца всех изученных месторождений. Наряду с ними в незначительном количестве присутствуют и другие примесные центры, в частности титановые.

В табл. 1–3 приведены результаты определения содержаний алюминиевых и германиевых центров в промышленных типах кварца

Таблица 1

Содержание парамагнитных центров
в кварце месторождений Южного и Приполярного Урала

Проба	Месторождение, район	Характеристика кварца	[AlO ₄] ⁰ -центры, усл. ед.			Ge/Li, усл. ед.
			C ₁	C ₂	C ₃	
Южный Урал						
Тп-94	Пугачевское	Кварц жильный крупнозернистый слабопрозрачный молочно-белый	Сл	12	25	0.02
Нг-43/3	Мологроицкое		Сл	10	12	0.02
К-32	Карагановское, ж. 17		4	14	18	0.02
Кш-13	Кыштымское, ж. 170		13	65	68	0.11
Кш-1	Кыштымское, ж. 175		6	17	30	0.10
Тп-175		Сл	22	43	0.11	
Б-1	Беркутинское	Кварц жильный гранулированный	Сл	19	39	0.15
Кз-414/5	Кузнецовское		0	22	38	0.10
Лр-6/1	Ларинское, ж. 235		8	47	72	0.59
Вз-35/1	Вязовское		0	41	84	0.21
Аг-1	Агардашское		0	52	85	0.35
Ар-1/01	Аргазинское		0	44	68	0.44
Приполярный Урал						
ж56/86	Желанное	Кварц жильный крупнозернистый слабопрозрачный молочно-белый	Сл	30	49	0.21
ж115/86			Сл	17	33	0.22
2215			Н.о.	31	43	0.28
3043-1			3	28	57	0.15
1904			0	30	63	0.19
2062	Николай-Шор	Кварц жильный крупнозернистый слабопрозрачный молочно-белый	0	36	38	0.13
2064			0	19	29	0.15
2065			0	18	22	0.19
120304П	Додо		0	29	52	0.16
КПО-П7			0	49	106	0.18
F-031			0	34	84	0.22
F-007			0	64	70	0.14
3102	Иппирская площадь	Кварц жильный крупнозернистый ступовидный, высокопрозрачный	Н.о.	63	74	0.31
3102-1			31	56	76	0.25
3102-2			34	53	62	0.39
3050			28	66	71	0.29
3054			2	47	55	0.28
27/86	Верхнекожвинский район	Кварц жильный гранулированный	Сл	17	24	0.02
40/86			4	11	15	0.05
67/86			Сл	20	35	0.09
3105		Н.о.	18	33	0.06	
3047		Сл	16	51	0.01	
11/86а		Кварц жильный перенный мелкозернистый	12	16	45	0.04
17/86	Сл		18	44	0.02	
33/86	8		14	39	0.02	
3077-2	Б. Катамбико	Маршаллит	8	12	27	0.003

Таблица 2

**Содержание парамагнитных центров в кварце месторождений
Кольского полуострова, Карелии и Восточной Сибири**

Проба	Месторождение, район	Характеристика кварца	[AlO], %-центры, усл. ед.			Fe ³⁺ , усл. ед.
			C ₁	C ₂	C ₃	
Кольский полуостров						
Кв-1636	Кейвское	Кварц жемчужный слабогрануловидный	0	62	109	0.17
Карелия						
Ян-10	Янис-ярви	Кварц жемчужный крупнозернистый	15	55	113	0.05
Ф-32/98	Фельксаро-Лавири	мелкозернистый слабогрануловидный	3	38	90	0
РХБ-97А	Рухло-оки	Кварц жемчужный грануловидный	0	109	264	0.11
РХ-103	Рухло-оки	Кварц жемчужный	4	88	151	0.08
ХВ-129	Хивсар	перекристалловидный	0	90	151	0.37
ШУ-6/98	Тягбарост		5	65	82	0.03
Ш-2/98	Степаново озеро	Перекристалловидный кварцит	0	67	134	0.03
ПР-50	Пярнаве	Ядерный кварц редкометаллических пегматитов	6	104	164	0.11
Восточная Сибирь						
Ч-1	Чулбан, С. м. Прибайкалье	Кварц жемчужный крупнозернистый	0	24	107	0.11
2340-п-11	Прокорное, Патомское нагорье	частично грануловидный	0	77	122	0.31
Ож-1	Охотское, В. Саян	Мелкозернистый кварцит	0	17	43	н.о.
БС-1	Бурал-Сардал, В. Саян	Кварц прозрачный из суперкварцитов	0	16	49	0.02
БС-2			0	11	32	0
НН(НСУ)-1	Андамский прит	Кварц из белых гранитов	7	13	25	0
НН			0	9	10	0
МрQ-1	Юго-Западное	Кварц из мраморов асфиболовой фации	Сд	231	285	0
Бур-13а	Прибайкалье	Кварц из метаморфических кварцитов асфиболовой фации	48	175	297	0.07

Таблица 3

**Содержание парамагнитных центров
в кварце некоторых зарубежных месторождений**

Проба	Месторождение, район	Характеристика кварца	[AlO], *-центры, усл. ед.			Fe ³⁺ , усл. ед.
			C ₁	C ₂	C ₃	
Isot-STD	Спринг-Пейк, США	Кварц из пегматитов (обогащенный флюидом)	23	42	75	0.15
Isot-4			27	39	68	0.07
Кит-1	Китай	Кварц жемчужный	0	58	171	0.19
Бро-1	Монго-Жераль, Бразилия	крупнозернистый	0	51	75	0.23
Амб-1	Амбунга, Малайзия	Кварц редкометаллический	0	119	169	0.38
Аф-1	Амбунга, Малайзия	пегматитов	0	57	91	0.07
Ак-1	Актау, Казахстан	Кварц жемчужный крупнозернистый слабогрануловидный	0	106	214	0.08

Примечание. Содержание алюминиевых центров: в исходных пробах кварца – C₁; в пробах кварца после отжига при t 500 °С и облучения дозой 30 Мрад – C₂; после отжига при t 1000 °С и облучения дозой 30 Мрад – C₃.

различных месторождений и районов. Во всех случаях преобладают **алюминиевые центры**. В кварце, не подвергнутом искусственному облучению, алюминиевые центры устанавливаются редко и в небольшом количестве, характеризуя величину природной радиации. В кварце,

отожженном при температуре 500 °С и облученном дозой 30 Мрад, содержание алюминиевых центров (C_3), отвечающее алюмощелочным комплексам дефектов, варьируется от 9 до 175 усл. ед. Однако известно, что в парамагнитном состоянии в этом случае находится далеко не весь структурный алюминий. Как показано ранее в ряде работ [15, 16] и подтверждено результатами наших исследований, отжиг проб при температуре 1000 °С приводит к образованию еще большего количества алюминиевых парамагнитных центров, содержание которых (C_3) достигает почти 300 усл. ед. Причины этого обсуждались разными авторами, однако до сих пор остаются не совсем ясными. Вероятнее всего, высокая температура отжига стимулирует образование парамагнитных центров за счет присутствующих в кварце алюмоводородных дефектов [7].

Рассмотрим особенности содержания алюминиевых центров в кварце из различных месторождений. В кварце из хорошо изученных гидротермальных месторождений содержание алюминиевых центров в пробах, отожженных при 500 °С, колеблется от 10 до 109 усл. ед. Относительно высокое содержание этих центров отмечается в кварце практически всех изученных карельских месторождений (Рух-Наволоок, Хизоваара, Янис-ярви, Тербеостров и др.), а также в кварце некоторых других месторождений: Кейвского (Кольский полуостров), Прозрачного (Патомское нагорье), Актас (Казахстан). Видно, что в гранулированном и первично мелкозернистом кварце содержание алюминиевых центров в целом ниже, чем в крупнозернистом. Это хорошо заметно на примере приполярноуральских месторождений. В то же время в гранулированном кварце Карелии содержание алюминиевых центров выше, чем в крупнозернистом, и достигает максимальных значений. Высокое содержание алюминиевых центров обнаружено также в отдельных пробах гранулированного кварца Кыштымского, Ларинского, Агардашского, Аргазинского месторождений Южного Урала, в слабогранулированном кварце Кейвского месторождения. Вероятно, это связано с значительным содержанием алюминия в первичном кварце, подвергшемся грануляции. Повышенное содержание алюминиевых центров характерно для стекловидного высокопрозрачного кварца Игшорской площади (Приполярный Урал), который часто обладает природной темной, дымчатой окраской. Самое низкое содержание алюминиевых центров (10–14 усл. ед.) отмечено в крупнозернистом прозрачном (или слабопрозрачном) кварце южноуральских месторождений: Пугачев-

ского, Новотроицкого, Караяновского, в некоторых пробах крупнозернистого слабoproзрачного кварца приполярноуральских месторождений Желанного, Николайшор (17–19 усл. ед.), в гранулированном и первично мелкозернистом кварце Приполярного Урала.

В кварце пегматитовых месторождений содержание алюминиевых центров заметно выше, чем в кварце гидротермальных месторождений и составляет 39–119 усл. ед. Интересно, что к пегматитовому кварцу относится кварц месторождения Спрус Пайн, на основе которого получают особо чистые кварцевые концентраты.

В кварце из кварцитов содержание алюминиевых центров варьируется в наиболее широких пределах: от 11 до 175 усл. ед. Вероятно, это связано с генетическим различием источников терригенного кварца, степени метаморфизма пород. Особо следует отметить кварциты месторождений Окинского и Бурал-Сардыг (Восточный Саян) и белые граниты Алданского щита (коллекция Е. И. Воробьева). Кварц из кварцитов очень чистый в отношении структурного алюминия (11–17 усл. ед), не уступает высококачественным разностям гидротермального кварца и даже превосходит их. Неожиданными и чрезвычайно интересными оказались результаты изучения кварца из белых гранитов. Известно, что содержание алюминия в высокотемпературном магматическом кварце, как правило, высокое. Тем не менее изученный нами кварц из белых гранитов Алданского щита можно отнести к наиболее чистым разностям. В нем установлено самое низкое содержание алюминиевых парамагнитных центров – 9 усл. ед.

Германиевые парамагнитные центры образуются при радиационном облучении кварца, в котором имеется германий, изоморфно замещающий кремний. В зависимости от способа компенсации избыточного отрицательного заряда выделяется несколько разновидностей германиевых центров [8]. В изученных нами порошковых пробах фиксируются Ge/Li-центры. Их содержание в кварце примерно на два порядка ниже содержания алюминиевых центров и не превышает 0.6 усл. ед. Самым высоким содержанием германия отличается кварц гидротермальных месторождений (Вязовского, Хизоваары и др.). При этом для кварца уральских месторождений германий характерен в большей мере, чем для месторождений других регионов, в частности Карелии, Восточной Сибири. Возможно, это является важной геохимической особенностью гидротермально-метаморфогенных процессов, проявившихся на Урале. В пегматитовом кварце содержание германиевых центров сильно ко-

леблется, но в среднем не превышает их содержание в гидротермальном кварце. Во всех пробах кварца из кварцитов содержание германиевых центров незначительное, в некоторых из них они вообще не обнаруживаются. Также не установлено германиевых центров в кварце алданских белых гранитов.

Таким образом, результаты проведенных нами исследований свидетельствуют о существовании значительных колебаний содержания алюминиевых и германиевых парамагнитных центров в промышленных типах кварца различных месторождений и регионов. В гидротермальных месторождениях относительно низкое содержание структурных примесей устанавливается в пробах жильного кварца уральских месторождений, прежде всего Пугачевского, Вязовского (Южный Урал), Желанного, Николайшор (Приполярный Урал) и др. В кварце пегматитовых месторождений содержание примесей, как правило, выше, чем в гидротермальном кварце, что согласуется с результатами исследований других авторов. Перекристаллизация (грануляция) кварца ведет к снижению содержания в нем структурных примесей, однако при сопоставлении гранулированный кварц далеко не всегда бывает чище крупнозернистого, не претерпевшего перекристаллизацию.

В отношении высококачественного сырья большого внимания заслуживают кварциты и граниты, среди которых, как видно на примере Восточных Саян, имеются разности с очень низким содержанием в кварце структурных примесей. Не исключено, что подобные породы могут быть обнаружены в других регионах, в частности на Урале.

Кварц многих российских месторождений, в том числе гидротермальных, по содержанию структурных примесей значительно чище, чем сортовой кварц месторождения Спринг Пайн (США), на основе которого в настоящее время производятся лучшие сорта кварцевых концентратов для плавки стекла. Следовательно, существует возможность получения отечественных особо чистых кварцевых концентратов, качество которых, при условии эффективного обогащения и удаления неструктурных примесей, может быть выше ныне существующих мировых стандартов.

Автор благодарит за предоставленные для исследования образцы кварца Т. Г. Быдтаеву и Г. И. Крылову (ВНИИСИМС, Александров), Л. А. Данилевскую (ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск), Е. И. Воробьева (Иркутск), Л. А. Борисова (ФГУП «Центркварц», Москва), Ю. И. Бурьяна (Полярный кварц, Москва).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Е. И., Спиридонов А. М., Непомнящих А. И., Кузьмин М. И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН, 2003. Т. 390, № 2. С. 219–223.
2. Вотяков С. Л., Крохалев В. Я., Пуртов В. К., Краснобаев А. А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. 72 с.
3. Евстропов А. А., Бурьян Ю. И., Кухарь Н. С. и др. Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1995. 206 с.
4. Комов И. Л., Самойлович М. И., Хетчиков Л. Н., Цинюбер Л. И. Электронный парамагнитный резонанс в природных кристаллах кварца // Физические исследования кварца. М.: Изд-во ВНИИСИМС, 1975. С. 47–52.
5. Котова Е. Н. Радиоспектроскопия жильного кварца и горного хрусталя Приполярного Урала // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 1. С. 7–10.
6. Крылова Г. И., Скобель Л. С., Митрофанов А. А., Балакирев В. Г. Геологические и минералого-геохимические сведения о кварце с торговой маркой (США, штат Северная Каролина). Возможности поиска его аналогов в России // Уральский геологический журнал, 2003. № 4. С. 81–122.
7. Лютоев В. П. Особенности вхождения примесей алюминия в кристаллическую структуру минералов кремнезема // Материалы Междунар. семинара «Кварц, кремнезем». Сыктывкар: Геолпринт, 2004. С. 28–31.
8. Лютоев В. П. Парамагнитные центры в кварце хрусталеносных жил (Приполярный Урал): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Казань: Изд-во КГУ, 1991. 16 с.
9. Маркова Г. А. Новые методы оценки плавочного сырья хрусталеносных месторождений. Сыктывкар, 1975. 50 с. (Серия «Науч. рекомендации – нар. хоз-ву». Коми фил. АН СССР. Вып. 4).
10. Мельников Е. П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988. 216 с.
11. Мельников Е. П., Колодиева С. В., Ярмач М. Ф. Методы изучения и оценки месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1990. 166 с.
12. Мусафонов В. М., Серых Н. М. Сырьевая база природного особо чистого кварца // Минеральные ресурсы России. 1997. № 2. С. 7–12.
13. Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Моисеев Б. М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации, М.: ВИМС, 1991. 16 с.

14. Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Моисеев Б. М., Огурцов В. Г. Новый метод оценки кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 1993. №7. С. 36–38.
15. Раков Л. Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография. 1983. Т. 34, вып. 1. С. 260–262.
16. Раков Л. Т., Плескова М. А., Моисеев Б. М. Парамагнитный центр в термообработанном кварце // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 4. С. 962–965.
17. Серкова Л. Е. Типоморфные особенности жильного безрудного кварца (по данным ИК- и ЭПР- спектроскопии): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Свердловск, 1991. 20 с.
18. Серых Н. М., Борисов Н. М., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 17–20.
19. Шатнов Ю. А., Костелов Н. П. Хрусталеносные месторождения России и стран СНГ. Александров: ВНИИСИМС, 2005. 242 с.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЕРГУСОНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАЙКЕУ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

О. В. Удоратина, Г. П. Зарайский, В. Ю. Чевычелов*,
Г. П. Бородулин*, Н. В. Васильев**

Фергусонит – основной рудообразующий минерал редкометалльных месторождений спорного генезиса, развитых на Полярном Урале. В силу ряда причин (в основном технического характера) на сегодняшний день наименее изучен именно его химический состав. Благодаря работе Ф. Р. Апельцина с соавторами [1] по Тайкеуской группе месторождений, известны три генерации фергусонита, у которых определены парагенезисы и типы замещения, формы кристаллов и основные физические характеристики (цвет, блеск, удельный вес и прочее), выявлен и химический состав минерала в каждой из генераций. Отмечено, что фергусонит здесь представлен его редкой разновидностью – α -фергусонитом. Имеющиеся материалы по особенностям фергусонитов базировались именно на данных этого минерала из месторождения Тайкеу. Предшественниками другие месторождения указанной группы рассматривались как аналоги Тайкеу, поэтому данные по составам фергусонита были спроецированы на все месторождения группы. На протяжении последних 40 лет Ф. Р. Апельциным с соавторами, А. В. Калиновским, Д. Н. Литошко, О. В. Удоратиной с соавторами изучались породы, с которыми связано оруденение и особое внимание уделялось минералогии и химизму руд этих месторождений [1, 5, 7, 10–16]. Ниже приводятся новый материал по химическому составу фергусонитов месторождения Тайкеу и результаты сравнения их с фергусонитами других месторождений Тайкеуской группы. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе JSM 6400 (Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН) и CamScan MV2300 (ИЭМ РАН).

Геолого-структурное положение и краткая петрогеохимическая характеристика месторождений

На Полярном Урале в Центрально-Уральской зоне локализуется ряд редкометалльных месторождений, открытых во второй половине прош-

* ИЭМ РАН, г. Черноголовка

лого века в верхнем течении рек Лонгот-Юган и Немур-Юган [1, 3] и образующих Тайкеуский рудный узел (рис. 1).

Месторождения (Тайкеу, Усть-Мраморное, Лонготьюганское, Неудачное) расположены в западной части Харбейского блока доуралид и структурно приурочены к согласным малоомощным телам гранитоидов (O_1 ?), инфицирующих (?) вмещающие отложения няровейской серии (Rn_2) и немурьюганской свиты (Rnm_2). Породы субстрата представлены вулканогенно-осадочными породами, метаморфизованными в условиях зеленосланцевой фации (ранее данные метаморфиты рассматривались как диафториты по породам, метаморфизованным в условиях амфиболитовой фации [1, 3]), и гранитными телами. Все мес-



Рис. 1. Геолого-структурная схема размещения редкометалльных месторождений и рудопоявлений Полярного Урала. Составлена С. Г. Караченцевым, Ю. Г. Крыловым (1968).

1–8 – горные породы: 1 – комплекс уралид, 2 – комплекс доуралид, 3 – метасоматизированные (микроклинизированные и альбитизированные) гранитоиды, 4 – кварцевые диориты, 5 – габбро и кварцевое габбро, 6 – серпентинизированные гипербазиты, 7 – плагиограниты, 8 – диориты; 9 – оси опрокинутых антиклиналей (а) и синклиналей (б); 10 – элементы залегания пластов. Месторождения и рудопоявления: 1 – Усть-Мраморное, 2 – Тайкеуское, 3 – Неудачное, 4 – Лонготьюганское, 5 – Крестовое, 6 – Немурьюганское.

торожения локализованы в пределах Лонготьюганской антиклинали и приурочены к одноименному и оперяющему его разломам.

Породы, слагающие рудные поля месторождений, связаны с лонготьюганским комплексом гранитоидов и представлены лейкогранитами, микроклинитами и альбититами [6]. Возраст пород комплекса принимается как позднепалеозойский [13]. Метасоматические породы слагают зоны экзо- и эндоконтактов гранитов и представлены альбитизированными и окварцованными разностями как гранитоидов, так и вмещающих их пород. Мощность зон измененных пород составляет первые метры при простирании до 500–600 м и достигает первых сотен метров и протяженности до 2 км в самом крупном месторождении – Тайкеу.

Все граниты в рудном поле в той или иной степени альбитизированы и грейзенизированы. Мы отличаем среди измененных гранитов – рудные и нерудные. Гранитоподобные породы, содержащие рудный редкометалльный комплекс, представлены породами бело-серого, зеленовато-белого цветов из-за наличия в них большого количества диоктаэдрической слюды (ферроалюминоселадонита). Альбитизированные породы имеют белый цвет, а флюоритизированные характеризуются фиолетовым оттенком. Породы равномерно-зернистые, мелко- и среднезернистые. Под микроскопом наблюдаются бластогранитные структуры, участками реликтовые (гипидиоморфно-зернистые) или новообразованные гранобластовые. Наблюдается следующее замещение породообразующих минералов: по пертитовому полевому шпату развивались альбит (шахматный, лейстовый и пластинчатый), затем бластический микроклин очковой формы и наконец агрегат зерен кварца и пластинок слюды. Микроструктуры эволюционируют от гранитных (в реликтовых участках) до гранобластовых (в метасоматически измененных участках). Секущие метаморфическую полосчатость и параллельные ей прожилки, выполненные хлоритом, эпидотом, карбонатом и флюоритом, образовались позднее.

По вмещающим гранитные тела метаморфитам, представленным хлорит-серицит-альбитовыми, хлорит-серицит-актинолитовыми, актинолит-роговообманковыми сланцами, также развивались сопутствующие минерализации минералы, слюда и флюорит. Однако во вмещающих породах содержание редкометалльных минералов незначительно либо они полностью отсутствуют.

Редкометалльные породы сложены (в равных долях об. %) агрегатом зерен кварца, микроклина и альбита, содержание слюды достигает 5 об. %. Рудные и акцессорные минералы в них представлены цирконом (мала-

коном, циртолитом), танталониобатами (фергусонитом, пирохлором, плюмбопирохлором, самарскитом, колумбитом), торитом, ферриторитом, алланитом, бериллом, фенакитом, ферберитом, шеелитом, флюоритом, магнетитом, гематитом и сульфидами.

Альбитизированные и грейзенизированные породы соответствуют субщелочным гранитоидам, они содержат 73–77 мас. % SiO_2 , 11–13 мас. % Al_2O_3 . В сильно минерализованных участках содержание щелочей соответствует гранитному ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 8$ при $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ от 1 до 7), но в них наблюдается резкое (в десятки и даже в сотни и тысячи раз) увеличение содержаний F, Zr, Hf, Ta, Nb, Y, HREE, Th, U и Pb.

Необходимо отметить, что, хотя фергусонит довольно часто присутствует в рудах редкометалльных тантал-ниобиевых месторождений различного типа, его промышленное значение намного ниже, чем у колумбита и пирохлора – основных рудных минералов тантала и ниобия. В этом смысле месторождения Тайкеуской группы являются в известной мере исключением, поскольку именно фергусонит выступает в качестве их главного рудного минерала [1–3, 5]. Это еще одна особенность рассматриваемых полярноуральских месторождений, на которую ранее не обращали достаточного внимания. На карбонатитовых месторождениях основным рудным минералом Ta и Nb является пирохлор, на месторождениях, связанных с известково-щелочными и щелочными гранитами, главная роль принадлежит колумбиту и пирохлору при переменных количественных соотношениях между ними [3–5]. Из других тантал-ниобиевых месторождений России, пожалуй, только на Арысканском месторождении (Восточный Саян), локализованном в рибекитовых альбититах, образовавшихся по кварцевым сиенитам, фергусонит наряду с пирохлором является главным минералом руд (рис. 2).

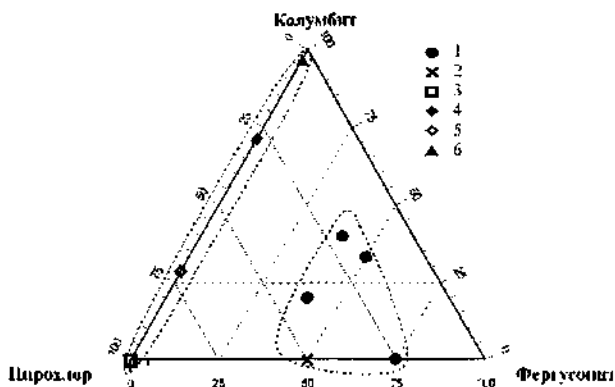


Рис. 2. Соотношение главных танталониобатов в рудах редкометалльных месторождений России. Месторождения: 1 – Тайкеуский рудный узел, 2 – Арысканское, 3 – карбонатитовые, 4 – Орловское, 5 – Этыкинское, 6 – Улуг-Танзекское.

Характеристика фергусонита

Рудосодержащие породы характеризуются невыдержанным, рассеянным, тонковкрапленным распределением редкометалльных минералов. Редкометалльные акцессорные минералы образовывались в течение всего процесса рудообразования, как и для породообразующих минералов, для них характерно несколько генераций.

Наиболее полное описание морфологии кристаллов фергусонита и отличительных признаков его генераций можно найти в работах Ф. Р. Апелъцина с соавторами [1], и О. В. Полякова [8]. Ранее нами было впервые отмечено наличие на Тайкеу высокоиттербиевой разновидности фергусонита, в которой содержание Yb_2O_3 нередко превышает содержание Y_2O_3 и других тяжелых редких земель [16]. В данной работе более подробно рассматриваются особенности химического состава фергусонита месторождения Тайкеу.

Ранее было установлено [1, 8], что фергусониты данного месторождения относятся к трем разным генерациям – I, II, III, но более широко распространены две первые фергусониты I и II генерации [1, 2, 10]. Фергусонит в шлифах в большинстве случаев присутствует совместно с темноцветными минералами (эгирином, ферроалюминоселадонитом, хлоритом). Результаты микронзондовых исследований подтверждают колумбитизацию фергусонита, наблюдаемую под микроскопом.

Фергусонит I, самая ранняя генерация, представлен α -фергусонитом, богатой иттербием разновидностью. Он чаще всего встречается в микроклиновых разностях альбититов в виде крупных (до 1–3 мм) бу-

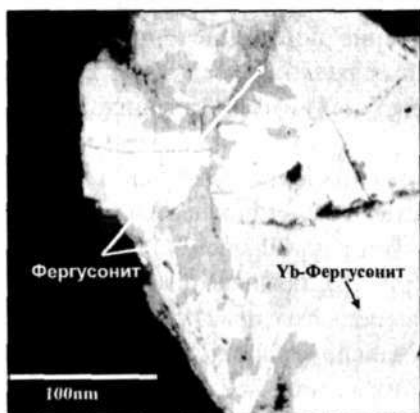


Рис. 3. Высокоиттербиевый фергусонит (светлое) обрастает и пересекается низкоиттербиевым (серое).

рых, коричневых и черных длиннопризматических кристаллов правильной формы, часто обрастающих по краям или пересекающихся низкоиттербиевым фергусонитом (рис. 3). Нередко он замещается колумбитом, при этом его окраска становится пятнистой. По химическому составу фергусонит I генерации беднее танталом ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ равно 1:58), чем его более поздние генерации, для него характерна иттриевая специализация редких земель, в том числе повышенное содержание тулия.

Фергусонит II распространен в ослюденелых микроклиновых альбититах в парагенезисе с кварцем, слюдой, флюоритом, касситеритом. Он образует желтые (медово-желтые) изометричные кристаллы или выделения неправильной формы. Метамиктный фергусонит рентгеноаморфен (после прокаливания дает рентгенограмму фергусонита). Плотность минерала 4.32–5.20. Фергусонит II отличается более высоким содержанием тантала ($Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1:10$), меньшим количеством редких земель и тория.

Фергусонит III встречается в максимально щелочных породах — эгирин-микроклиновых альбититах.

Изученный нами фергусонит (табл. 1–4) характеризуется сложным составом с большим количеством примесей. Можно выделить *Yb-фергусонит* (табл. 1, пр. 135/2), кроме того, обособляется *фергусонит* с повышенным содержанием тантала, а также фергусонит с высоким содержанием Th и U (табл. 2). Отмечаются W- и Pb-содержащий *фергусонит* (табл. 2, 4). В некоторых зернах фергусонита наряду с тяжелыми редкими землями наблюдаются легкие (Ce) редкоземельные элементы (табл. 3). На рис. 4 хорошо обособляются поля выделенных нами типов фергусонита: Yb-фергусонита (А, Е); фергусонита содержащего Pb (Б), W (В), Та (Г) и легкие редкие земли (Д).

В *фергусоните* (табл. 1) среднее содержание Nb_2O_5 находится на уровне 50 (45–52) мас. %, а содержание Y_2O_3 в среднем достигают 30 мас. % (варьируется от 20 до 35, редко ниже). Содержание тантала не поднимается выше 10, чаще всего составляет 3 мас. % ($Ta:Nb=1:30$ или 1:10). Для фергусонита характерно постоянное присутствие примесей железа, марганца и тяжелых редких земель (Dy, Er, Yb), наличие урана в пределах 1–1.5 (редко до 4) и тория в количестве от 0.5 до 6 мас. % (рис. 5).

В *Yb-фергусоните* (табл. 2) при сохранении содержания Nb_2O_5 на уровне 50 (42–51) мас. % количество Y_2O_3 уменьшается до 15–25, а содержание Yb_2O_3 увеличивается от 15 до 20 мас. %. При этом в них возрастает концентрация РЗЭ (рис. 5), появляются четные РЗЭ (Tb, Ho, Lu). В *Yb-фергусоните* наблюдается практически полное отсутствие тантала (значение $Ta:Nb$ варьируется от 1:100 до 1:50). В этой группе нужно отметить фергусонит, в составах которого заметную роль играют легкие редкие земли (табл. 2–4).

В *Ta-содержащем фергусоните* количество Ta_2O_5 увеличивается до 20 мас. % ($Ta:Nb = 1:1.5$) при содержании Nb_2O_5 на уровне 35 и более,

Таблица I

Химические составы фергусонита месторождения Тайкеу

Проба	SiO ₂	TiO ₂	FeO	CaO	K ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	PbO
51-1	0.4	0.23	0.07	0.26	-	45.3	3.71	26.8	0.7	1.51	1.12	1.92	4.47	2.72	3.63	0.95	0.8	-
	0.28	0.07	0.1	1.18	-	46.2	1.4	23.4	0.31	0.34	0.42	0.44	3.2	4.34	6.67	2.39	1.58	-
	0.32	0.12	0.08	0.84	-	46.1	1.6	24.84	0.64	0.7	0.45	0.29	3.35	4.52	6.69	1.21	1.44	-
	0.29	0.23	0.03	0.36	-	46	3.3	25.6	0.5	0.65	0.53	0.39	3.72	4.89	7.25	0.7	0.49	-
	0.18	0.05	0.03	0.73	-	47.3	1.4	24.8	0.6	0.74	0.6	0.51	3.24	4.41	6.89	0.9	1.23	-
	0.47	0.1	0.07	0.54	-	46.1	2.1	25.5	0.74	0.86	0.73	0.47	3.62	4.2	5.9	0.8	1.2	-
	0.34	0.14	0.02	0.44	-	46.7	2.1	25.9	0.95	0.94	0.68	0.69	3.52	4.28	5.96	0.86	0.33	-
28	-	-	-	-	-	46.4	2.72	27.3	-	-	1.19	2.52	2.54	2.42	2.25	0.64	3.07	-
28	0.4	-	-	0.6	-	51.3	3.4	33.1	-	-	-	1.3	2.2	-	2.9	3.8	-	-
z-48a	-	0.7	1.6	0.5	-	41.6	3.2	23.8	-	-	-	-	3	-	2.8	2.3	2.1	-
z-48a	-	0.5	1.9	0.8	-	44.5	-	23.7	-	-	-	-	3.5	-	3.3	2.3	1.7	-
z-57	-	-	1.6	1.8	-	48.4	-	18.2	-	-	-	-	2.6	-	7.3	-	3	-
z-143	-	-	1.2	0.7	-	45.1	4.7	26.3	-	-	-	1.2	4.5	-	5.5	1.9	-	-
Ka-25	-	-	-	0.97	-	44.1	1.6	26.8	-	1.83	2.1	2.7	2.8	2.1	2.1	0.98	3.31	-
	-	-	-	4.37	1.73	51	6.05	22.6	-	-	0.93	2.52	2.48	1.32	2.1	0.08	4.31	-
	-	0.79	-	0.23	-	51	1.65	35	-	1.88	1.21	1.54	2.47	1.8	2.76	1.69	0.27	-
	-	0.27	-	0.54	-	50.9	0.96	32.1	-	1.87	1.77	2.51	2.99	2.54	1.84	1.36	0.77	-
	-	0.31	0.69	-	-	44.5	1.74	25.3	0.84	-	1.9	3.75	4.31	2.29	2.04	0.87	2.18	-
	-	-	-	0.23	-	48.9	3.84	34.9	-	-	0.89	2.33	3.49	2.59	2.65	1.79	1.08	0.3
	-	0.66	0.36	0.63	-	49.7	1.87	30.7	-	0.7	1.07	2.22	3.97	3.17	2.92	1.94	0.61	0.88
	-	0.5	-	0.57	-	51.1	1.64	31.6	0.8	2.47	1.68	2.46	2.73	1.92	2.81	0.92	1.78	0.69
	-	0.44	-	0.86	-	50.8	2.48	31.2	0.59	2.04	1.33	2.76	2.88	1.81	2.12	1.88	1.47	0.57
	-	0.82	-	0.67	-	55.4	4.13	26.4	0.7	-	1.16	1.67	5.22	3.88	3.95	2.87	1.42	-

Окончание табл. 1

Проба	TiO ₂	FeO	CaO	K ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	PbO	As ₂ O ₃
25/1	-	-	1.7	-	52.4	-	29.2	-	-	-	-	3.6	-	2.2	2.4	1.4	5.6	-	-
25/2	-	-	1.4	-	50.5	2.5	26	0.9	-	-	-	3.9	1.1	2.8	3.3	1	6.6	-	-
25/2	-	-	0.8	-	47.2	1.9	27.6	0.9	2.6	1.9	2.7	3.9	1.1	2.8	3.2	0.9	2.5	-	-
Ka-25	-	-	0.97	-	44.1	1.6	26.6	-	1.83	2.1	2.7	2.8	-	2.1	2.1	0.98	3.31	-	-
	-	-	4.37	1.73	51	6.05	22.6	-	-	0.93	2.52	2.46	-	1.32	2.1	0.08	4.31	-	-
	0.79	-	0.23	-	51	1.65	35	-	1.89	1.21	1.54	2.47	-	1.8	2.76	1.69	0.27	-	-
	0.27	-	0.54	-	50.9	0.96	32.1	-	1.87	1.77	2.51	2.99	-	2.54	1.84	1.36	0.77	-	-
	0.65	0.36	0.63	-	49.7	1.87	30.7	-	0.7	1.07	2.22	3.97	-	3.17	2.92	1.94	0.61	0.88	-
-	-	-	0.23	-	49.9	3.84	34.9	-	-	0.89	2.33	3.49	-	2.59	2.65	1.79	1.09	0.3	-
Zc-7b	-	1.58	1.08	-	49.5	-	26.6	-	-	0.85	1.02	2.53	-	2.47	3.11	1.64	2.57	5.33	1.22
Ka-36	-	1.5	1.2	-	45.3	-	27	-	-	-	1.5	-	-	-	2	-	-	-	-
Ka-19r	0.7	-	0.8	-	47.6	-	25	-	-	-	2	3	-	-	-	3.4	-	-	-
135/2	-	-	-	-	42.8	-	15.6	-	-	-	-	1.6	9.3	2.6	18.4	3.3	1.1	-	-
	-	-	-	-	45.3	-	15.8	-	-	-	-	1.6	8.8	1.7	17.1	1.9	-	-	-
	-	-	-	-	43.6	-	14.8	-	-	-	-	1.9	9	2.6	18	2.6	-	-	-
	-	-	-	-	45.4	-	15.3	-	-	-	-	1.6	9.5	2.7	16	2.4	-	-	-

Примечание. Прочерк – не определено или содержание менее 2σ, проба 135/2 – Yb-фергусонит.

Таблица 2

**Химические составы фергусонита
с повышенными содержаниями Ta, U и Th**

Компонент	Ta-фергусонит (фергусонит-форманит)							U-фергусонит	Th-фергусонит
	Ka-25	Ka-25	25/5	25/5	Zc-25b	K-20	zc-25b	Ka-13	K-25
SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	6.4	-
TiO ₂	0.75	-	-	-	-	-	-	0.34	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	0.93	0.8	0.91	0.92	3.08
FeO	1.12	14.30	0.8	0.8	3.21	2.22	2.67	1.17	2.41
MnO	-	0.92	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0.64	1.6	2.1	2.4	2.58	1.64	3.94	1.96	2.34
Na ₂ O	-	1.43	-	-	-	-	-	0.91	-
K ₂ O	0.54	2.05	-	-	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	46.1	31.3	35.9	37.2	46.2	39.5	40.20	43.00	33.2
Ta ₂ O ₅	9.47	21.09	12.6	12.0	15.9	18.2	21.6	3.21	11.50
Y ₂ O ₃	27.4	19.00	22.1	24.8	12.4	13.9	9.28	9.35	5.36
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	1.46	-	-	-
Ce ₂ O ₃	-	-	0.6	0.9	1.06	2.48	2.45	-	0.87
Nd ₂ O ₃	-	0.73	-	-	1.32	1.39	1.1	-	-
Sm ₂ O ₃	0.71	-	-	-	-	1.02	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	1.16	-	-	-	1.02	-	-	-
Tb ₂ O ₃	-	2.15	-	-	-	-	-	-	-
Dy ₂ O ₃	2.9	-	2.3	1.7	2.09	1.41	1.73	-	1.37
Ho ₂ O ₃	-	2.07	0.7	-	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	2.9	-	1.4	1.5	1.34	-	-	-	-
Yb ₂ O ₃	-	2.35	-	-	-	-	2.69	-	-
Lu ₂ O ₃	-	-	1.8	2.2	2.17	2.14	-	-	-
UO ₂	2.17	1.38	-	-	-	-	5.48	10.7	-

Таблица 3

**Химические составы фергусонита месторождения Тайкеу
из более глубоких горизонтов**

Компонент	K-20	K20/1	K20/1	92м	92м	220м	240м	240м	240м	240м	240м	240м
TiO ₂	0.53	-	-	-	-	-	0.7	0.8	0.5	0.9	0.8	0.8
FeO	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0.2	0.4	-	0.9	0.5	-	0.3	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-
Nb ₂ O ₅	48.7	46.4	48.0	47.0	47.8	47.1	44.1	45.8	48.4	46.7	50.2	52.3
Ta ₂ O ₅	3.07	2.7	2.8	3.5	3.1	-	3.6	2.8	3.7	4.5	2.4	2.3
Y ₂ O ₃	28.3	30.1	29.8	28.1	28.9	29.5	32.0	32.0	35.2	33.4	32.7	31.6
Ce ₂ O ₃	0.67	0.5	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd ₂ O ₃	2.88	1.2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm ₂ O ₃	1.8	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	1.98	1.6	0.5	2.6	1.0	-	2.0	2.2	2.0	2.1	-	1.7
Tb ₂ O ₃	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy ₂ O ₃	3.9	3.5	3.1	4.4	2.5	4.4	3.2	3.4	3.9	4.8	4.0	3.7
Ho ₂ O ₃	-	0.8	0.7	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	2.81	3.0	3.8	3.7	3.0	3.8	2.5	3.1	-	1.5	3.5	2.7
Tm ₂ O ₃	-	0.8	1.6	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb ₂ O ₃	4.27	5.0	5.2	3.3	2.9	4.4	3.6	2.9	3.6	2.9	3.4	3.3
Lu ₂ O ₃	-	1.0	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UO ₂	-	1.5	0.9	2.0	2.7	1.4	1.7	1.2	-	1.7	-	-
ThO ₂	-	1.6	1.3	1.6	2.8	1.5	2.2	1.3	2.2	1.5	1.6	1.7
PbO	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	3.3	3.4	4.4	4.1	-	-	-	-

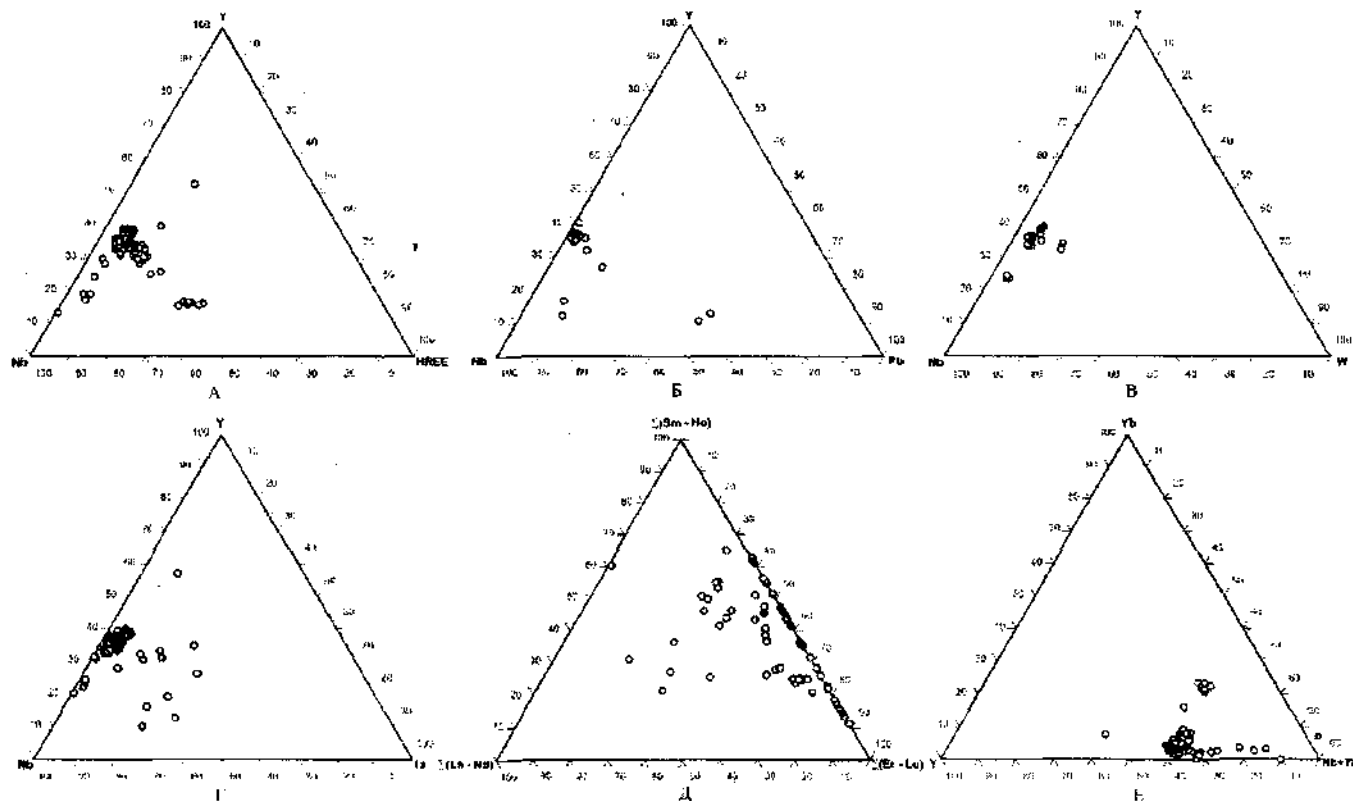


Рис. 4. Диаграммы составов для фергусонитов месторождения Тайкей (незалитый кружок – данные по поверхностным горным выработкам, залитый – данные по скважинам). Пояснения в тексте.

Таблица 4

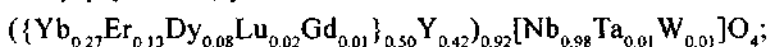
Химические составы W-содержащего фергусонита

Компонент	25/4	K-36	25/5	135/2	135/3	135/3	135/3	z-144
TiO	-	-	-	-	-	-	-	0.8
CaO	0.3	1.90	0.7	0.5	0.9	0.8	0.8	-
Nb ₂ O ₅	43.7	43.70	45.6	48.2	45.0	46.5	44.4	45.7
Ta ₂ O ₅	3.8	-	1.4	4.5	3.6	2.5	3.6	4.8
Y ₂ O ₃	26.9	24.4	27.4	32.2	25.0	26.2	24.9	35.5
Ce ₂ O ₃	-	3.50	0.8	-	-	-	0.8	-
Nd ₂ O ₃	-	-	1.4	-	0.7	-	-	-
Sm ₂ O ₃	-	-	2.1	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	1.50	1.8	-	-	-	-	-
Dy ₂ O ₃	4.1	3.90	4.3	2.7	3.0	3.2	3.4	3.1
Ho ₂ O ₃	-	-	1.5	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	3.7	-	2.9	-	3.8	4.4	3.3	-
Yb ₂ O ₃	4.8	2.50	2.5	4.8	6.5	6.2	5.9	5.5
UO ₂	1.1	1.90	-	-	1.8	2.3	1.3	-
ThO ₂	1.2	3.00	1.5	2.1	3.8	3.1	3.1	-
PbO	1.4	-	1.1	-	-	-	1.4	-
ZrO ₂	3.6	-	2.4	-	2.5	-	3.4	-
WO ₃	5.3	9.80	2.7	4.9	3.4	3.4	3.7	5.60

а Y₂O₃ в пределах 20 мас. %. Кроме того, наблюдаются составы с высокими содержаниями UO₂ (до 10 мас. %), ThO₂ (30 мас. %) и PbO до 6 мас. % (табл. 2).

В результате пересчета усредненных химических составов фергусонитов Тайкеу, были получены следующие формулы:

Yb-фергусонит (среднее из 22) –



фергусонит-(Y) (среднее из 56) –



Распределение катионов в тайкеуских фергусонитах показано на рис. 5.

Изменения химических составов фергусонитов с глубиной слабо выражены. В них только более часто отмечаются составы с наличием промежуточных (четных) редких земель (табл. 3).

В заключение нужно отметить, что по химическим составам Yb-фергусонит соотносится с фергусонитом I генерации [1], а фергусонит и Ta-содержащий фергусонит с фергусонитом II генерации (ассоциирующим с флюоритом). К фергусониту III генерации (ассоциирующим с плумбопирохлором) можно отнести фергусониты, в составе которых отме-

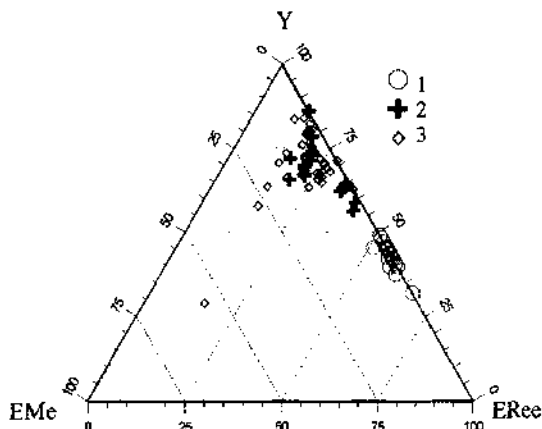


Рис. 5. Распределение основных катионов (атомные количества) в фергусонитах Тайкеу ($EMe = Ca + Fe + Th + U$): 1 – в иттербиевом фергусоните, 2 – в фергусоните в сростании с иттербиевым фергусонитом, 3 – в низкоиттербиевом фергусоните.

Выводы. На основе результатов детального микрозондового и минералогического изучения рудных образцов нами идентифицированы все ранее установленные [1, 7] генерации фергусонита на месторождении Тайкеу. Кроме них, впервые на этом месторождении был выявлен обогащенный иттербием фергусонит, т.е. фергусонит, в котором содержание Yb_2O_3 больше, чем содержание Y_2O_3 или других тяжелых REE. Фергусонит имеет довольно низкое содержание Ta (значение Ta_2O_3/Nb_2O_3 1:10 до 1:15). Без учета Y_2O_3 общее содержание тяжелых REE (Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 и Gd_2O_3) составляет 11-15 мас. %. В составе фергусонита также присутствуют U и Th (первые проценты). Yb-фергусонит встречается в сростании с обычным фергусонитом в виде зерен размером 0.2–0.3 мм. Он имеет состав $(REE_{0.5}Y_{0.5})NbO_4$, не содержит Ta, U, Th и других элементов, но содержит повышенное количество (до 33–38 мас. %) тяжелых REE.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 05-05-65233, № 05-05-64754, и Научной школы НШ-1644.2003.5, НШ-7650.2006.5.

чается появление легких цериевых РЗЭ (см. рис. 4 Д).

Наблюдается изменение со временем химического состава фергусонитов. От более ранних генераций к поздним в них увеличивалось содержание тантала и падало содержание РЗЭ. При этом в составах РЗЭ вместо иттриевых редких земель появлялись цериевые. Это подтверждает увеличение степени кислотности среды минералообразования – от щелочных условий к более кислым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апелъцин Ф. Р., Скоровагова Н. В., Якушин Л. Н. Генетические черты редкометалльных гранитоидов Полярного Урала и условия их редкометалльной металлогенической специализации. М.: Недра, 1967. 202 с.
2. Бородулин Г. П., Удоратина О. В., Чевычелов В. Ю. Химический состав фергусонитов месторождения Тайкеу (Полярный Урал) // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXI Всерос. молод. конф. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2005. С. 115–116.
3. Геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Северо-Уральская. Лист Q-42-1. Объяснительная записка. М., 1984. 107 с.
4. Гребенников А. М. Орловское танталовое месторождение // Месторождения Забайкалья. Чита–Москва, 1995. Т. 1. Кн. 2. С. 96–107.
5. Калиновский А. В. Игнатов М. М. Редкометалльные топоминералогические системы района развития щелочных метасоматитов // Минералогия рудоносных территорий Европейской и Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 5–17. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 58).
6. Корреляция магматических комплексов Европейского Северо-Востока СССР / В. Н. Охотников, В. И. Мизин, Л. Т. Белякова и др. Сыктывкар, 1985. 24 с. (Сер. препр. «Научн. рекомендации – нар. хоз-ву». Вып. 53).
7. Литовско Д. Н. Топоминералогия медно-молибденовой рудной формации Полярного Урала. Л.: Наука, 1998. 212 с.
8. Минералогия Урала. Оксиды и гидроксиды. В 2 частях. Часть I. Миасс–Екатеринбург, 2000. 312 с.
9. Минеральное сырье. Ниобий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. М.: ВНИМС, 2000. 103 с.
10. Озерова Е. Ю., Удоратина О. В. Фергусонит из щелочных метасоматитов месторождения Тайкеу (Полярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информ. материалы 12-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 172–174.
11. Удоратина О. В. Квальмиты севера Урала // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1997. С. 19–28. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 94).
12. Удоратина О. В. Щелочные метасоматиты Лонготьюганского рудного поля (Полярный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти Л. Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. / Перм. ун-т. Пермь, 2003. Вып. 5. С. 104–110.
13. Удоратина О. В. Андреичев В. Л. Новые данные о возрасте гранитоидов лонготьюганского комплекса (Полярный Урал) // Происхождение магматических пород: Материалы Междунар. (X Всероссийского) петрограф. совещ. Т. 2. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 2005. С. 269–271.

14. Удортина О. В., Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П. Особенности состава редкометалльных минералов Усть-Мраморного месторождения (Полярный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. / Перм. ун-т. Пермь, 2004. Вып. 6. С. 47–56.

15. Удортина О. В., Зарайский Г. П. Химический состав редкометалльных минералов месторождения «Неудачное» (Полярный Урал) // Там же. 2005. Вып. 7. С. 119–127.

16. Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Бородулин Г. П. и др. О двух типах тантало-ниобиевой минерализации в гранитах на примере месторождений Тайкеу (Полярный Урал) и Этыкинского (Восточное Забайкалье) // Минералогия Урала-2003. Т. 1. Общие вопросы минералогии и кристаллографии: Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 135–142.

МИНЕРАЛЫ АЛМАЗОНОСНЫХ ПОРОД ПИЖЕМСКОЙ СВИТЫ СРЕДНЕГО ТИМАНА

О. В. Кателя

Полиминеральная алмазосодержащая россыпь Ичетью располагается на севере Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана в удлиненной в северо-западном направлении полосе, размером 6х15 км. Она приурочена к пижемской свите среднего отдела девонской системы. Подстилающие породы представлены терригенной толщей малоручейской свиты нижнего девона, а перекрывающие – терригенными породами яранской свиты верхнего девона.

Пижемская свита сложена коричневато-серыми кварцевыми песчаниками с прослоями гравелитов и зеленовато-серых глин. Мощность свиты в пределах россыпного поля Ичетью достигает 30 м. Продуктивный пласт (основание пижемской свиты) залегает на размытой поверхности пород малоручейской свиты с угловым и стратиграфическим несогласиями. Он представлен кварцевыми гравелитами, конгломератами и крупнозернистыми песчаниками серого цвета. Продуктивная мощность этого пласта 0.2–1.0 м, в среднем 0.5 м. Верхняя граница пласта условная, литологически не выражена. Цвет продуктивных отложений темно-серый, коричневато-серый из-за примеси органики и глины.

Несмотря на многолетнюю историю изучения минералогии отложений рассматриваемого стратиграфического подразделения, результаты исследования пока не дали ответа на два важных вопроса. Во-первых, надо было установить, действительно ли продуктивные образования являются осадочными породами. Этот тезис в последние годы стал оспариваться в связи с возникновением идеи о туффизитовой природе девонского алмазосодержащего комплекса пород, которые выделяются в качестве такатинской свиты в Красновишерском районе Пермской области в пределах Полудова края [1]. Согласно авторам этой гипотезы, алмазосодержащие породы представлены не осадочными образованиями, а своеобразными субвулканическими пирокластитам (туффизитами), которые являются специфическими флюидизат-

но-эксплозивными производными лампроитового магматизма. Внешне они имеют вид сильно измененных песчано-глинистых пород. Среднедевонские песчаники на Среднем Тимане и такатинские песчаники (или туффизиты по Т. М. Рыбальченко [1] и др.) Красновишерского района похожи по свойствам вмещающих пород, структурно-текстурным и механическим характеристикам. Второй вопрос заключался в следующем: если продуктивные отложения пижемской свиты – вторичный коллектор, как это традиционно считалось ранее, где первоисточники тиманских алмазов?

Учитывая современное состояние геолого-разведочных работ на Среднем Тимане (почти полное сокращение картировочного бурения, прекращение геофизических работ, свертывание региональной тематики), ответы на эти вопросы можно получить только путем детальных литолого-стратиграфических, минералогических и геохимических исследований.

Пробы для минералогического анализа были отобраны летом 2005 г. и любезно предоставлены автору А. М. Пыстиным и Э. С. Щербаковым. Эти пробы были отобраны из базального продуктивного пласта (мелкозернистых конгломератов, гравелитов, светло-серых песчаников) в россыпи алмазопоявления Ичетью, в междуречье р. Умбы и Средней. Вес каждой пробы 10 кг. Кроме того, автором была изучена коллекция шлихов из отложений пижемской свиты, имеющаяся в распоряжении Н. В. Повонской (ООО «Геолог 1», Ухта).

Изучение этих материалов показало, что общий видовой состав минералов тяжелой фракции включает гранат, циркон, рутил, ильменит, продукты изменения оксида титана, минералы редких земель, колумбит, хромит, турмалин, ставролит, пироксен, амфибол, хлорит (табл. 1).

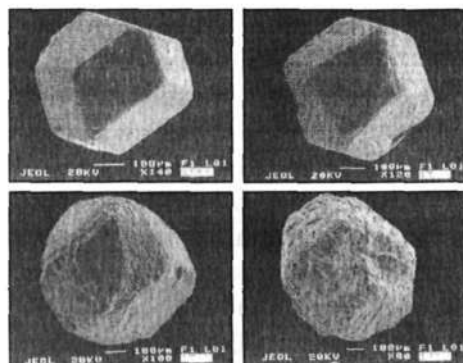
Таблица 1

Содержание акцессорных минералов в тяжелой фракции пород пижемской свиты, %

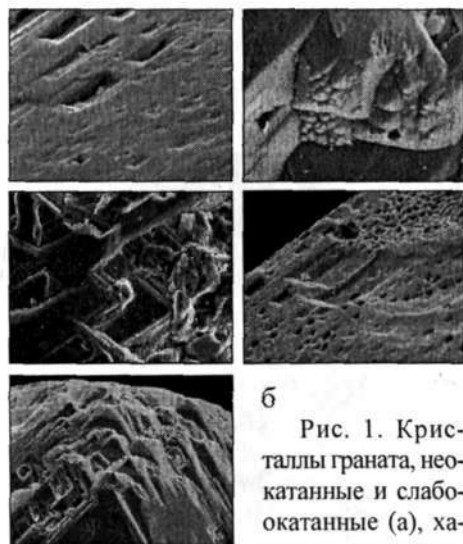
Немагнитная фракция		Электромагнитная фракция	
Лейкоксен	67	Лейкоксен	39
Циркон	15	Лейкоксенизированный ильменит	30
		Ильменит	20
Анастаз	6	Гранат	5
Рутил	4	Хромит	3
Брукит	4	Монацит	2
Куларит	2	Турмалин	1
Малакон	1	Ставролит	р.з.
		Ксенотип	р.з.
		Колумбит	д.з.
		Ильменорутил	е.з.
		Амфибол	е.з.
		Пироксен	е.з.

Примечание. Редкие знаки – р.з., десятки знаков – д.з., единичные знаки – е.з.

Гранат обнаруживается в виде неокатанных, слабоокатанных прозрачных, светло-розовых ромбододекаэдров с включениями черного цвета. Также встречаются слабо- и среднеокатанные зерна оранжевого цвета, прозрачные и непрозрачные (рис. 1), и сильно выветрелые осколки. Поверхность зерен граната ямчатая, пузыристая. На ней отмечаются нарастания монацита. По составу гранаты относятся к спескартин-альмандиновому ряду (табл. 2).



а



б

Рис. 1. Кристаллы граната, неокатанные и слабоокатанные (а), характер их поверхности (б). Эти и следующие фотографии сделаны с помощью электронного микроскопа JSM – 6400.

Циркон представлен несколькими морфологическими типами. К циркону первого типа относятся округлые полупрозрачные зерна и их обломки желтовато-розового и светло-розового цветов. Поверхность зерен равномерно шероховатая, отмечаются трещины, сколы. Второй тип составляют удлиненные окатанные зерна циркона, сохранившие первоначальный призматический облик. Цвет бледно-розовый. Поверхность зерен равномерно шероховатая, отмечаются трещины, сколы. Третий тип объединяет прозрачные слабоокатанные кристаллы призматического габитуса, слегка уплощенные. Цвет желтовато-бурый. Поверхность кристаллов гладкая, блестящая, однако при увеличении под микроскопом также наблюдаются трещинки, углубления и сколы. Четвертый морфологический тип представлен хорошо окатанными, округлыми непрозрачными зернами розового цвета. Поверхность зерен равномерно шероховатая, отмечают-

Таблица 2
Состав гранатов, мас. %

№ п/п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
1	29.24	16.99	0.03	44.26	7.17	0.97	1.34
2	30.38	17.19	0	42.11	7.72	1.3	1.3
3	31.41	18.62	0	42.56	4.67	1.59	1.15
4	30.82	17.9	0	43.94	4.52	1.61	1.21
5	34.34	19.63	0	23.01	16.09	0.85	6.08
6	33.37	19.76	0	22.86	16.38	1.46	6.17
7	33.71	19.6	0.08	26.4	13.7	0.55	5.96
8	33.85	19.04	0.08	26.73	13.27	0.79	6.24

ся трещинки, сколы, углубления.

Рутил встречается в виде полупрозрачных неокатанных и слабоокатанных кристаллов и их осколков темно-красного, почти черного цвета, а также хорошо окатанных округлых и вытяну-

тых непрозрачных зерен серого, бежевого и красно-бурого цветов с шероховатой поверхностью (рис. 2). В качестве включений в них присутствуют монацит и мельчайшие чешуйки золота. На поверхности зерен отмечаются углубления, сколы, трещинки. Средние химические составы кристаллов и зерен рутила приведены в табл. 3.

Ильменит в основном представлен лепешкообразными хорошо окатанными зернами (рис. 3). Минерал в разной степени лейкоксенизирован, размер частиц 0.15-0.25 мм. Цвет его варьируется от светлого до черного. Присутствует «кубоидный» ильменит в количестве от единичных знаков до 1-5 % на фракцию. Наблюдается увеличение размеров зерен и уменьшение степени лейкоксенизации минерала снизу

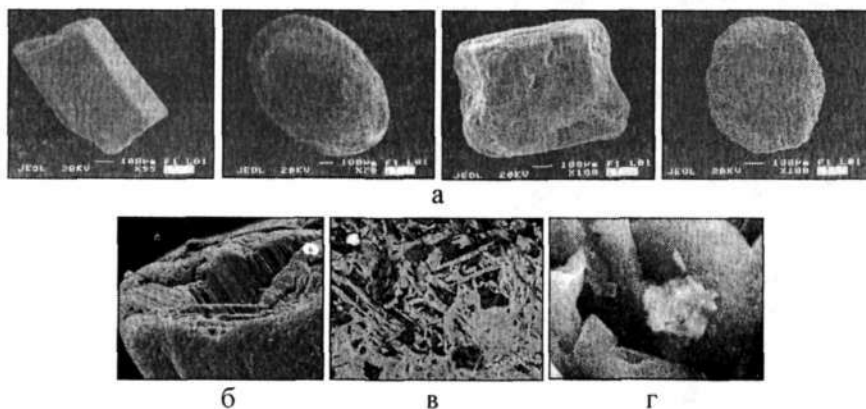


Рис. 2. Кристаллы рутила различной степени окатанности (а) и характер поверхности зерен рутила (б, в); включения минералов на поверхности зерен рутила: монацита (в), золота (г).

Таблица 3

Химический состав рутила, мас. %

№ п/п	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
1	98.17	0.51	0.44	0	0.22	0.66	0	0
2	93.81	2.02	0.54	0	0.74	0.44	2.45	0
3	96.84	0.79	0.2	0.03	0.11	1.13	0.9	0
4	97.03	1.21	0.31	0	0.29	0.74	0.42	0
5	96.36	1.85	0	0.03	0	0.1	1.29	0.37
6	96.54	1.09	0.24	0.03	0.52	0.49	0.88	0.21
7	95.9	1.5	0.25	0.05	0.76	1.5	0.04	0
8	91.28	5.08	1.38	0	1.27	0.91	0.08	0
9	90.95	0.21	1.1	0.12	6.74	0.87	0.01	0
10	95.54	0.45	0.84	0	1.42	0.94	0.81	0

Примечание. 1–6 – неокатанные и слабоокатанные кристаллы темно-красного и коричневого цветов; 7–10 – хорошо окатанные лепешковидные зерна бежевого и красно-бурого цветов.

вверх по разрезу. Содержание «кубоидного» ильменита резко возрастает к вышележащим слоям. Поверхность кристаллов сильно корродированная, ямчатая. Химический состав зерен ильменита относительно однороден (табл. 4).

К продуктам изменения оксида титана относятся лейкоксен, анатаз, брукит. *Лейкоксен* обнаруживается в виде непрозрачных округлых, лепешковидных зерен и угловатых окатанных обломков (рис. 4). Отмечаются сростки лейкоксена с кварцем. Цвет минерала варьируется от серого до коричневого. Поверхность зерен ямчатая, корродированная. Химический состав лейкоксена приведен в табл. 5. *Анатаз* образует дипирами-

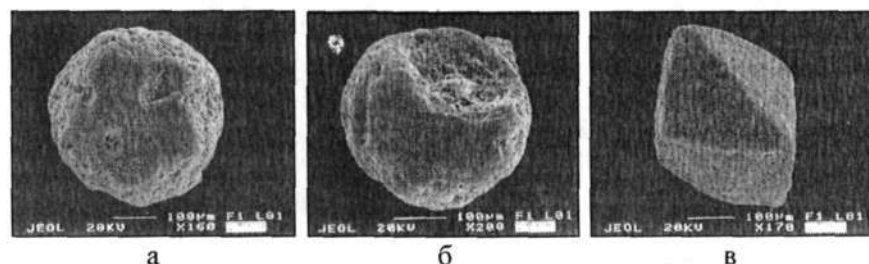


Рис. 3. Окатанные зерна ильменита (а, б) и октаэдровидный ильменит (в).

Таблица 4
Химический состав ильменита, мас. %

№ п/п	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	V ₂ O ₅
1	71.09	25.16	0.93	2.33	0.19	0.3
2	71.16	25.71	1.05	0.9	0.37	0.81
3	65.94	31.1	1.02	0.93	0.42	0.59
4	66.29	30.73	1.04	0.92	0.43	0.59
5	68.49	28.94	0.61	1.01	0.41	0.54

Таблица 5
Химический состав лейкоксена, мас. %

№ п/п	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
1	63.85	32.85	0.68	1.47	0.52	0.48	0.15
2	67.21	30.03	0.91	1.26	0.49	0.1	0
3	67.45	26.69	0.71	1.14	0.64	0.25	0.12
4	66.45	27.4	2.3	1.17	1.85	0.83	0

дальние непрозрачные кристаллы, голубого и зеленовато-желтого цветов. Также присутствуют лейкоксенизированный анатаз и лейкоксен в сростках с анатазом (прозрачные пластины анатаза, наросшие на зерна лейкоксена). *Брукит* встречается в виде оранжевых слабоокатанных таблитчатых кристаллов с шероховатой поверхностью.

К минералам редких земель относятся монацит и ксенотим. *Монацит* представлен среднеокатанными таблитчатыми кристаллами и округлыми зёрнами светло-желтого цвета. Минерал прозрачен и полупрозрачен. В иммерсии видно, что окатанные зёрна моноцита обросли тем же минералом. Кроме того, отмечается темная аутигенная разновидность монацита – куларит, который образует окатанные изометричные зёрна серого и зеленовато-серого цветов с глянцевой поверхностью. *Ксенотим* присутствует в виде мелких обломков кристаллов светло-желтого цвета с перламутровыми цветами интерференции. Поверхность обломков шероховатая.

Ильменорутил представлен угловато-окатанными зёрнами с равномерно шероховатой поверхностью, а также идиоморфными кри-

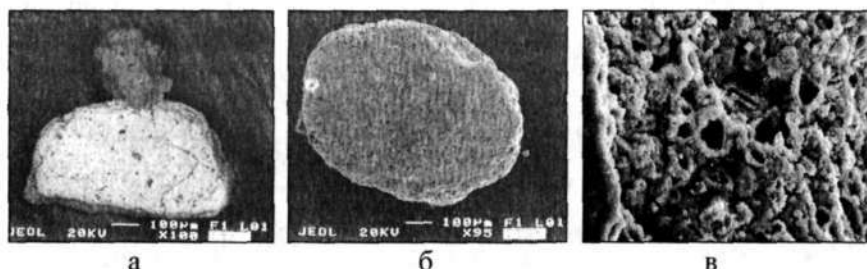


Рис. 4. Угловато-окатанное (а) и окатанное (б) зёрна лейкоксена и характер их поверхности (в).

таллами смоляно-черного цвета (рис. 5). Встречаются сростки ильменорутила с колумбитом. На поверхности зерен отмечаются циркон и примеси в виде светлого волокнистого агрегата, который не удалось точно диагностировать.

Колумбит выглядит как слабо- и среднеокатанные зерна черного цвета. Отмечаются красные внутренние рефлексy: под микроскопом при скрещенных николях цвет минерала красный, при надавливании на зерно появляются красные, розовые, белые оттенки. Измененный колумбит на сколах также дает красные рефлексy.

Хромит встречается в виде слабоокатанных обломков черного цвета с металлическим блеском.

Турмалин представлен окатанными зернами и их обломками синего и коричневого цветов. Поверхности зерен равномерно шероховатые, отмечаются сколы и трещинки.

Ставролит выявлен в форме среднеокатанных обломков оранжевого цвета с корродированной поверхностью.

Моноклинный пироксен, судя по оптическим свойствам, относится к диопсиду. Минерал образует прозрачные призматические кристаллы светло-зеленого цвета с большим углом погасания. В них отмечаются включения циркона. По пироксену развит хлорит.

Амфибол представлен сильно измененными обломками кристаллов светло-зеленого цвета.

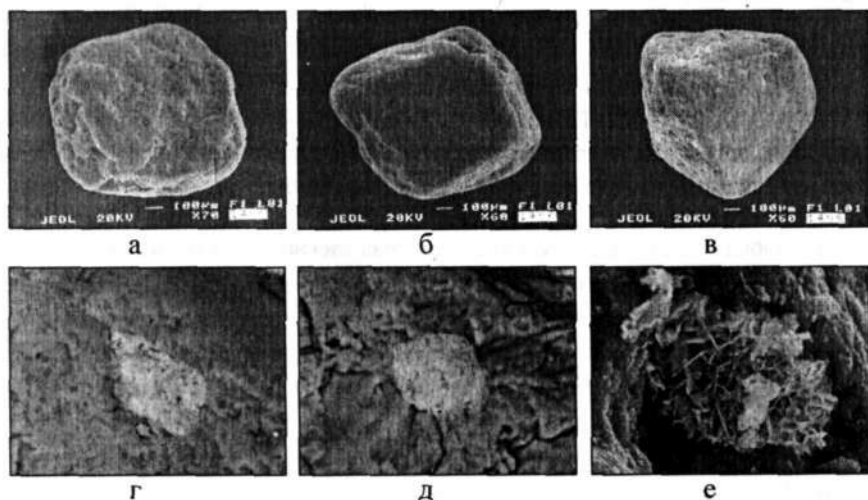


Рис. 5. Угловато-окатанные зерна ильменорутила (а – в) в породах пижемской свиты. Включения циркона (г, д) и примеси неуставленного минерала (е).

Приведенное выше описание акцессорных минералов позволяет отнести большинство из них к аллотигенным образованиям. Это подтверждает традиционное мнение об алмазосодержащих породах проявления Ичетью как об осадочных отложениях в противовес представлениям об их туффизитовой природе [1].

Богатый видовой состав минералов тяжелой фракции указывает на то, что обломочный материал, а вместе с ним и алмазы поступали из разных источников. Среди них, несомненно, были магматические породы основного состава (на что указывает присутствие пироксена, амфибола, хромита). Наличие среди этих минералов слабоустойчивых при транспортировке разновидностей, таких, как пироксен и амфибол, свидетельствует об относительно недалеком от палеороссыпи Ичетью расположении области размыва мафитов – возможных коренных источников алмазов.

Учитывая, что источник сноса обломочного материала находился на юго-западе [3], погребенные массивы алмазосодержащих мафитов необходимо искать скорее всего в районе Четласского Камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбальченко Т. М. Петрографическая характеристика алмазоносных магматитов Полюдова кряжа // Вестн. Перм. ун-та. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1997. Вып. 4. Геология. С. 43–52.
2. Рыбальченко Т. М. Характеристика алмазоносных туффизитов Полюдова кряжа // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. Материалы Всерос. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 144–146.
3. Щербаков Э. С., Плякин А. М., Битков П. П. Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 39–40.
4. Чайковский И. И. Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишерского Урала. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2001. 324 с.

ПОРОВО-ИНТЕРСТИЦИАЛЬНЫЕ КСЕНОМИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ В КАРБОНАДО

*А. Е. Сухарев, В. А. Петровский, В. И. Силаев,
В. Н. Филиппов*

Генезис карбонадо, или в более широком смысле микрополикристаллических алмазов, остается в настоящее время одной из наиболее спорных научных проблем. В этой области знаний существует по крайней мере пять гипотез, имеющих множество своих сторонников. Наиболее традиционной из них является мантийно-магматическая гипотеза, согласно которой карбонадо, так же как и монокристалльные алмазы, имеют хотя и не «трубочно-кимберлитовое», но ксеногенное по отношению к земной коре происхождение [36, 40, 42, 43]. Согласно другим представлениям, карбонадо – продукт корово-мантийных взаимодействий в зонах субдукции [1] или даже результат «перекристаллизации» с участием газовой фазы в условиях земной коры, в ходе которой первичные монокристаллы подвергались сначала дезинтеграции, а затем агломерации с образованием микрополизернистых агрегатов [22]. Кроме того, в настоящее время существуют космогенные гипотезы как в форме представления об импактном образовании карбонадо [20, 21], так и в виде крайне экстремальной идеи о карбонадо – «пришельце из космоса», впервые высказанной, вероятно, С. Хэггерти.

Одним из важнейших источников информации о генезисе карбонадо являются ксеноминеральные (неалмазные) в них примеси, данные о которых до последнего времени оставались весьма ограниченными [42]. Лишь с широким внедрением в практику исследований методов просвечивающей [7–15, 34] и растровой [17–19] электронной микроскопии, а позже особой технологии препарирования образцов [43] стал возможным значительный прогресс в этой области. Объектом наших исследований послужили образцы бразильских карбонадо, отобранные из неоген-четвертичных и современных аллювиальных россыпей.

Общая геологическая характеристика соответствующих алмазонасных территорий и месторождений приводилась ранее [18, 26, 28, 29].

Изученные нами образцы карбонадо представляют собой массивные желвакообразные тела неправильной формы с «заглаженной» поверхностью. Размеры желваков варьируются от 4.7х5х5.4 до 5х10х15 мм, а цвет изменяется от светло-серого до почти черного. В свежем сколе эти образования имеют скрытокристаллическое строение с множеством пор и каверн, заполненных ксеноминеральными примесями. Размер таких пор и каверн колеблется от 2–4 мкм до 0.46х2.5 мм. В целом строение карбонадо имеет явное сходство со строением так называемых алмазитов (фрамезитов), выявленных в некоторых кимберлитовых алмазных месторождениях [40]. В растровом электронном микроскопе рассматриваемые нами карбонадо обнаруживают неравномерную микро- и криптозернистую структуру алмазного агрегата, состоящего из индивидов, значительно различающихся по размеру и морфологии даже в пределах отдельного образца [24, 25, 27–29]. Именно интерстиции индивидов алмазной фазы в этом агрегате и являются в карбонадо основной формой локализации ксеноминеральных примесей, что придает последним вид порово-контактного цемента (рис. 1). Не исключено, что эту интерстициальную минерализацию в карбонадо по происхождению и способу образования можно отождествлять с «межзерненным веществом» в ксенолитах шпинелевых лерцолитов [23].

Результаты наших исследований показали, что в состав порово-интерстициального парастерезиса минералов-примесей в карбонадо входят более 100 минеральных видов и разновидностей (табл. 1), число которых по мере изучения неуклонно возрастает. В это число входят

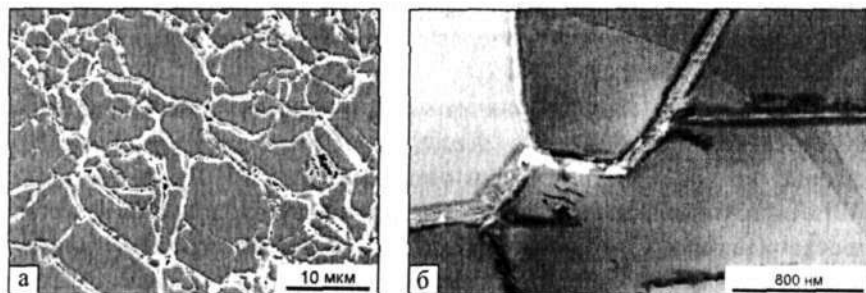


Рис. 1. Ксеноминеральные примеси (светлое) в интерстициях индивидов алмазной фазы (темное) в карбонадо: а – общий вид, б – деталь. РЭМ-изображения в режиме упруго отраженных электронов.

Таблица 1

Минералы-примеси в карбонадо

№ п/п	Объекты Минералы	Россыпи в шт. Минас Жерайс (I)																Россыпи в шт. Мату Гросу (II)								Россыпи в шт. Байя (III)		Частота встречаемости в исследуемых образцах, %
		0	1	2	2/2	3	4	5/2	6/2	6/3	6/5	7/1	7/4	11/2	11/3	11/4	12/3	0	1	2	3	4	5	5/2	*	**		
Самородные металлы																												
1	Fe	++	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	++	24		
2	Fe(Mn)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
3	Fe(Cr)	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	8			
4	Fe(Ni)	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	20			
5	Fe-Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	8			
6	Cr-Fe	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
7	Fe-Cr-Ni	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
8	Fe-Cu-Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	4			
9	Fe-Cu-Mo-W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
10	Fe-Zn	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
11	Fe-W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4			
12	Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4			
13	Ni-Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4			
14	Ni-Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
15	Cu-Zn-Ni	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	8			
16	Cu-Zn	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
17	Cu (Zn)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
18	Cu-Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4			
19	Zn	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
20	Cu-Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	4			
21	Mo-Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	4			
22	Zn-Au	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4			
23	Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	4			
24	Au-Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	8			
25	Au (Cd)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	4			
26	Au-Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	4			
27	Ag	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8			

Продолжение табл. 1

№ п/п	Объекты Минералы	Россыпи в шт. Минас Жерайс (I)														Россыпи в шт. Мату Гросу (II)							Россыпи в шт. Байя (III)	Частота встречаемости в исследуемых образцах, %			
		0	1	2	2/2	3	4	5/2	6/2	6/3	6/5	7/1	7/4	11/2	11/3	11/4	12/3	0	1	2	3	4	5		5/2	*	**
28	Pb-Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4
29	Pb-Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	4
30	Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	4
31	Fe-Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4	
32	Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	8	
33	Bi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4	
34	W (Cu, Zn, Pb)	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Карбиды																											
35	Муассанит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	4
36	Когенит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Сульфиды (C)																											
37	Пирит	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16
38	Халькопирит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4	
39	Пирротин	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
40	Миллерит-троилит	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
41	Хизлеудит	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
42	Пентландит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4	
43	Сфалерит	+	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
44	Галенит	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	16	
45	Акантит	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
Галиты (I')																											
46	Котунит	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16
47	Галит	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	20	
48	Сильвин	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
Оксиды, гидроксиды (OK)																											
49	Рутил	++	-	+	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	-	+	40
50	(Ti, V)O ₂	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
51	(Ti, Fe, V)O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
52	(Ti, Fe, Nd)O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
53	(Ti, Fe, V, Nb)O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4

Продолжение табл. 1

№ п/п	Объекты Минералы	Россыпи в шт. Минас Жерайс (I)														Россыпи в шт. Мату Гросу (II)							Россыпи в шт. Байя (III)		Частота встречаемости в исследуемых образцах, %			
		0	1	2	2/2	3	4	5/2	6/2	6/3	6/5	7/1	7/4	11/2	11/3	11/4	12/3	0	1	2	3	4	5	5/2		*	**	
56	(Ti, Si)O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
57	Твердые растворы на основе рутила	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	4	
58	Ильменит	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	
59- 63	Шпинелиды	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
64- 65	Струверит- ильменорутил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	4	
66	Церианит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	4	
67	Cu ₂ Sb ₂ O ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	4	
68	Кварц	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	20	
69	Гидрогетит	+++	+	+	-	+	+	+	++	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	+	48	
70	Гематит	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	36	
71	Псидомелан	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
Силикаты (СЛ)																												
72- 75	Флогопит, алюмоселадонит- мусковит, каолинит, аллофан	++	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	++	52
76	Антигорит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
77	Глауконит	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
78	Альбит	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	
79	Кианит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	12	
80	Ставролит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4	
81	Анальцим	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	4	
82	Циркон	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	8	

Окончание табл. 1

№ п/п	Объекты Минералы	Россыпи в шт. Минас Жерайс (I)																Россыпи в шт. Мату Гросу (II)								Россыпи в шт. Байя (III)		Частота встречаемости в исследуемых образцах, %
		0	1	2	2/2	3	4	5/2	6/2	6/3	6/5	7/1	7/4	11/2	11/3	11/4	12/3	0	1	2	3	4	5	5/2	*	**		
84- 86	Твердые растворы на основе циркона	++++	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	28	
Кислородные соли (КС)																												
87	Апатит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4		
88	Ксенотим	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	36	
89	Ксенотим Si-содержащий	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4		
90	Ксенотим- цирконовые твердые растворы	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8		
91	Моноксит	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	++	24		
92	Флоренсит	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	12		
93- 96	Ca-Ba-Sr-Pb Алюмофосфаты	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	28		
97	HSrPO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4		
98	Сульфаты Ca-Fe	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	16		
99	Англезит	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4		
100	Халькантит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4		
101	Барит	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	+	24		
102	Арканит	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	4		
103	Алуинитоподобная фаза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	4		
104	Ярозитоподобная фаза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	4		
105	Ti(SO ₄) ₂ ·nH ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	4		
106	Ca(Si, Ti)SO ₄ I ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	4		
107	Кальцит	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	8		

Примечание. Встречаемость в отдельных образцах: (+) – единичные зерна; (++) – редкая; (+++) – умеренная; (++++) – частая.

* – данные авторов, ** – данные А.Б.Максеева (Максеев и др., 2002). Жирным шрифтом выделены названия минералов, впервые выявленных в карбонатах авторами.

представители практически всех типов и большей части классов современной минеральной номенклатуры. Как показали расчеты, распределение минералов-примесей по упомянутым таксонам весьма существенно отличается от генерального распределения минералов в земной коре. Среди минералов-примесей в карбонадо оказалось аномально много простых веществ (самородных металлов и карбидов) и, напротив, относительно мало силикатов и кислородных солей. Кроме того, рассматриваемый парастерезис в сравнении с минеральным континуумом земной коры характеризуется меньшей долей сульфидов, но большей долей оксидов. В целом совокупность минералов-примесей, выявленных в карбонадо, является промежуточной между земно-коровым и «лунно-мантийным» минеральными континуумами, больше тяготея, однако, к последнему (табл. 2).

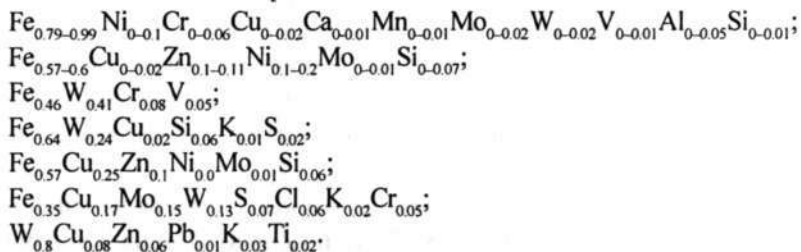
Онтогенический анализ показал, что ксеноминералы карбонадо по своему происхождению могут быть подразделены на три группы: 1) сингенетическую, 2) эпигенетическую эндогенную, 3) эпигенетическую экзогенную. Минералы первой группы, вероятно, кристаллизовались близко одновременно с алмазной фазой, на что прямо указывает характер их сростаний с алмазными индивидами. Во вторую группу входят минералы, попавшие в карбонадо после образования алмазной фазы, но явно в эндогенной обстановке. К третьей группе мы отнесли минералы, образование которых возможно преимущественно в экзогенных условиях, отвечающих нахождению карбонадо в аллювиальных россыпях. Ниже приводится характеристика наиболее интересных минералов – представителей упомянутых генетических групп.

Таблица 2

Распределение минералов-примесей в карбонадо по минеральным типам в сравнении с минеральными континуумами земной коры и земной мантии (%)

Типы минералов	Земная кора [32]	Земная мантия (Луна) [32]	Минералы-примеси в карбонадо
Простые вещества	2.91	15.05	34.48
Галиды	4.13	Нет	3.45
Оксиды	12.18	23.66	18.1
Халькогениды	17.18	11.83	9.48
Силикаты	26.66	37.63	16.38
Кислородные соли	36.17	11.83	13.11

Самородные металлы наблюдаются в виде субмикронных и более крупных (до 60 мкм) выделений в порах и интерстициях алмазного агрегата, а также в форме микропленок на поверхностях алмазных индивидов. По составу среди этих минералов преобладают твердые растворы на основе железа, никеля и хрома. Большой интерес представляют собой смеси кристаллохимически некогерентных металлов – Fe, Cr, V, Cu, Mo, W. Примером таких смесей могут служить следующие выявленные нами фазы:



Обнаружение таких металлических фаз в карбонадо, вероятно, указывает на высокобарические условия минералообразования, при которых происходило сближение металлов по кристаллохимическим свойствам и значительное расширение полей их взаимного растворения [37]. Следовательно, по меньшей мере часть выявленных в карбонадо самородно-металлических минералов может оказаться вполне сингенетичной алмазной фазе.

Карбиды, представленные когенимом и муассанитом, выявлены нами в карбонадо впервые. Эти минералы наблюдаются, как правило, в виде отдельных индивидов пинакоидальной формы размером до 10–15 мкм. Кроме того, когеним установлен в очень необычных волосовидных индивидах толщиной до 5–8 и длиной до 100 мкм (рис. 2).

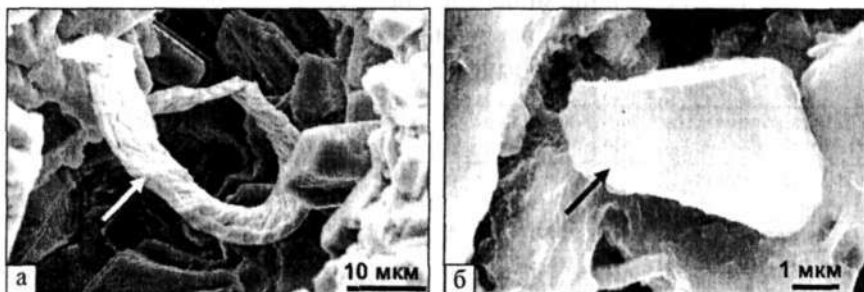


Рис. 2. Выделения когенима (а) и муассанита (б) в микропорах карбонадо. РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.

Сульфидные включения в карбонадо относительно редки. Они большей частью встречаются в микропорах в виде зерен неправильной формы размером от 0.5×1.5 до 5×9 мкм. Состав сульфидных фаз аппроксимируется несколькими формулами: MeS_{1-x} , MeS , Me_{1+x}S , Me_2S_2 , Me_9S_8 , Me_3S_2 . В число катионов входят Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Ag. Микрозондовый анализ показал, что большинство выявленных в карбонадо сульфидов не являются строго стехиометричными соединениями, представляя собой, вероятно, сульфидные твердые растворы, которые имеют значительное сходство с сульфидными включениями в кимберлитовых монокристалльных алмазах [3, 5].

Оксиды в рассматриваемом парастерезисе реализованы множеством минеральных видов и разновидностей, часть которых обнаруживается только в составах твердых растворов. Основным оксидным минералом здесь является рутил, встречающийся в виде идиоморфных дипирамидально-призматических кристаллов (рис. 3, а, б) и необычных для рутила каплевидных форм (рис. 3, в, г). Кроме того, здесь изредка встречаются «воронковидные» образования, появившиеся в результате обрастания рутилом стенок конусовидных микрополостей (рис. 3, д). Такая рутиловая минерализация очень похожа на магматогенные газовой-конденсатные выделения в островодужных базальтах [35]. По составу все рассматриваемые оксидные фазы можно подразделить на следующие разновидности: TiO_2 , $(\text{Ti}_{0.56}\text{Si}_{0.44})\text{O}_2$, $(\text{Ti}_{0.98}\text{V}_{0.01}(\text{Fe},\text{Nb})_{0.01})\text{O}_2$, $(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{V}_{0.01})\text{O}_2$, $(\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe},\text{Nd})_{0.02})\text{O}_2$, $(\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.01}\text{U}_{0.04})\text{O}_2$, $(\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{Cr}_{0.01})\text{O}_2$.

Особое значение имеет факт обнаружения в карбонадо выделений частично распавшихся твердых растворов на основе TiO_2 (рис. 3, е). Ранее подобные фазы были установлены в кимберлитовых алмазоносных трубках [16] и мантийных ксенолитах [38]. Микрозондовый анализ показал, что в нашем случае в пределах таких образований на фоне их матрикса, отвечающего по составу рутилу, выделяются локальные участки весьма сложного состава, явно имеющие отношение к экссолуции: 1) $(0.36-0.75)\text{TiO}_2 + (0.25-0.64)(\text{Y}_{0.0-0.82}\text{Ce}_{0.0-0.54}\text{La}_{0.0-0.24}\text{Nd}_{0.0-0.19}\text{Gd}_{0.0-0.03}\text{Dy}_{0.0-0.06}\text{Er}_{0.0-0.05}\text{Th}_{0.0-0.03})\text{PO}_4$; 2) $0.57\text{FeO} + 0.13\text{ZrSiO}_4 + 0.14\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.08\text{SiO}_2 + 0.03\text{K}_2\text{O} + 0.02\text{TiO}_2 + 0.03\text{P}_2\text{O}_5$; 3) $0.62\text{ZrSiO}_4 + 0.19\text{FeO} + 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.01\text{CaO} + 0.08\text{P}_2\text{O}_5$. Все это позволяет сопоставить найденные в карбонадо твердые растворы на основе рутила с Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидными твердыми растворами, выявленными в монокристалльных алмазах Среднего Урала [31, 32].

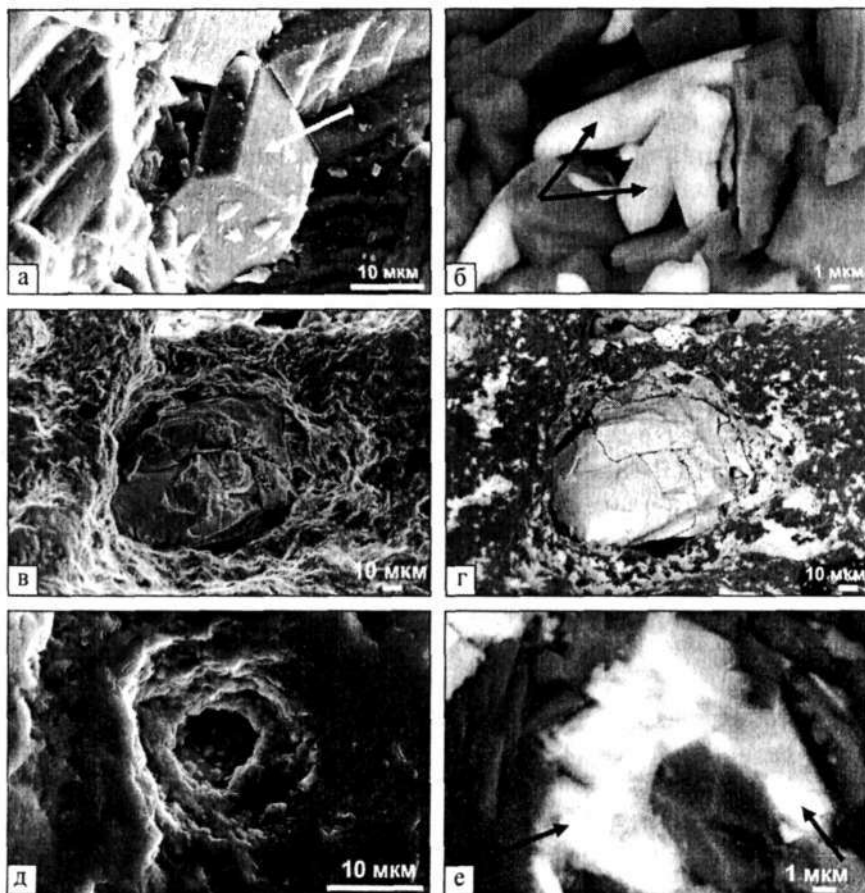


Рис. 3. Выделения рутила (а–д) и твердых растворов на основе рутила (е) в карбонадо. РЭМ-изображения в режиме вторичных (а, в, д) и упруго отраженных (б, г, е) электронов.

Кроме описанных выше рутилоподобных фаз в карбонадо установлен ряд других оксидных минералов, а именно Si-содержащий ильменит состава $(\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})(\text{Ti}_{0.71}\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.13}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_3$, кварц (подтверждено рентгеноструктурным методом), церианит состава $\text{Ce}_{0.49}\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.05}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.07}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$ (рис. 4), гематитоподобная фаза состава $(\text{Fe}_{1.11-1.36}\text{Al}_{0.35-0.64}\text{Si}_{0-0.34}\text{Cr}_{0-0.16}\text{Cu}_{0-0.08}\text{Mn}_{0-0.02}\text{W}_{0-0.05})_2\text{O}_3$, гидрогетит.

Среди примесных **силикатов** наибольший интерес представляют циркон и специфические твердые растворы на основе циркона. Большая

часть этих минералов наблюдается в форме каплевидных частиц, как бы «впаянных» в алмазное вещество карбонадо (рис. 5, а, б), а также в виде нетипичных для циркона неправильных выделений, локализованных в интерстициях индивидов алмазной фазы (рис. 5, в-е). Как показали наши исследования, упомянутые цирконоподобные твердые растворы характеризуются



Рис. 4. Нарастание церанита на алмазную фазу в карбонадо. РЭМ-изображение в режиме вторичных электронов.

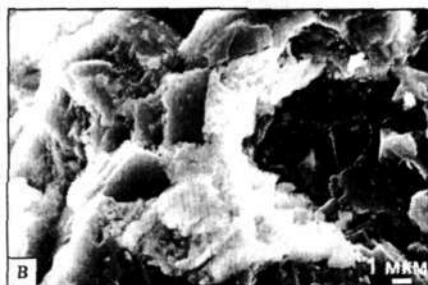
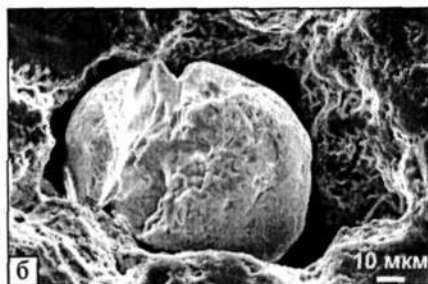
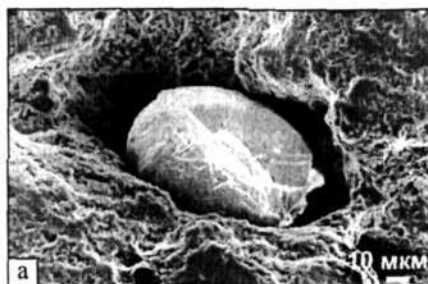


Рис. 5. Каплевидные (а, б) и ксеноморфные (в-е) выделения циркона в карбонадо. РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.

ются весьма многокомпонентным и широко варьирующим составом при сохранении фазовой гомогенности, являясь, вероятно, продуктом высокотемпературного и высокобарического минералообразования [30].

Среди **кислородных солей**, обнаруженных в составе минералов-примесей в карбонадо, преобладают фосфаты, представленные как простыми минеральными видами (апатитом, ксенотимом, монацитом), так и сложными поликомпонентными твердыми растворами фосфат-алюмофосфатного состава [28, 29]. Помимо упомянутых фосфатов здесь также выявлены стронциевый гидрогенфосфат и ассоциация сульфатных минералов. В последнюю входят не только хорошо известные в карбонадо барит и ангидрит, но и впервые установленные нами алуни-то- и ярозитоподобные фазы (рис. 6, в), состав которых аппроксимируется формулами $\text{NaAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ и $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ti})\text{Fe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$. Кроме того, в исследованных нами образцах выявлен сульфат титана (рис. 6, г) с составом, рассчитывающимся на примерную формулу $\text{Ti}[\text{SO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

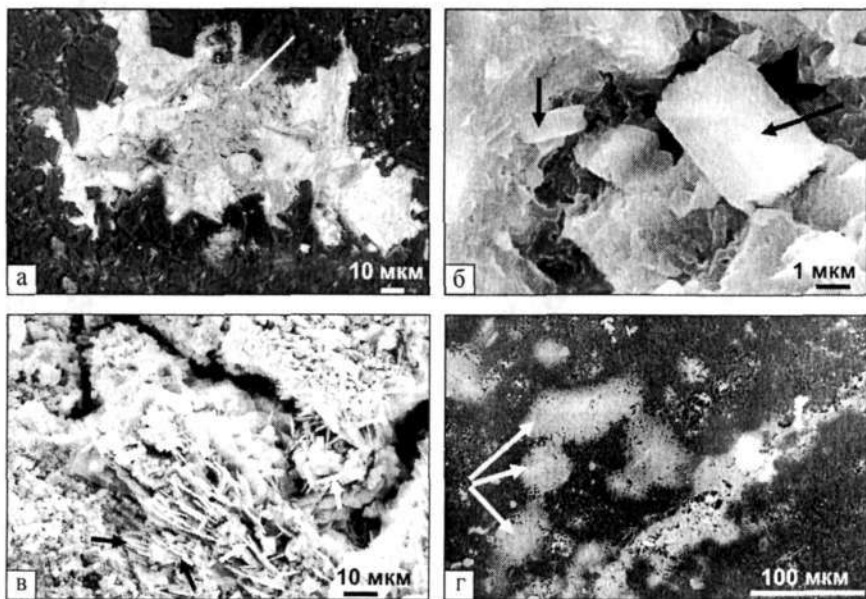


Рис. 6. Выделения алюмоселадонита в окружении рутила (а), монокристаллов ангидрита (б), алуни-то- и ярозитоподобных минералов (в) и титанового сульфата (г) в карбонадо. РЭМ-изображения в режимах вторичных (б, в) и упруго отраженных (а, г) электронов.

Как известно, в настоящее время господствует тенденция отнесения всех ксеноминеральных примесей в алмазах к сингенетическим включениям. Это распространяется не только на пороодообразующие минералы мантийных магматических пород, но и на минералы, характерные для эндогенных и экзогенных процессов минералообразования в условиях земной коры, например на полевые шпаты [2], магнезит [4], барит, кварц, кальцит [41] и даже на K-Na хлориды [39]. Судя по полученным нами онтогенетическим данным, такое огульное отнесение минералов-примесей к только сингенетическим образованиям не всегда обоснованно.

Мы считаем, что в карбонадо к первичным включениям можно уверенно отнести циркон, большую часть рутила, а также твердые растворы на основе этих минералов. На сингенетичность всех этих минералов указывает прежде всего характер их сростаний с алмазом. О том же свидетельствует своеобразная каплевидная форма многих выделений упомянутых фаз, дающая основание предполагать их захват в виде расплавных капель. Вероятность таких эффектов при алмазообразовании уже рассматривалась [6]. Следует также подчеркнуть, что многое в составе и строении твердых растворов, выявленных в карбонадо, имеет аналогию с так называемыми ювенильными включениями Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидных твердых растворов [31, 32].

К первичным включениям мы также относим ксенотим, поскольку соответствующий минал установлен нами в составе твердых растворов на основе циркона [30], а еще ранее был выявлен в составе «ксенотим-цирконовых образований переменного состава» из микрополикристаллических алмазов кимберлитовых месторождений [13, 34]. Несколько сложнее этот вопрос решается в отношении самородно-металлических минералов, поскольку такие фазы имеют широкое распространение в геологических объектах самого разного происхождения. Тем не менее мы полагаем, что многие из выявленных в карбонадо самородных металлов, особенно необычные металлические смеси, могут иметь сингенетическое происхождение.

Большинство других минералов, обнаруженных нами в карбонадо, мы относим к эпигенетическим эндогенным (часть рутила, ильменит, шпинелидные и стрюверит-ильменорутиловые твердые растворы, гематит, церианит, сульфиды) и экзогенным (каолинит, антигорит, монацит, фосфат-алюмофосфатные твердые растворы, сульфаты, карбонаты, галиды, гидрогетит) включениям. Мы предполагаем, что кристалли-

зация минералов первой из этих двух групп могла происходить в результате конденсации из магматогенного флюида в ходе флюидизатной транспортировки карбонадо к земной поверхности. Образование эпигенетических включений второго рода, вероятно, происходило уже в экзогенной обстановке, включая пребывание карбонадо в аллювиальных россыпях.

Таким образом, полученные нами результаты дают все основания присоединиться к сторонникам мантийно-магматической гипотезы происхождения карбонадо. При этом, однако, обращает на себя внимание тот факт, что среди минералов-примесей в этих объектах практически нет сингенетических спутников кимберлитовых и лампроитовых алмазов, а именно оливина, хромшпинелидов, хромистого пироба, пироп-альмандин, хромсодержащих клинопироксенов (парагенезисов У- и Э-типов). Следовательно, наши данные еще раз подтверждают выводы о «некимберлитовой» природе коренных источников карбонадо. Нам представляется, что состав предположительно первичных минералов-примесей в этой разновидности алмазов соответствует иоцит-рутил-цирконовой ассоциации минералов-спутников, выявленной в алмазных месторождениях «уральского» флюидизатно-эксплозивного типа.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 05-05-64615) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-5191.2006.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В. П., Зинчук Н. Н. Геодинамические аспекты алмазообразования // Стрoение, геодинамика и минерагенические процессы: Материалы междунар. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 20–22.
2. Буланова Г. П., Аргунов К. П. Включения К-полевого шпата в кристаллах алмаза из трубки «Мир» // ДАН СССР, 1985. № 4. С. 953–956.
3. Буланова Г. П., Варшавский А. В., Лескова Н. В., Никишова Л. В. К вопросу о «центральных» включениях в природных алмазах // ДАН СССР, 1979. Т. 244. № 3. С. 704–710.
4. Буланова Г. П., Павлова Л. П. Ассоциация магнезитового пиролита в алмазе из трубки «Мир» // ДАН СССР, 1987. Т. 295. № 6. С. 1452–1456.
5. Гаранин В. К., Крот А. Н., Кудрявцева Г. П. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов. М.: Изд-во МГУ, 1988. 48 с.
6. Гневушев М. А., Футергендлер С. И. Следы магматического расплава в алмазах // Геология и геофизика, 1965. № 2. С. 155–157.

7. Горшков А. И., Бершов Л. В., Винокуров С. Ф. Карбонадо из округа Ленкойш, штат Бая (Бразилия): минеральные включения, физические свойства, геохимические особенности и условия образования // Геология рудных месторождений, 1997. Т. 39. № 3. С. 269–277.

8. Горшков А. И., Винокуров С. Ф., Солодов Д. И. и др. Поликристаллический алмаз из трубки «Удачная» (Якутия): минералого-геохимические и генетические особенности // Литология и полезные ископаемые, 1998. № 6. С. 588–603.

9. Горшков А. И., Винокуров С. Ф., Рябчиков И. Д. и др. Минералого-геохимические особенности золотоносного карбонадо из округа Пошареу, штат Мату Гроссу (Бразилия) // Геохимия, 2000. № 1. С. 3–15.

10. Горшков А. И., Селиверстов В. А., Байков А. И. и др. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке // Геология рудных месторождений, 1995. Т. 37. № 1. С. 54–66.

11. Горшков А. И., Селиверстов В. А., Сивцов А. В. и др. О первой находке самородного алюминия в карбонадо // Геология рудных месторождений, 1996. Т. 38. № 4. С. 381–383.

12. Горшков А. И., Титков С. В., Рябчиков И. Д., Бершов Л. В. Включения в поликристаллических и полупрозрачных природных алмазах по данным аналитической электронной микроскопии // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков. Т. 2. М.: ООО «Связь-Принт», 2002. С. 248–249.

13. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В., Бершов Л. В. Редкоземельные минералы в карбонадо из якутских алмазных месторождений // Геохимия, 1996. № 6. С. 501–506.

14. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В. и др. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных месторождений // Геохимия, 1995. № 4. С. 588–591.

15. Горшков А. И., Янь Нань Бао, Титков С. В. и др. Поликристаллический агрегат алмаза – борт – из кимберлитовой трубки Шенли (Китай): особенности роста, минеральные включения, генезис // Геохимия, 1999. № 1. С. 82–89.

16. Ковальский В. В., Буланова Г. П., Никишов К. Н. и др. Состав гранатов, хромитов и рутилов, ассоциирующих с алмазами из кимберлитовых трубок Якутии // ДАН СССР, 1979. Т. 247. № 4. С. 946–951.

17. Макеев А. Б., Иванух В., Обыден С. К. и др. Взаимоотношение алмаза и карбонадо (по материалам исследования бразильской и среднетиманской коллекций) // Доклады РАН, 2003. Т. 393. № 3. С. 393–397.

18. Макеев А. Б., Иванух В., Обыден С. К. и др. Минералогия, состав включений и катодолуминоесценция карбонадо из штата Бая, Бразилия // Геология рудных месторождений, 2002. Т. 44. № 2. С. 99–115.

19. Макеев А. Б., Филиппов В. Н., Обыден С. К. и др. Минералогическая характеристика бразильских карбонадо из штатов Бая и Минас Жерайс // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 162–165.

20. Мальков Б. А. Бразильские карбонадо – самые барофильные и тугоплавкие горные породы на Земле // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. № 4. С. 5–6.

21. Мальков Б. А. Бразильские карбонадо – продукт гипербарической кристаллизации импактного расплава // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: Материалы совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 79–82.

22. Маракушев А. А., Перцев Н. Н., Зотов И. А. и др. Некоторые петрологические аспекты генезиса алмаза // Геология рудных месторождений, 1995. Т. 37. № 2. С. 105–121.

23. Петров Т. Г., Ляпичев И. Г., Суслев Г. И., Книзель А. А. Межзеренное вещество в ксенолите шпинелевого лерцолита // Записки ВМО, 1993. № 2. С. 138–144.

24. Петровский В. А., Карфункель И., Мартинс М. и др. Морфологическое и субструктурное строение природных карбонадо // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004. № 4. С. 73–85.

25. Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П. и др. Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия) // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар: Геопринт, 2003. № 33. С. 41–69.

26. Петровский В. А., Мартинс М., Каблис Г. Н. и др. Поликристаллические алмазные образования из россыпей бассейна реки Макаубас (Бразилия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2003. № 9. С. 2–6.

27. Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. С., Мартинс М. Поликристаллические алмазы (карбонадо) из аллювиальных россыпей Центральной и Восточной Бразилии // Россыпи и месторождения кор выветривания: факты, проблемы, решения: Материалы XIII Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Пермь, 2005. С. 264–266.

28. Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. С., Мартинс М. Карбонадо: краткое резюме исследований // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2004. № 11. С. 7–13.

29. Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. С., Мартинс М. Новый вклад в минералогию карбонадо: резюме итогов исследования // Геология алмаза – настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России). Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2005. С. 695–705.

30. Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. С., Филиппов В. Н. Включения твердых растворов на основе циркона в алмазах // Доклады РАН, 2006. Т. 411. № 2. С. 240–245.

31. Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И. и др. Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 114 с.

32. Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н. Новый тип сингенетических ксеноминеральных включений в алмазе // Доклады РАН, 2004. Т. 394. № 1. С. 96–100.

33. Силаев В. И., Юхтанов П. П., Плоскова С. И. и др. Кадастр минералов европейского Северо-Востока России как отражение минеральной организации геологических комплексов. Сыктывкар: Геолпринт, 2003. 76 с.

34. Титков С. В., Горшков А. И., Винокуров С. Ф. и др. Геохимия и генезис карбонадо из якутских алмазных месторождений // Геохимия, 2001. № 3. С. 261–270.

35. Шарапов В. Н., Акимцев В. А., Ащепков И. В., Черепанов А. Н. О физико-химической динамике отложения компонентов из магматогенной газовой фазы над мантийными магматическими очагами базитового расплава // Геохимия, 2004. № 12. С. 1271–1284.

36. Шелков Д., Верховский А. Б., Милледж Х. Дж., Пиллинджер К. Т. Карбонадо Бразилии и Убанги: сравнение с другими формами микрокристаллических алмазов на основе изотопов углерода и азота // Геология и геофизика, 1997. Т. 38. № 2. С. 315–322.

37. Щербина В. В. Об изменении химических свойств элементов при высоких давлениях // ДАН СССР, 1967. Т. 173. С. 1164–1165.

38. Haggerty S. E. Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths // Mantle xenoliths / Ed. P. H. Nixon. Chichester J. Wiley and Sons. 1987. P. 671–690.

39. Feng C., Jingao G., Lichang C., Cauru L. First discovery of high-potassium and high-chlorine inclusions in Diamond // Chinese Science Bull., 1992. V. 37. № 18. P. 1557–1560.

40. Kurat G., Debosi G. Garnet and diopside-bearing diamondites (framesites) // Mineral. Petrol., 2000. V. 69. P. 143–159.

41. Mitchell R. S., Giardini A. A. Some mineral inclusions from African and Brazilian Diamonds: their nature and significance // Amer. Mineral., 1977. V. 62. № 7–8. P. 756–762.

42. Trueb L. B., Buttermann W. C., de Wys E. C. Carbonado-natural polycrystalline diamond // Science, 1969. V. 165. № 3895. P. 799–802.

43. Wirth R., Rocholl A. Nano Crystalline Diamond from the Earth's mantle underneath Hawaii // Earth and Planet Sci. Lett., 2003. V. 211. № 3–4. P. 357–369.

НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.И. Ракин, В.И. Каткова, Б.А. Макеев

Оксалаты кальция в природе, например в осадочных породах и биогенных конкрементах, встречаются главным образом в форме тетрагонального дигидрата (уэделлита) и моноклинного моногидрата (уэвеллита). Кристаллы оксалата кальция моногидрата (ОКМ) и дигидрата (ОКД) относятся к группе наиболее значимых патогенных биоминералов, представляющих опасность для живого организма. Иногда в уролитах наблюдаются взаимные псевдоморфозы дигидрата и моногидрата оксалатов кальция [1, 2]. В научной литературе описано восемь кристаллических разновидностей оксалатов кальция: три вида ОКМ, включающих две полиморфные модификации [8, 10], тетрагональный ОКД [5], триклинный тригидрат [7] и три вида безводного оксалата кальция – α , β , γ [11]. В наших экспериментах рентгенографически были зафиксированы только моноклинный ОКМ и тетрагональный ОКД. В данной работе основное внимание уделено условиям образования дигидрата и моногидрата оксалата кальция, особенностям их перекристаллизации в растворах и трансформации при термической деструкции.

Ранее нами было установлено, что в гелевых средах в широком диапазоне кислотности среды (рН от 1 до 9) при встречной диффузии оксалат-иона (щавелевой кислоты) и Ca^{2+} (хлорида кальция) и в условиях относительно небольшой скорости кристаллизации образуется моногидрат оксалата кальция, кристаллы которого обычно сдвойникованы и расщеплены [3]. Для экспериментов растворы реагентов готовились с тем же значением рН, что и гелевая среда – силикагель. В рамках диффузионной модели были оценены скорость поступления реагентов и максимально возможная скорость реакции в начальной зоне реакции, располагающейся по середине столбика геля длиной 5 см. Начальные концентрации реагентов в растворах составляли 0.5 моль/л. Принимая во внимание малую величину произведения растворимости оксалата кальция и значения коэффициентов диффузии реагентов в гелях, составляющих менее 10^{-5} см²/с,

скорость поступления вещества в зону реакции при стационарной диффузии в гелевой колонке достигает 10^{-6} моль·см⁻³·мин⁻¹. В реальности, диффузия компонентов далека от стационарной, и скорость процесса бывает на порядок меньше — 10^{-7} моль·см⁻³·мин⁻¹. При таких скоростях диффузии и химической реакции в наших экспериментах в указанном диапазоне pH всегда образовывался моногидрат оксалата кальция [3].

Так, при pH=1 в гелевой среде формировались изометричные прозрачные кристаллы ОКМ размерами до 1 мм с гранями следующих простых форм (перечислены по степени встречаемости): {100}, {010}, {021}, { $\bar{1}2\bar{1}$ } (рис. 1), что согласуется с расчетами по теории Хартмана-Пердока, выполненными А.Милланом [8]. Грани были определены нами на основе элементарной ячейки с параметрами: $a = 6.290$, $b = 14.583$, $c = 10.116$ Å, $\beta = 109.46^\circ$ [10]. Грани простой формы {10 $\bar{1}$ } появляются на кристаллах на более ранних этапах роста, но при понижении пересыщения раствора в зоне роста в ходе процесса распадаются на серию узких граней ($1\bar{2}\bar{1}$) и ($12\bar{1}$) (рис. 1). С увеличением водородного показателя (pH=2) на кристаллах появляется новая простая форма {001} (рис. 2). Наличие этой грани ранее отмечалось только у природных кристаллов [4]. Большинство кристаллов образуется в виде двойников типа “ласточкингого хвоста” с многочисленным расщеплением. На субиндивидах чаще представлены грани (100), ($0\bar{2}\bar{1}$) и (001), формирующие совместно острую вершину (рис. 2). При дальнейшем повышении pH происходит интенсивное расщепление кристаллов, особенно с входящих углов в сростках. В конечном виде такой расщепленный кристалл напоминает сферокрис-

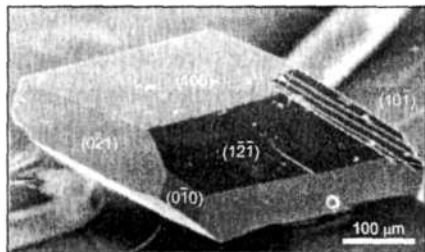


Рис. 1. Типичный кристалл моногидрата оксалата кальция, выросший в гелевой системе (pH 1).

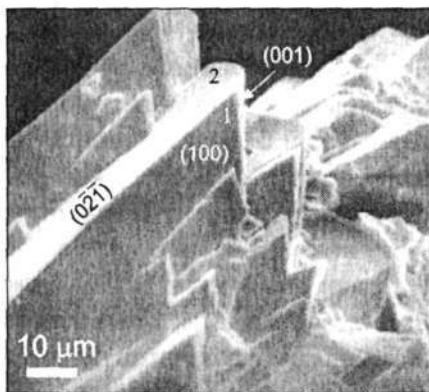


Рис. 2. Расщепление и двойникование кристаллов моногидрата оксалата кальция при исходном значении pH 7. Цифрами 1 и 2 указаны субиндивиды, находящиеся в двойниковом положении.

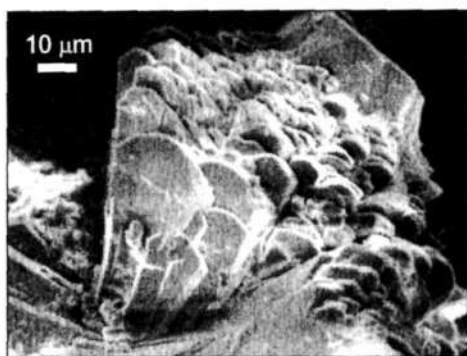


Рис. 3. Расщепленные кристаллы I типа (по А. Миллану [8]), полученные в гелевой среде (рН 8) без органических веществ.

ней ($0\bar{2}1$). Угол между нормальными к граням (001) двойников составляет около 40° . А. Миллан [8] выделил два типа кристаллов ОКМ, образующихся в системах, содержащих растворенные органические молекулы (тип I), и растущих в чистых растворах (тип II). Таким образом, кристаллы, приведенные на рис. 1, 2, относятся к типу II, а на рис. 3 – к типу I. Однако в наших экспериментах кристаллы обоих типов получены в одной системе. Отличалось только значение рН силикатного геля.

Экспериментальная часть

В экспериментах с водными растворами ставилась задача определения вида кристаллического соединения оксалата кальция, образующегося при больших скоростях химической реакции. В ходе опытов в непрерывно перемешиваемый раствор, содержащий оксалат-ионы при разных исходных значениях рН, по каплям добавляли раствор хлорида или нитрата кальция. Все время контролировался водородный показатель раствора с точностью до 0.01. Нужное значение рН в исходном растворе щавелевой кислоты, как и в гелевых системах, создавалось путем добавления раствора едкого натра. Скорость поступления ионов кальция в ходе отдельного эксперимента выдерживалась постоянной. Она составляла в разных экспериментах от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³·мин⁻¹. В ходе опыта значение отношения иона кальция к оксалат-иону $\text{Ca}^{2+}/(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ в растворе монотонно увеличивалось. Темпы смешивания составляли в расчете на скорость увеличения ионного отношения 0.03–0.06 мин⁻¹.

талл радиально-лучистого строения, что часто наблюдается в экспериментах [6, 8]. Исходя из симметрии сдвойникованных кристаллов нами было высказано предположение, что двойникование ОКМ происходит по плоскости (100) структуры, согласно выбранной нами элементарной ячейке. В связи с этим поверхность, образованная гранями (001) двойников, искривлена (рис. 2). То же происходит и с поверхностью контакта гра-

Таким образом, стехиометрические количества компонентов, необходимые для формирования оксалата кальция моногидрата и дигидрата в растворе достигались за время получасового эксперимента. Типичные кривые титрования для одной из серий экспериментов с хлоридной системой показаны на рис. 4. Изменения водородного показателя растворов в зависимости от его исходного значения в разных экспериментах были различны, что согласуется с известными закономерностями смешения растворов солей слабых и сильных кислот.

Анализ свежего отфильтрованного и высушенного осадка, полученного в ходе экспериментов, показал наличие в нем дигидрата оксалата кальция (ОКД), в котором в небольшом количестве присутствует ОКМ (табл. 1). Причем содержание ОКМ, судя по интенсивности и количеству рентгеновских рефлексов, уменьшается монотонно от максимального в первом эксперименте до нуля – в шестом, что не противоречит широко известным наблюдениям, согласно которым ОКМ легче образуется

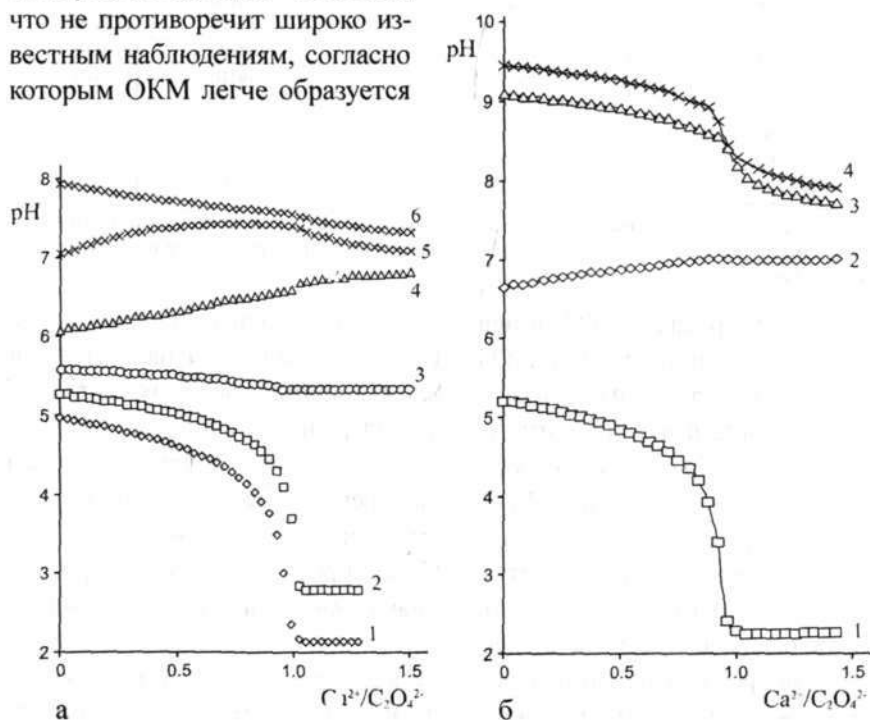


Рис. 4. Изменения водородного показателя (рН) в растворе в ходе экспериментов с хлоридной (а) и нитратной (б) системами. Цифрами указаны номера экспериментов.

Таблица 1

Основные дифракционные пики оксалата кальция,
полученного в хлоридной системе

d	1		2		3		4		5		6	
	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ
	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)	hkl(0)
6195	200(97)	-	200(100)	-	200(100)	-	200(100)	-	200(82)	-	200(87)	-
596	-	10-1(14)	-	10-1(21)	-	10-1(22)	-	10-1(32)	-	-	-	-
582	-	110(24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
439	211(44)	-	211(37)	-	211(37)	-	211(40)	-	211(36)	-	211(39)	-
389	310(11)	-	310(9)	-	310(11)	-	310(11)	-	310(13)	-	311(12)	-
363	002(18)	020(18)	002(20)	020(20)	002(11)	020(11)	002(13)	020(13)	002(89)	020(89)	002(11)	020(11)
308	400(17)	-	400(18)	-	400(17)	-	400(18)	-	400(18)	-	400(17)	-
297	-	20-2(7)	-	20-2(11)	-	20-2(1)	-	-	-	-	-	-
291	-	310(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2763	411(100)	-	411(87)	-	411(96)	-	411(96)	-	411(100)	-	411(100)	-
248	-	-	-	-	-	112(3)	-	112(3)	-	-	-	-
2412	510(16)	-	510(16)	-	510(16)	-	510(15)	-	510(16)	-	510(17)	-
2394	103(15)	-	103(15)	-	103(14)	-	103(15)	-	103(14)	-	103(16)	-
2231	213(32)	-	213(25)	-	213(31)	-	213(29)	-	213(29)	-	213(30)	-
2114	530(16)	-	530(13)	-	530(13)	-	530(15)	-	530(14)	-	530(15)	-
2076	-	321(51)	-	321(47)	-	-	-	-	-	-	-	-
1949	611(18)	-	611(17)	-	611(17)	-	611(15)	-	611(19)	-	611(20)	-
189	413(22)	-	413(18)	-	413(18)	-	413(20)	-	413(21)	-	413(23)	-
1831	532(18)	-	532(14)	-	532(13)	-	532(15)	-	532(17)	-	532(17)	-

Примечание. Здесь и далее цифры 1-6 в заголовках столбцов - номера экспериментов, (1) - относительная интенсивность дифракционных пиков. Прочерк - дифракционные пики отсутствуют

в кислых средах, а ОКД в нейтральных и щелочных. Однако трансформация кристаллов ОКД в ОКМ ранее не была изучена достаточно детально. Поэтому нами были проведены опыты, в которых часть проб полученного в экспериментах осадка выдерживалась в тех же кислых и нейтральных растворах, а некоторые пробы - в дистиллированной воде в течение недели и более. В результате рентгеновский анализ показал полную трансформацию дигидрата в моногидрат (табл. 2) во всех случаях, за исключением одного опыта (№ 5), при проведении которого раствор оказался загрязненным неизвестным нам грибом и в результате в твердой фазе осадка сохранился дигидрат.

За время от одной недели до месяца в растворах при pH 2.3 - 7.5 мелкокристаллический осадок ОКД с кристаллитами менее 0.1 мкм, не имеющими гранных форм, превращается в осадок с правильными кристаллами ОКМ большего размера - около 1 мкм в длину, на которых представлены грани равновесных простых форм $\{100\}$, $\{010\}$, $\{021\}$, $\{121\}$.

Таблица 2

**Пики рентгеновской дифракции оксалатов кальция
в пробах после трансформации**

d	1	2	3	4	5		6
	ОКМ	ОКМ	ОКМ	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКМ
	hkl(l)	hkl(l)	hkl(l)	hkl(l)	hkl(l)	hkl(l)	hkl(l)
8.599	—	—	—	—	110 (9.7)	—	—
6.103	—	—	—	—	200 (100)	—	—
5.911	10-1 (87)	10-1 (92)	10-1 (84)	10-1 (79)	—	10-1 (23)	10-1 (81)
5.780	110 (24)	110 (23)	110 (23)	110 (23)	—	110 (6.7)	110 (25)
4.381	—	—	—	—	211 (37)	—	—
3.634	020 (100)	020 (100)	020 (100)	020 (100)	—	020 (21)	020 (100)
3.071	—	—	—	—	400 (16)	—	—
2.992	—	—	—	—	—	—	002 (11)
2.959	20-2 (66)	20-2 (57)	20-2 (70)	20-2 (58)	—	20-2 (11)	20-2 (56)
2.899	310 (12)	310 (14)	310 (13)	310 (11)	—	310 (3.1)	310 (13)
2.832	121 (14)	121 (13)	121 (14)	121 (11)	—	—	121 (14)
2.793	—	—	—	—	222 (20)	—	—
2.758	—	—	—	—	411 (94)	—	—
2.488	112 (26)	112 (20)	112 (28)	112 (23)	—	112 (5.7)	112 (26)
2.409	—	—	—	—	510 (16)	—	—
2.393	—	—	—	—	103 (17)	—	—
2.348	130 (46)	130 (40)	130 (50)	130 (33)	—	130 (16)	130 (37)
2.254	031 (13)	031 (9.4)	031 (14)	031 (13)	—	—	031 (14)
2.229	—	—	—	—	422 (29)	—	—
2.197	—	—	—	—	521 (8.9)	—	—
2.109	—	—	—	—	530 (17)	—	—
2.071	321 (19)	321 (14)	321 (18)	321 (14)	—	321 (5.3)	321 (16)
1.975	30-3 (15)	30-3 (12)	30-3 (16)	30-3 (12)	—	—	30-3 (13)
1.949	—	—	—	—	611 (16)	—	—
1.947	411 (15)	411 (12)	411 (11)	411 (12)	—	—	411 (10)
1.927	013 (9.8)	013 (7.9)	013 (9.2)	013 (8.2)	—	—	013 (11)
1.889	—	—	—	—	413 (20)	—	—
1.829	—	—	—	—	532 (16)	—	—
1.735	—	—	—	—	503 (9.2)	—	—

Аналогичные эксперименты были проведены в системах с нитратом кальция (рис. 4, б). В ходе опытов было установлено, что осадок ОКД трансформируется в ОКМ в тех же растворах после завершения синтеза за 4 дня при pH 2.3 и на 20% при pH 7.0 – 7.5. Однако кристаллы ОКД, синтезированные в хлоридной и нитратной системах, существенно различаются по показателям термической деструкции.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам термического анализа оксалатов, выполненного разными авторами и приведенными в обширной работе Ф.В. Зузука [2], отмечается небольшое различие в термограммах оксалатов кальция, что объясняется разным генезисом кристаллов, использованием различных приборов и условий съемки.

Термические исследования всех осадков были проведены нами на анализаторе DTG-60 (Shimadzu). Наиболее существенное влияние на

результат термического анализа (форму и положение дифференциальных температурных пиков) оказали скорость нагрева, масса навески, степень измельчения пробы и инерционность прибора. Инерционность анализатора DTG-60 при измерении массы образца в динамическом режиме составляла 20 с, а дифференциальной термоЭДС – 2 мин. Стандартная скорость нагрева во всех анализах – 10 °C/мин. Масса навески мелкодисперсного порошка с размерами частиц не более 1 мкм составляла в разных пробах от 8 до 20 мг. Для удобства сравнения результатов термического анализа экспериментально полученные значения термоЭДС и потери массы разных проб нормировались на исходную величину массы навески.

Полученные нами результаты в целом согласуются с опубликованными ранее данными, приведенными в работе [2], но имеются и различия. Так, последовательность преобразования химического состава оксалата кальция, (например, дигидрата) в целом можно описать следующей схемой:

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{40-220^\circ} \text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{420-490^\circ} \text{CaCO}_3 \xrightarrow{680-790^\circ} \text{CaO}$,
в которой над стрелками указаны начальные и конечные значения температур перехода (рис. 5). Выделение всей адсорбированной и кристаллизационной воды из дигидрата оксалата кальция (22–23 мас.%) начинается с 40 и продолжается до 220 °C в ходе эндотермического процесса разложения структуры. Количество адсорбированной воды в осадках ОКД из хлоридной системы состав-

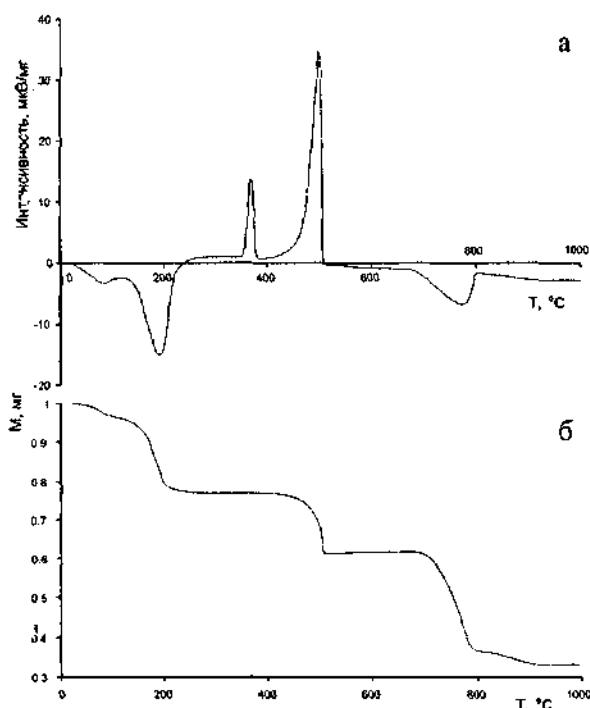


Рис. 5. Кривые термоЭДС (а) и потери массы (б) при термическом разложении дигидрата оксалата кальция в расчете на 1 мг навески (эксперимент № 6, см. табл. 1).

ляет около 1 мас.%. В диапазоне 350–380 °C на термограммах наблюдается острый экзотермический пик перехода без потери массы одной из низкотемпературных модификаций безводного оксалата кальция, возможно β -CaC₂O₄, в высокотемпературную – γ -CaC₂O₄ [11]. При превращении молекулы безводного оксалата кальция в карбонат в диапазоне температур 420–490 °C происходит потеря массы, равная молекуле монооксида углерода, в форме экзотермической реакции. Можно согласиться с заключением, высказанным в работе [9], что этот процесс включает две стадии – а) эндотермическое разложение оксалата кальция с образованием карбоната кальция и выделением монооксида углерода и б) экзотермическую реакцию превращения монооксида в диоксид с участием атмосферного кислорода.

Наибольший интерес для нас представляет эндотермический пик выделения воды из ОКД и ОКМ при нагревании до 250 °C. Для расшифровки химических трансформаций оксалатов нами были проанализированы кривые термоЭДС (эндотермические пики) с помощью аппроксимирующего уравнения методом наименьших квадратов. В математических расчетах нами использовалось уравнение, включающее три кривых нормального распределения и линейную зависимость, компенсирующую искажения нулевой линии на показаниях термоЭДС. Аппроксимирующее уравнение без учета линейного фона предоставляло для анализа девять параметров эндотермических пиков разложения. Линейный фон связан с настройкой прибора, и нами не анализировался. Необходимость использования трех нормальных распределений обусловлена наличием двух пиков на кривой разложения ОКД и их несимметричностью (рис. 6, а). При разложении ОКМ проявляется только один пик в исследуемой области (рис. 6, б).

Вносимая при процедуре нормировки систематическая погрешность зависит от массы навески и выражается главным образом в сдвиге вершины кривой термоЭДС по шкале температур в сторону более высоких значений. При наибольшей навеске (20 мг) сдвиг составляет не более чем 6 °C, по сравнению с навеской, равной 8 мг. Эта погрешность практически не влияет на площадь под кривыми термоЭДС. Известно, что площадь под пиком термоЭДС связана с количеством тепла, поглощенным (или выделенным) веществом пробы в ходе соответствующего процесса разложения или трансформации, поэтому интерес представляет именно этот интегральный параметр. В нашем случае суммарная площадь под эндотермическими пиками пропор-

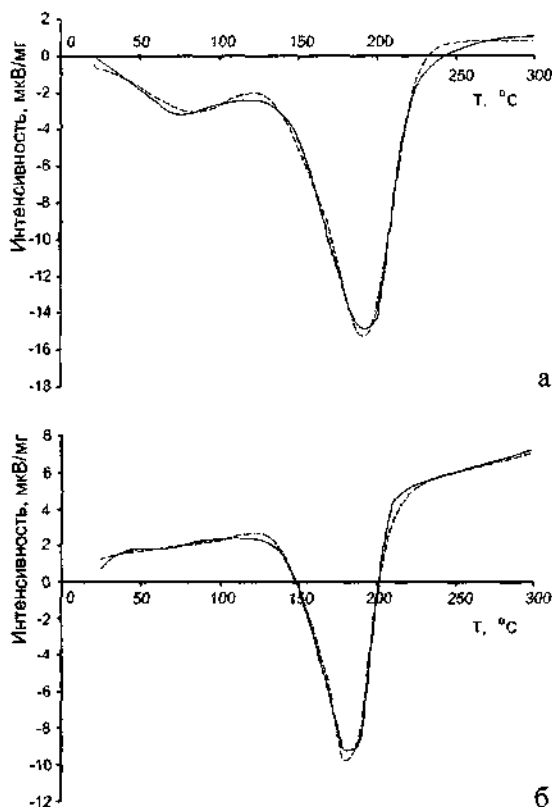


Рис. 6. Типичные эндотермические пики при отделении адсорбированной и кристаллизационной воды из дигидрата (а) и моногидрата (б) оксалата кальция, полученных в хлоридной системе (эксперимент № 6, рис. 4, табл. 1). Пунктиром показаны аппроксимирующие кривые.

циональна энергии, поглощенной оксалатом кальция при отделении адсорбированной и кристаллизационной воды. Потеря массы при этом указывает на ее количество (табл. 3).

Расчет абсолютного теплового эффекта при термическом разложении осадков был проведен по пику кальцита в области температур 670–800 °С (рис. 5, 7). Энтальпия разложения кальцита на оксид кальция и углекислый газ, как известно, составляет 178.36 кДж/моль. Поэтому, согласно расчетам по площади под кривыми термоЭДС с учетом массы навески, тепловой эффект отделения воды из структуры ОКД оказался близким к 1100, а для ОКМ – около 700 кДж/моль. Однако точность этой оценки

недостаточна, чтобы воспользоваться ею для определения массового количества кристаллов ОКД и ОКМ в осадке, образовавшемся в ходе эксперимента. Тем не менее относительные площади под кривыми термоЭДС (табл. 3) и потеря массы указывают на то, что в осадках 1 и 2 содержание ОКМ достигает значительных количеств. Общая потеря массы ОКД при отделении кристаллизационной воды согласно химической формуле должна составлять 22 %, для ОКМ – 12.3 %. Для смеси порошков, состоящей из кристаллов двух типов, потеря массы должна принимать промежуточные значения. Доля ОКМ, сформировавшегося в

обсуждаемых шести экспериментах с хлоридной системой (рис. 4, табл. 1), составляет соответственно 21, 19, 3, 5, 5, 0 %.

Общая масса адсорбированной воды в синтезированном из хлоридной системы ОКД во всех проведенных опытах не превышает 1.1 мас. %. Известно, что в структуре ОКД по оси симметрии четвертого порядка имеются каналы, которые согласно [5] заполняет так называемая цеолитная вода (рис. 8).

Однако неструктурная вода в каналах изученных кристаллов ОКД, вероятно, отсутствует. Отмеченное небольшое количество воды может размещаться на поверхности микрорекристаллов средним размером порядка 0.1 мкм. Тем не менее эти каналы в структуре дигидрата оксалата кальция играют важную роль при отделении кристаллизационной воды. Первый эндотермический пик с максимумом в 85 °С (рис. 6, а) отвечает потере около 16 % всей кристаллизационной воды. Согласно структуре ОКД (рис. 8) одна молекула воды расположена непосредственно вблизи канала, и часть таких молекул может быть удалена из структуры кристалла без ее разрушения (рис. 8). Первый пик на кривых термоЭДС (рис. 5) мы связываем именно с этим явлением, выражающим стойкость структуры дигидрата оксалата кальция по отношению к потере кристаллизационной воды. При дальнейшем повышении температуры происходит полное разрушение кристаллов ОКД с потерей всей воды. При этом формирование промежуточной фазы моногидрата оксалата кальция при термическом разложении ОКД, синтезированного в хлоридной системе, не наблюдается. В интервале температуры от 120 до 180 °С образуется безводная модификация оксала-

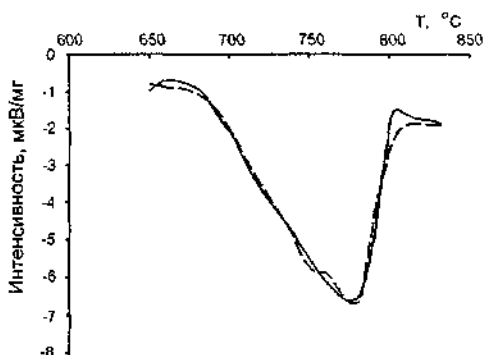


Рис. 7. Пик разложения карбоната кальция (эксперимент № 6).

Таблица 3

Результаты анализа термограмм свежего (I) осадка, полученного в хлоридной системе, и после трансформации (II)

Параметр	1		2		3		4		5		6	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Σ * отн.ед.	920	680	935	630	1020	620	985	660	1040	790	1090	630
М, %**	79.2	89.0	79.0	88.7	77.5	88.8	77.7	90.5	77.7	80.0	77.2	88.6

*Площадь под кривыми термоЭДС.

**Масса образца на отметке 250 °С.

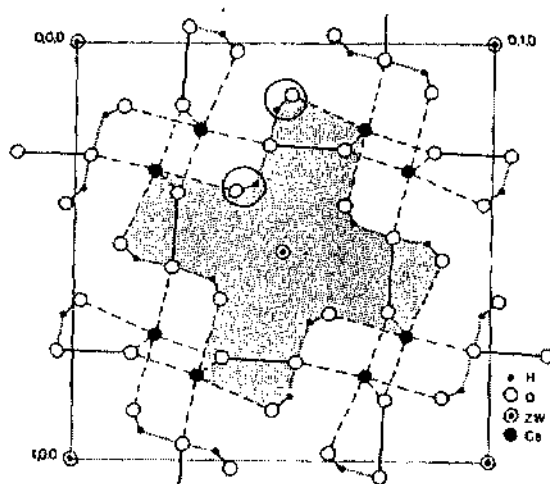


Рис. 8. Структура дигидрата оксалата кальция в проекции на плоскость (001) (по M. Franchini-Angela, D. Aquilano [5]). Кружками показаны разные положения молекул воды по отношению к каналу, находящемуся на оси четвертого порядка.

те (рН 2.3) все твердое вещество оказалось моногидратом. В остальных экспериментах при рН раствора 7.4, 7.5, 7.6 лишь небольшая часть осадка (10 – 20 %) превратилась в моногидрат.

Результаты термического анализа осадков, образовавшихся в нитратной системе, отличались от результатов, полученных в опытах с хлоридной системой. Установлено, что количество адсорбированной воды в образцах осадка ОКД достигает 6 мас. %. Причем адсорбированной воды тем больше, чем выше рН раствора. Согласно литературным данным [2], в биогенных оксалатах кальция масса адсорбированной воды обычно составляет до 4 мас. %. На кривой термоЭДС дигидрата оксалата кальция во всех экспериментах регистрируется два и три пика, соответствующих отделению всей воды (рис. 9, а). На первом этапе при достижении температуры 90–110 °С происходит отделение адсорбированной и небольшой части кристаллизационной воды – не более 16–20 %, которая, по нашему представлению, отражает ту же стойкость структуры ОКД к потере кристаллизационной воды. Затем в интервале температур 100–160 °С выделяется вторая часть кристаллизационной воды, в результате чего оставшаяся вода в точности

та кальция – $\alpha\text{-CaC}_2\text{O}_4$, а при нагревании выше 180 °С – $\beta\text{-CaC}_2\text{O}_4$ [11].

Эксперименты с нитратом кальция (рис. 4, б) были проведены по аналогичной методике. Только в одном опыте с начальным значением рН 5.21 и конечным рН 2.28 свежий осадок в растворе на 60 % состоял из ОКМ и на 40 % из ОКД. В остальных экспериментах свежий осадок оказался чистым ОКД. После четырех дней отстаивания осадка в полученном после синтеза растворе в первом упомянутом эксперименте

соответствует стехиометрии ОКМ. На третьем этапе при температурах 160–240 °С отделяется оставшаяся кристаллизационная вода. Положение и площадь последнего пика близки к параметрам кривой разложения моногидрата оксалата кальция (рис. 6, б). Кривая потери массы демонстрирует при температуре около 120 °С образование промежуточного вещества, по стехиометрии совпадающего с ОКМ (рис. 9, б). Однако эта фаза не была нами рентгенографически исследована. Неполное соответствие положения пиков разложения ОКМ (рис. 6, б) и третьего пика на рис. 9 (а) наводит на мысль об иной структуре промежуточной фазы ОКМ, отличающейся от структуры моноклинного ОКМ.

Заключение

Таким образом, установлено, что во всем изученном диапазоне pH раствора в динамическом режиме синтеза при скорости поступления вещества 10^{-5} моль·см⁻³·мин⁻¹ формируется в основном ОКД. При этом ОКД является неравновесной фазой и в нейтральных и кислых средах в течение недели–месяца трансформируется в равновесную фазу ОКМ. В гелевых средах скорости химических реакций по крайней мере на два порядка меньше и в результате растут кристаллы только моногидрата оксалата кальция. Тем не менее не только скорости химических реакций определяют тип кристаллизующейся фазы, но и примеси. Так, в одном из экспериментов ферменты грибка ингибировали процесс трансформации дигидрата в моногидрат. Результаты исследований показали, что термическая трансформация дигидрата оксалата кальция, синтезированного с помощью нитрата кальция, происходит через

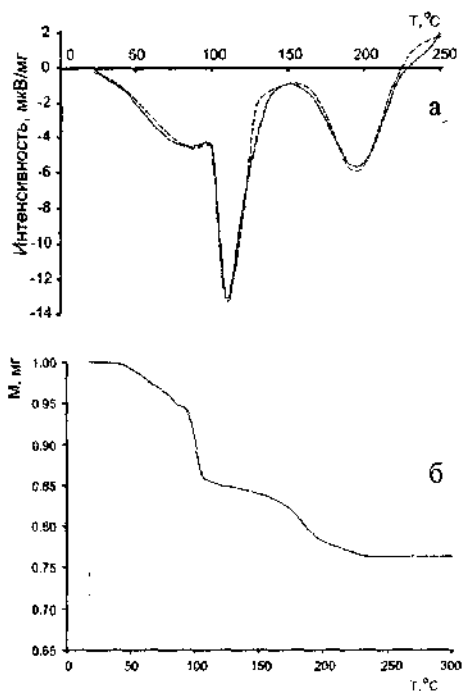


Рис. 9. Эндотермические пики отделения воды (а) и кривая потери массы (б) дигидрата оксалата кальция, синтезированного в нитратной системе. Пунктиром показана аппроксимирующая кривая.

промежуточную фазу – моногидрат оксалата кальция. Это важнейшее отличие нитратной системы от хлоридной подчеркивает роль примесей, которые могут существенно ускорять или замедлять трансформацию дигидрата в моногидрат. Поэтому при термическом разложении ОКД, полученного в нитратной системе, трансформация его в промежуточную фазу моногидрата успевает произойти за очень короткое время в ходе повышения температуры.

Исследования выполнялись в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, также поддержаны грантом Президента Российской Федерации НШ-5191.2006.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова В. И. Мочевые камни. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.
2. Зузук Ф. В. Мінералогія уролітів. Т.2. Луцьк: “Вежа” Волин. держ. ун-ту, 2003. 508 с.
3. Ракин В. И. Процессы кристаллообразования в гелях. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1997. 109 с.
4. Aquilano D., Franchini-Angela M. Twin Laws of whewellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A structural and growth approach // *Phys.Chem. Minerals*, 1981. № 7. P. 124 – 129.
5. Franchini-Angela M., Aquilano D. Growth morphology of wheddellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Journ. of Cryst. Growth*, 1979. V. 47. P. 719–726.
6. Gvozdev N.V. et al. Atomic force microscopy of growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate (COM) crystals // *Journ. Cryst. Growth*, 2004. V. 261. P. 539 – 548.
7. Heijnen W. M. M. The growth morphology of calcium oxalate trihydrate; a contribution to urinary stone research // *Journ. Cryst. Growth*, 1982. V. 65. № 3. P. 216–232.
8. Millan A. Crystal morphology and texture in calcium oxalate monohydrate renal calculi // *J. Mat.Sci.: Mater. Med.*, 1997. V. 8. P. 247 – 250.
9. Schneider H.-J., Gotz W., Heide K. Chemische Zusammensetzung und Struktur der Harnsteine: Methoden der Harnsteinanalyse // *Der Harnstein* / Hrsg.: E. Hienzsch, H.-J. Schneider. – Jena: G.Fischer Verl, 1973. S. 89 – 181.
10. Tazzoli V., Domeneghetti C. The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison // *American Mineralogist*, 1980. V.65. № 3/4. P. 327 – 334.
11. Walter-Levy L., Laniece J. Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de calcium // *C.R. Acad.Sci. Paris*, 1964. V. 269, Groupe 8. P. 247 – 250.

ОБЪЕМЫ АТОМОВ И ОТТАЛКИВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ ГОМОАТОМНЫХ ВЕЩЕСТВ

В. Д. Игнатьев

Из представления молекулярной орбитали в форме линейной комбинации атомных орбиталей, т.е.

$$\psi_{ab} = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b, \quad (1)$$

следует, что ковалентная связь обусловлена перекрыванием последних [7, 10]. Отмечается корреляция между перекрыванием атомных орбиталей и прочностью связи [7, 15]. С точки зрения квантовой химии, имеющей дело с не зависящими от времени волновыми функциями, перекрывание сопровождается аккумулярованием электронной плотности (ЭП) сверх суммы атомных плотностей в области между ядрами или ионными остовами, которое обеспечивает наблюдаемый минимум энергии. Природа этого явления заключается в конструктивной интерференции волновых функций [6, 7]. Действительно, поскольку ЭП есть плотность вероятности, зависящая от квадрата волновой функции, то по правилу квадрата суммы из выражения (1) находим:

$$\psi_{ab}^2 = (c_a \varphi_a)^2 + 2c_a c_b \varphi_a \varphi_b + (c_b \varphi_b)^2. \quad (2)$$

Подобная запись интерпретируется как избыточное накопление ЭП в каждой точке области наложения атомных волновых функций. Простейшим примером концентрирования ЭП между ядрами служит молекула водорода, в которой классическая электростатическая энергия взаимодействия сферических атомов положительна [9, 12, 16]. Итогом подобной физической интерпретации является представление о существенном изменении размеров и формы атомов в ковалентной связи [2, 6, 7, 9, 10, 12, 14-16, 18].

Чтобы убедиться в правильности такой геометрической картины химической связи, следует проверить, имеется ли зависимость между прочностью ковалентной связи и объемом области перекрывания атомов в гомоядерных молекулах A_2 , исходя из предположения, что атомы сохра-

няют размеры и сферическую форму свободных атомов. Решение этой задачи в свою очередь обусловлено выбором критерия определения атомного радиуса и, возможно, точностью атомных волновых функций, являющихся приближенными решениями стационарного уравнения Шредингера. Помимо систем аддитивных радиусов, получаемых из анализа межатомных расстояний, имеется свыше десятка определений радиусов, рассчитываемых из волновых функций изолированных атомов. Наиболее известны из них следующие: 1) радиус максимума функции радиального распределения ЭП, R_{max} [17, 22]; 2) средний радиус $\langle R \rangle$ [21]; 3) радиус сферы, включающей определенную большую долю (например, 98%) общего количества электронов [19]; 4) расстояние от ядра, на котором химический потенциал равен электростатическому потенциалу [20]; 5) расстояние R_H , на котором эффективный потенциал Кона-Шэма равен орбитальной энергии [13]; 6) расстояние, на котором ЭП равно определенному малому значению [11].

Некоторые из перечисленных систем радиусов приведены в табл. 1. Такие радиусы, как R_{max} , R_H и $\langle R \rangle$, не годятся для решения поставленной задачи. Это следует из сравнения радиусов, например, лития и фтора с соответствующими межатомными расстояниями в молекулах (267 и 141 пм). В то время как в молекуле лития перекрытие велико, в молекуле фтора перекрытие атомов с данными радиусами отсутствует. Это противоречие является признаком того, что данные радиусы неверно отражают относительные размеры атомов. Очевидно, что присвоить атомному радиусу точное значение даже при условии абсолютной точности волновых функций невозможно вследствие непрерывности волновых функций и ЭП, причем неопределенность значения возрастает для пологих (диффузных) функций у щелочных металлов. В связи с этим нами был избран способ их определения и применения в анализе межатомного взаимодействия в молекулах, альтернативный перебору систем строго вычисляемых атомных радиусов [3, 4]. Радиусы выбирались таким образом, чтобы удовлетворялись условия пропорциональности между глубиной перекрытия (ГП) атомов (dR) и энергией диссоциации молекулы (D_0), периодичности значений радиусов, свойственной элементам Периодической таблицы Менделеева, корреляции с величинами энергии ионизации и поляризуемости атомов. ГП вычисляется по формуле

$$dR = 2R_A - R, \quad (3)$$

где R – экспериментальное значение длины связи, R_A – подбираемое значение атомного радиуса.

Таблица 1

Атомные радиусы

Атом	$R_{\text{вал}}$ пм [22]	R_H пм [13]	ρ_H ат ед. [13]	$\langle R \rangle$ пм [5]	R_A пм	R_0 пм [11]
H	52.9			79.4	92	
He	29.1	61.5883	0.058285	49.1	92	87
Li	158.6	269.5427	0.000431	205.0	161	
Be	104.0	178.695	0.002983	140.2	120	
B	77.6	147.2764	0.006791	116.7	127	
C	62.0	112.3174	0.021757	92.2	122	
N	52.1	91.02769	0.052102	76.6	122	
O	45.0	80.51249	0.085892	65.6	117	
F	39.6	67.9387	0.172017	57.4	105	
Ne	35.4	59.10106	0.301781	51.1	100	106
Na	171.3	279.9733	0.000392	222.7	175	
Mg	127.9	213.5163	0.001834	172.2	155	
Al	131.2	228.9478	0.001376	181.7	165	
Si	106.8	183.0662	0.004488	147.5	162	
P	91.9	153.7326	0.010553	125.4	151	
S	81.0	135.5281	0.019018	109.5	148	
Cl	72.5	118.9695	0.034655	97.5	143	
Ar	65.9	106.3904	0.057332	88.0	140	135
K	216.2	335.9097	0.00024	277.5	213	
Ca	169.0	270.6011	0.000958	223.2	195	
Ga	125.4	222.6556	0.001385	181.2	165	
Ge	109.0	187.7919	0.004004	153.7	164	
As	98.2	164.6288	0.008456	135.5	158	
Se	91.8	148.991	0.014526	122.2	158	

Окончание табл. 1

Атом	R_{max} пм[22]	R_H пм[13]	ρ_H ат.ед. [13]	$\langle R \rangle$ пм[5]	R_A пм	R_0 пм[11]
Br	85.1	135.327	0.023998	111.8	153	
Kr	79.5	124.4678	0.036736	103.3	150	145
Rb	228.7	353.8602	0.00021	298.05	225	
Sr	183.6	293.2668	0.000773	245.2	210	
In	138.2	241.2464	0.001201	199.9	176	
Sn	124.0	210.2141	0.003053	173.9	175	
Sb	114.0	188.6016	0.005956	156.2	166	
Te	111.1	173.0272	0.009866	142.9	173	
I	104.4	159.8078	0.015425	132.4	166	
Xe	98.6	148.9963	0.022632	123.7	165	160
Cs	251.8	390.1209	0.000162	333.7	246	
Ba	206.0	329.1148	0.000654	278.2	225	
Pb	121.5			182.9	170	
Bi	113.0			166.0	173	
Tl	147.7	243.9506	0.001311		129	
V	140.1	235.0018	0.001435		134	
Cr	145.3	227.7994	0.001546		117	
Fe	122.7	209.3304	0.002044		124	
Ni	113.9	191.7609	0.002788		148	
Cu	119.1	184.8284	0.003156		150	
Ag	128.6	201.9427	0.002694		161	
Au	118.7				165	
Zr	159.3	260.07	0.001231		160	
Nb	158.9	250.7826	0.001347		161	

В данной статье излагаются результаты анализа взаимоотношений между размерами атомов и энергией их связи в молекулах и кристаллах ряда гомоатомных веществ с привлечением большого количества экспериментальных данных и расчетом теоретических значений атомных радиусов. Экспериментальные данные взяты из справочного пособия С.С. Бацанова [1] и других источников. Теоретические радиусы рассчитывались на основе известных базисных слэтеровских функций [5, 21].

Результаты исследования

Гомоядерные двухатомные молекулы. На рис. 1 показана зависимость энергии диссоциации молекул от dR и R . В зависимости $D_0(dR)$ незначительно изменены значения dR ряда молекул по сравнению с ранее опубликованными данными [3, 4] с целью достичь более точной аппроксимации экспонентой. Экспоненциальный характер данной зависимости представляется физически обоснованным, потому что он свойствен перекрывающимся радиальным атомным плотностям в уравнении (2). Увеличены атомные радиусы щелочных металлов на 5-7 пм и азота на 5 пм (табл. 1). Сравнивая зависимости $D_0(dR)$ и $D_0(R)$, можно отметить несомненное преимущество ГП как показателя прочности ковалентной связи. Экспонента $23.101e^{0.027(1/R)}$ (dR в ангстремах) отображает перекрывание экспоненциальных атомных функций и влияние количества валентных

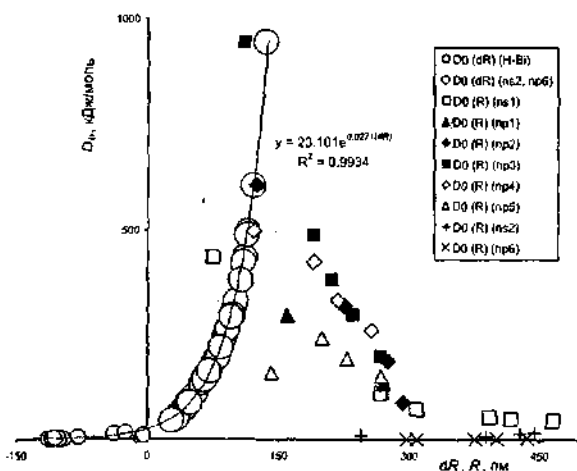


Рис. 1. Зависимость энергии диссоциации гомоатомных молекул от глубины перекрывания атомов и длины связи.

электронов. Она хорошо экстраполируется в область энергий ван-дер-ваальсовой связи в молекулах щелочноземельных металлов и инертных газов, притяжение в которых обусловлено зависящим от времени взаимодействием мгновенных диполей.

На рис. 2 показана зависимость энергии диссоциации молекул от объемной доли области перекры-

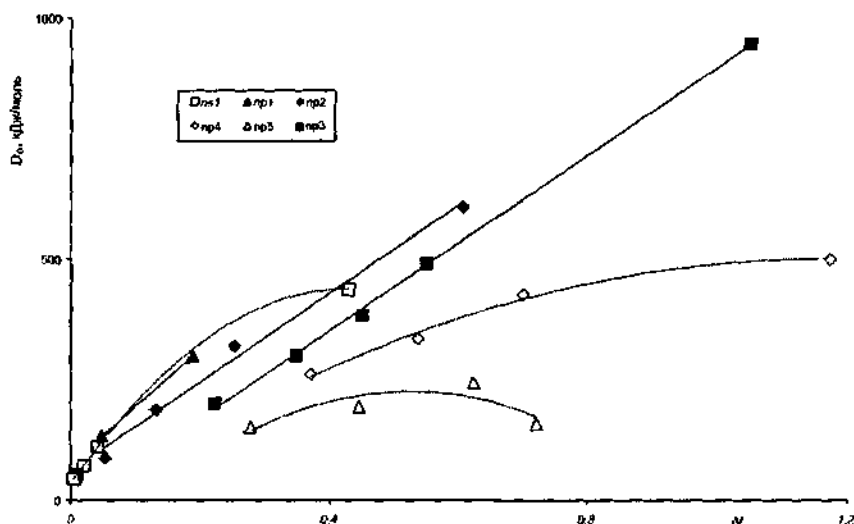


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации молекул от объемной доли области перекрывания сферических атомов, умноженной на количество электронов N_e для np -элементов.

вания сферических атомов V_0/V_A , умноженной на количество электронов во внешней оболочке N_e для элементов 1-й, 3-7-й групп Периодической системы, которая вычислена согласно формуле

$$N = N_e V_0 / V_A = N_e (6x^2 - x^3) / 16, \quad (4)$$

где $x = dR/R_A$. Отчетливо выделяются две группы зависимостей. В первой группе зависимости близки к линейным. Они обусловлены сравнительно большими размерами атомов бора, углерода и азота и демонстрируют наличие прямой пропорциональности между энергией связи и объемом области перекрывания атомов. Во второй группе наблюдается тенденция к насыщению. Причиной этого явления служат малый объем атомов водорода, кислорода и фтора и большое число электронов в p -оболочках последних двух элементов. Группирование зависимостей допускает вполне ясную физическую интерпретацию: объемная доля области перекрывания атомов в молекулах элементов одной группы таблицы Менделеева экспоненциально возрастает снизу вверх без изменения атомных размеров, а степень перекрывания атомов регулируется отталкиванием электронов.

Есть несколько признаков того, что полученные радиусы правильно отображают относительные размеры свободных атомов. Важными

признаками являются наличие ступени между величинами радиусов ps_2 и pr_1 -элементов, а также малое в сравнении с радиусами других систем уменьшение размеров атомов от щелочных металлов к благородным газам. Это соотношение для элементов второго периода показано на рис. 3. Интуитивно подобное медленное уменьшение атомных размеров представляется закономерным, потому что соответственно возрастанию атомного номера увеличивается не только заряд ядра, притягивающего электроны, но и количество электронов, отталкивающих и стремящихся находиться как можно дальше друг от друга. На рис. 3 приведены также размеры свободных атомов второго периода, ограниченные по малой величине ЭП (0.01 ат. ед.) и вычисленные с помощью волновых функций Э. Клементи и К. Ретти [5, 21]:

$$\varphi(nlm) = \sum_i C_i \chi_{n,lm}(r, \theta, \varphi), \quad (5)$$

где $\chi_{n,lm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$; $R_{n,l}(r) = N_l r^{n_l-1} \exp(-\zeta_l r)$;

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2}; \quad Y_m(\theta, \varphi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta; \quad \cos \theta \approx 0.8.$$

Обнаруживается вполне удовлетворительное совпадение эмпирических радиусов R_A и теоретических радиусов изолированных атомов

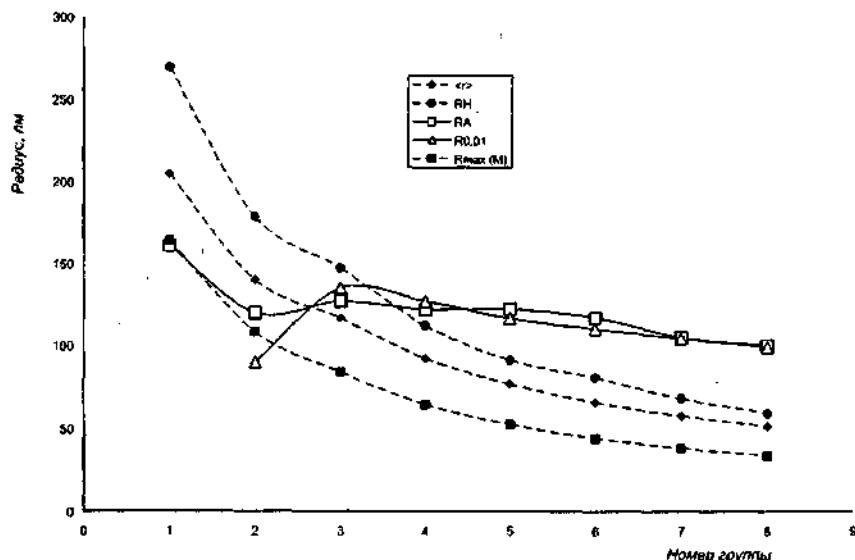


Рис. 3. Изменение величин атомных радиусов элементов второго периода с возрастанием номера группы.

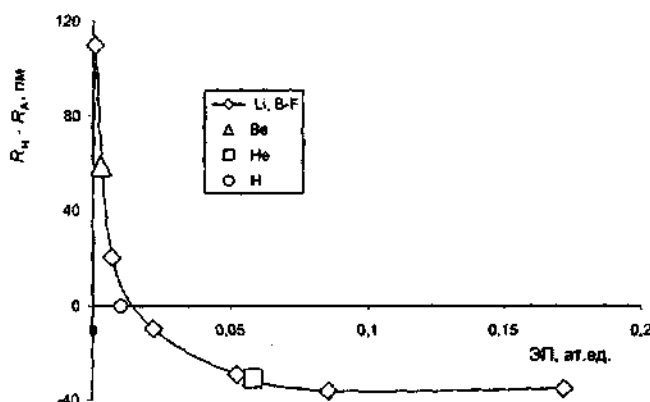


Рис. 4. График зависимости разности радиусов от ЭП (ρ_H).

для р-элементов. Радиус атома лития определить по такому критерию невозможно, потому что ЭП в нем не превышает 0.0035 ат. ед. Различие эмпирического и теоретического радиусов у бериллия довольно велико, так же как и у гелия (92 и 79.64 пм). Оно уменьшается, если теоретический радиус определить из экстраполяции зависимости разности радиусов $\Delta R = (R_H - R_A)$ от ЭП (ρ_H) по данным табл. 1 (рис. 4). В этом случае обсуждаемые радиусы совпадают в пределах ошибки ± 10 пм. Вычисленный по указанному выше уровню ЭП радиус атома водорода (91.56 пм) оказался очень близок к эмпирическому значению 92 пм (табл. 1). Из рис. 4 и табл. 1 следует совпадение в пределах указанной погрешности радиусов атомов гелия и водорода. Полученные таким путем радиусы атомов гелия и других инертных элементов совпадают в пределах погрешности ± 5 пм с радиусами, вычисленными К. Баттерфилдом и Е. Карлсоном по условию $\ln \rho(R_0) = -4.3$ ($\rho = \exp\{((R_0 - r)/\rho^*) - 4.3\}$, где ρ^* — параметр «мягкости» атома) [11]. Следовательно, рассматриваемые радиусы действительно являются мерой размеров атомов в свободном и связанном состоянии. Атомы в гомоядерных молекулах стремятся сохранить объемы изолированных атомов. Соотношение размеров атомов гелия и водорода, даже если взять величины 79.64 и 92 пм, представляет особый интерес, потому что атом гелия является пределом объединенного атома для молекулы водорода. Равные радиусы атомов H и He лучше согласуются с соотношением их энергий ионизации, чем отличающиеся почти в два раза радиусы $R_{\max}$, R_H и $\langle R \rangle$.

Гомоатомные кристаллы. На рис. 5 и 6 приведены кривые зависимости энергии сублимации кристаллов ряда гомоатомных веществ в расчете на одну связь H_2/CN от dR и V_0/V_A соответственно. Первая кривая удовлетворительно аппроксимируется экспонентой с параметрами,

близкими к параметрам экспоненты на рис. 1. Большая часть щелочных и щелочноземельных металлов в кристаллическом состоянии характеризуется отрицательной ГП, что можно считать признаком ван-дер-ваальсового взаимодействия между атомами. Для элементов с положительной ГП зависимость H_s/CN от V_0/V_A имеет линейный характер. Разброс значений в ней меньше и свидетельствует о способности полученных радиусов служить мерой энергии связи атомов в кристаллах и о том,

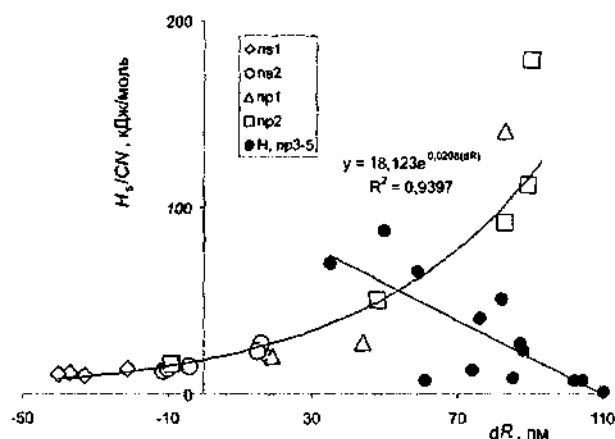


Рис. 5. Корреляция между значениями энергии сублимации и ГП атомов в кристаллах гомоатомных веществ.

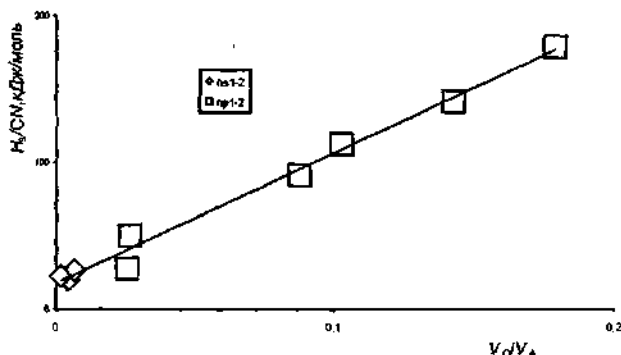


Рис. 6. Корреляция между H_s/CN и V_0/V_A некоторых гомоатомных веществ.

что в кристаллах размеры атомов также изменяются незначительно.

В табл. 2 представлены данные для ряда элементов, касающиеся увеличения длины связи в кристалле по сравнению с молекулой. Приращения длины связи велики у щелочных и переходных металлов. Среди переходных элементов приращения минимальны в никеле и меди. Этот результат хорошо согласуется с наибольшими радиусами данных атомов R_A в молекулах (табл. 1), которые в свою очередь обусловлены тем, что в молекулах никеля и меди в связи преобладают внешние s -электроны, в то время как в большинстве других молекул перекрываются преимущественно внутренние d -орбитали. Сильным влиянием d -орбиталей

Таблица 2

Приращение длины связи $dR_{\text{отп}}$ в кристаллах по сравнению с двухатомными молекулами некоторых гомоатомных веществ

Элемент	CN	R, пм	$dR_{\text{отп}}$, пм	Элемент	CN	R, пм	$dR_{\text{отп}}$, пм
Li	8	304	37	C	4	154	18, 30
Na	8	371	63	Si	4	235	10
K	8	463	71	Ge	4	245	-
Rb	8	490	72	Sn	8	302	27
Cs	8	525	60	Pb	12	349	56
Be	12	224	-21				
Mg	12	321	-68	Ti	8	295	101
Ca	12	394	-34	V	8	263	86
Sr	12	430	-15	Cr	8	250	82
Ba	8	435	-	Fe	8	248	46
B	4	171	12	Ni	12	249	33
Al	12	286	16	Cu	12	256	34
Ga	1+6?	244, 273	-	Ag	12	289	36
In	4+8	324, 337	-	Au	12	288	41

можно объяснить наличие очень короткой связи в кристаллическом галлии (р-элемент!) по сравнению с алюминием в молекулярном и кристаллическом состояниях. Из этого сравнения следует, что в кристаллах атомы элементов стремятся образовать связи с помощью внешних орбиталей с соответствующим увеличением межатомного расстояния. Участие внутренних орбиталей сказывается в укорочении связи. Исходя из этого, следует отметить, что существующее представление о sp-гибридизации в графите, алмазе, кристаллических кремнии и германии противоречит наблюдаемому увеличению соответствующих межатомных расстояний. Можно предположить, что связь в этих веществах осуществляется двумя внешними р-электронами, как это имеет место в соответствующих молекулах.

Обсуждение результатов

Обнаруженная нами тенденция атомов сохранять свой объем в молекулах и, возможно, в меньшей степени в кристаллах не противоречит квантово-механической природе атомов и их ковалентной связи. Занимая в изолированных атомах некий объем, электроны не имеют физических причин для его сокращения при соединении этих одинаковых атомов. Сокращение объема не следует и из представления молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей (формулы 1 и 2). Квадрат молекулярной волновой функции ψ_{ab}^2 в формуле (2) является в действительности суммой двух атомных членов:

$$\psi_{ab}^2 = ((c_a \varphi_a)^2 + c_a c_b \varphi_a \varphi_b) + ((c_b \varphi_b)^2 + c_a c_b \varphi_a \varphi_b), \quad (6)$$

где функция $c_a^2 \varphi_a^2$ ($c_b^2 \varphi_b^2$) означает в двухэлектронной связи плотность вероятности нахождения электрона а (b) в том объеме атома А (В), где отсутствует электрон b (а), а член $c_a c_b \varphi_a \varphi_b$ означает плотность вероятности в области перекрывания для каждого атома. При переходе от изолированных атомов к молекуле ЭП возрастает за счет сокращения объема. В пределе объединенного атома плотность вероятности равна сумме атомных плотностей. Приблизительное равенство атомных объемов водорода и гелия является убедительным тому подтверждением. В формулах (2) и (6) физический смысл имеет только квадрат молекулярной волновой функции. Поэтому из этих записей нельзя делать вывод об интерференции стационарных атомных волновых функций, ведущей к накоплению избыточной ЭП в области между ядрами, аналогично интерференции физических волновых полей.

Интерферировать могут электроны, обладающие волновыми свойствами. Однако из проведенного нами анализа следует, что атомы в молекулах сохраняют свои размеры благодаря электронному отталкиванию. Электроны стремятся находиться как можно дальше друг от друга. Длина волны атомного электрона относительно велика ($\lambda = h/p = h (E/2m)^{-1/2} \sim 300$ пм в атоме водорода). Однако электронный волновой пакет довольно компактен. Простейшие вычисления согласно формуле $\Delta x \Delta p_x \geq h/2$ [8] позволяют приближенно оценить его размер значением 30 пм, если неопределенность импульса взять равной его величине: $\Delta p = p$. Следовательно, электроны имеют возможность избегать друг друга и интерференционные эффекты должны быть малы. В кристаллах вследствие большего числа близко расположенных взаимодействующих атомов возможно усиление

интерференционных явлений и связанного с ними искажения объемов и формы атомов.

На основании результатов анализа и приведенных выше рассуждений можно предположить, что ковалентная связь принципиально не отличается от дипольного взаимодействия атомов и переходит в него при удалении атомов на расстояния, превышающие сумму их радиусов. По-видимому, это взаимодействие следует описывать с помощью зависящих от времени волновых функций. Согласно К. Рюденбергу [6], фундаментальной первопричиной химической связи в молекуле является стремление ядер притягивать к себе электроны как можно ближе. В молекуле водорода оно проявлено максимально, судя по соотношению $dR/R = 1.49$. В рамках обсуждаемой модели взаимопроницаемых атомов схема образования ковалентной связи в молекуле H_2 выглядит так: при сближении атомов электрону a (b), притягиваемому ядром B (A), необходимо преодолеть отталкивание электрона b (a). В свою очередь, электрон a (b) притягивает ядро A (B). Таким путем на каждом обороте электронов вокруг своих ядер атом A (B) втягивается в атом B (A) без существенного изменения их размеров. Электроны взаимодействующих атомов движутся между ядрами и занимают область перекрывания преимущественно в разные интервалы времени. Однако есть конечная вероятность их движения вблизи друг от друга, сопровождающегося сильным кулоновским отталкиванием. Она приблизительно пропорциональна объему области перекрывания и, следовательно, обратно пропорциональна кубу межатомного расстояния, в то время как кулоновское электронно-ядерное притяжение пропорционально R^{-2} . Тем самым обеспечивается минимум потенциальной энергии. Из такой схемы логически вытекает электронное происхождение атомных колебаний, а также уменьшение их частоты в кристаллах по сравнению с молекулами.

Заключение

Полученные в рамках наглядной модели взаимопроницаемых атомов зависимости и сравнение состояния химической связи в молекулах и кристаллах гомоатомных веществ позволяют сделать вывод о ее физической обоснованности и удовлетворительной точности. С помощью данной модели можно приближенно решать задачи определения границ атомов и энергии их связи в соединениях. Эта возможность обусловлена аргументированной здесь и ранее [3, 4] тенденцией атомов сохранять свои объемы в связанном состоянии благодаря отталкиванию электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
2. Бейдер Р. В. Ф. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
3. Игнатьев В. Д. Кристаллохимические факторы устойчивости оксидов и силикатов к выветриванию. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 215 с.
4. Игнатьев В. Д. Размеры атомов и ионов и ковалентность связи в молекулах и кристаллах // Журн. структур. химии. 2005. №4. С. 764-770.
5. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
6. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1964. 162 с.
7. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 587 с.
8. Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. 656 с.
9. Цирельсон В. Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993. 268 с.
10. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1 /Пер. с англ. М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М. Я. Тамм. М.: Мир, 2004. 679 с.
11. Butterfield C., Carlson E. H. Ionic soft sphere parameters from Hartree-Fock-Slater calculations // J. Chem. Phys., 1972. V. 56. P. 4907-4911.
12. Epstein J., Stewart R.F. Vibrational averages of x-ray and high energy electron scattering intensities from diatomic molecules // J. Chem. Phys., 1979. V. 70. P. 5515-5521.
13. Ghanty T. K., Ghosh S. K. New scale of atomic orbital radii and its relationship with polarizability, electronegativity, other atomic properties, and bond energies of diatomic molecules // J. Phys. Chem., 1996. V. 100. P. 17429-17433.
14. Gibbs G. V., Tamada O., Boisen M. B. Jr. Atomic and ionic radii: a comparison with radii derived from electron density distributions // Phys. Chem. Minerals, 1997. V. 24. P. 432-439.
15. Jean Y., Volatron F. An Introduction to Molecular Orbitals. Oxford University Press, New York, 1993.
16. Low A., Hall M. B. Separation of hybridization, delocalization, and constructive interference in the electron deformation densities of the first-row hydrides // J. Phys. Chem., 1990. V. 94. P. 628-635.
17. Mann J. B. Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium. LA-3691, Los Alamos Scientific Laboratory, USA, 1968.
18. Pendas A. M., Costales A., Luana V. Ions in crystals: the topology of the electron density in ionic materials. III. Geometry and ionic radii // J. Phys. Chem., 1998. V. B 102. P. 6937-6948.

19. Politzer P., Murray J. S., Grice M. E. et al. Radial behavior of the average local ionization energies of atoms // J. Chem. Phys., 1991. V. 95. P. 6699–6704.
20. Politzer P., Parr R. G., Murphy D. R. Relationships between atomic chemical potentials, electrostatic potentials, and covalent radii // J. Chem. Phys., 1983. V. 79. P. 3859–3861.
21. Roetti C., Clementi E. Analytical Hartree-Fock wavefunctions for the neutral atoms from helium to xenon // J. Chem. Phys., 1974. V. 60. P. 3342–3350.
22. Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions // J. Chem. Phys., 1965. V. 42. P. 4116–4123.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

О. Б. Котова, Е. Г. Ожогина, А. В. Понарядов, Д. А. Шушков

Постоянно растущие потребности промышленности в минеральном сырье на протяжении последних десятилетий принято было удовлетворять преимущественно за счет расширения добычи из традиционных (давно известных и используемых) источников и совершенствования технологий его переработки. Интенсивная отработка месторождений с богатыми рудами неизбежно привела к истощению отечественной минерально-сырьевой базы многих видов полезных ископаемых (руд черных, легирующих, благородных, редких металлов, нерудного минерального сырья). Поэтому сегодня особое внимание уделяется проблеме освоения месторождений новых типов.

В практику геолого-минералогических, минерало-технологических исследований в конце прошлого века уверенно вошло понятие «нетрадиционные» виды минерального сырья. К их числу сегодня можно отнести комплексные руды с низким содержанием полезных минералов, сложным взаимоотношением их как между собой, так и с породообразующими фазами, нередко с высокой дисперсностью рудных фаз и рудных агрегатов, близостью физико-химических свойств минералов. Ранее такие руды не рассматривались в качестве возможного сырья, подлежащего промышленному освоению. Особый интерес и практическую ценность представляют минералы, еще совсем недавно относившиеся к категории редких. Например, новые промышленные минералы алюминия – давсонит и развивающийся по нему нордстрандит, образующиеся в корах выветривания по эффузивным породам при фильтрации гидрокарбонатно-натриевых вод в черных сланцах и угленосных толщах, могут в будущем заменить бокситовое сырье [3]. Также к нетрадиционным видам сырья следует отнести полезные ископаемые, свойства которых, благодаря эффективным технологиям, нашли сегодня широкое практическое применение. В первую очередь это касается нерудного минерального сырья (цеолитолитов,

воластонитсодержащих известковых скарнов, шунгитовых пород и пр.). В качестве нетрадиционного сырья могут выступать тонкодисперсные руды, которые сегодня благодаря необычным физическим, химическим и механическим свойствам рудообразующих минералов нанометровой размерности (наноминералов), изменяющих их кинетические и динамические характеристики, приобретают новый статус. Одними из первых потребителями наноразмерных объектов стали биотехнологии [11].

Известно, что «нетрадиционные ресурсы отличаются существенной, присущей им спецификой, вносящей в процедуру оценки много нового...» [1], поэтому вовлечению такого сырья в промышленную переработку предшествует глубокое изучение их состава, строения и технологических свойств. Выявление связей и природы зависимости технологических свойств сырья от особенностей их вещественного состава, обусловленных генезисом и последующими техногенными воздействиями, в настоящее время является одной из главных задач технологической минералогии, решение которой позволяет прогнозировать поведение сырья в технологических процессах и качество получаемых продуктов. Как показывает опыт, минералого-технологические исследования в этой области, позволяющие получить полную и всестороннюю информацию о сырьевом объекте, возможны только комплексом современных физических методов, включающим наряду с традиционными методами минералогического и элементного анализа, прецизионные методы изучения. Результаты исследований генерируют новые технологии, которые в свою очередь ставят новые задачи перед технологической минералогией. Примером такой обратной связи служит введение в технологии обогащения нового поколения минерального сырья – промышленных наноминералов [5].

Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонентов на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда появляется возможность управлять технологическими процессами на уровне формирования полезного компонента. Таким образом, происходит изменение самого понятия «полезный компонент». Уже сегодня ведутся работы в этом направлении, например: опробована методика формирования наноструктур, разработаны приемы и методы модификации свойств поверхности наноразмерных оксидных минералов на примере диоксида титана, выявлена кинетика сорбции CO_2 для нано-TiO_2 . Эти исследования позволяют модифицировать свойства поверхности минерального сырья в нанотехнологических процессах, в том

числе при формировании полезного компонента.

Существует три основных метода получения наноструктурированных материалов на основе диоксида титана: темплатный метод, анодное окисление, химический метод. Последний метод используется для получения наночастиц слоистой структуры. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью химического метода в 1998 г. [10]. С этого момента было опубликовано достаточно большое количество дан-

ных, касающихся механизма формирования и особенностей кристаллической структуры нанотрубок. Гидротермический метод получения нанотрубок основан на щелочном воздействии на микрочастицы диоксида титана (аморфные или кристаллические) в интервале температур 110–150 °С. Отношение между весом TiO_2 и раствором NaOH обычно находится в пределах 0.0025–0.125 г (TiO_2) / мл (NaOH).

В качестве исходного материала использовались порошок диоксида титана структуры анатаза фирмы MERCK и тетрахлорид титана фирмы Aldrich. Образцы были получены двумя способами.

Первый способ основан на методике Т. Касуга [11] (рис. 1, а). Навеска 12 г TiO_2 добавлялась в 200 мл 10 М раствора NaOH и тщательно перемешивалась. Раствор помещался в программируемую печь и выдерживался в течение 20 ч. при температуре 120 °С. Полученный порошкообразный гидратированный диоксид титана тщательно промывался дистиллированной водой до (рН 7), а затем 0.1 М раствором HCl . После высушивания при температуре 80 °С в атмосфере (обр. 1), часть образца отжигалась в атмосфере при температуре 400 °С (обр. 2).

Образование нанотрубок диоксида происходило по следующей схеме:

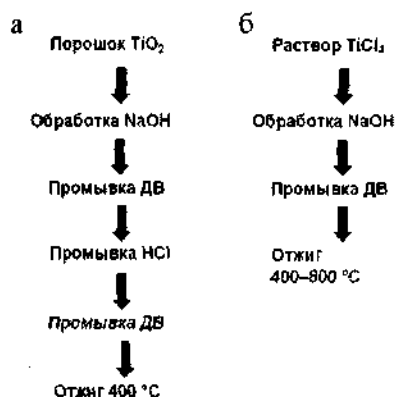
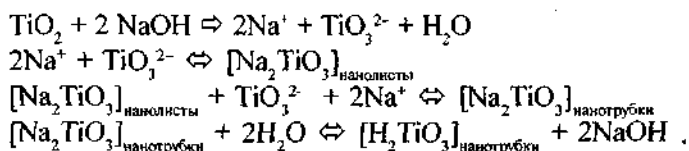
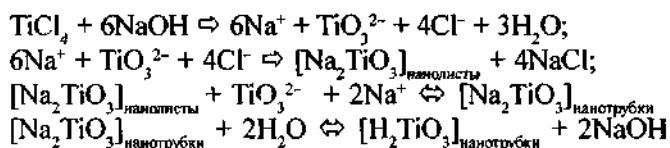


Рис. 1. Методика синтеза нанотрубок с использованием порошка TiO_2 (а), и раствора TiCl_4 (б).

Второй способ основан на методике Дж. Фанг и др. [8] (рис. 1, б). Объем 21 мл TiCl_4 добавлялся капельно при постоянном перемешивании в 200 мл 5.5 М раствора NaOH . Полученный раствор выдерживался при температуре 80 °С и постоянном перемешивании в течение 2 ч. После этого образец промывался в дистиллированной воде до нейтрального pH. После высушивания при температуре 120 °С (обр. 3) часть образца отжигалась при температуре 400 °С (обр. 4). Образование нанотрубок диоксида титана происходило по такой схеме:



Рентгеноструктурный анализ исходного материала (рис. 2, кривая 0) и образцов, полученных различными методами (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4), проводился с помощью Philips PW1830. Сравним спектры исходного образца TiO_2 и остальных образцов: по сравнению с исходным образцом кривая спектра образца 4 содержит пики $2\theta=25^\circ$, $2\theta=48^\circ$, характерные наноструктурированному диоксиду титана. Аналогичный результат ранее был опубликован Т. Касуга [11]. В таблице приведены характеристики полученных образцов согласно данным РСА.

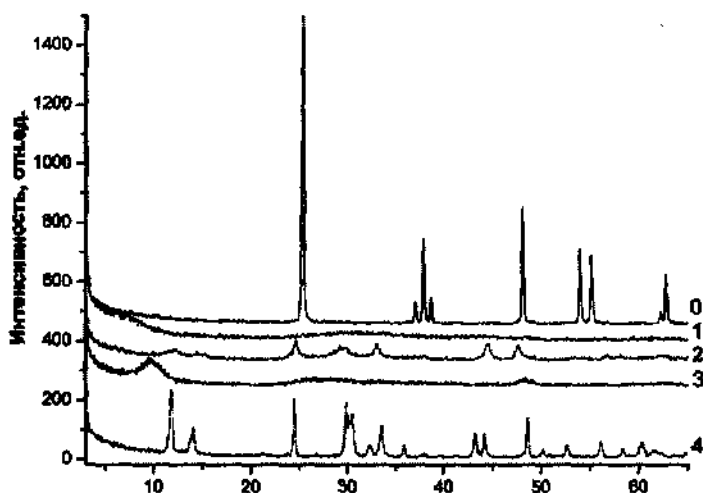


Рис. 2. Спектры РСА образцов исходного материала (0) и полученных образцов (1–4). Пояснения в тексте.

**Структура образцов наноразмерного диоксида титана
согласно спектрам РСА**

Образец	Формула	Структура	Метод
НТ-03-06 (образец 1)	TiO_2	Аморфный	1
НТ-06-06 (образец 2)	$\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$	Натрийсодержащий оксид титана	1
НТ-04-06 (образец 3)	$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	Водородсодержащий оксид титана	2
НТ-05-06 (образец 4)	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Натрийсодержащий оксид титана	2

Были измерены удельные поверхностные площади исходного образца TiO_2 и образцов 3, 4 методом ВЕТ [7]. На кривых адсорбции (рис. 3) у образца 4 (кривая 2) было отмечено увеличение удельной поверхностной площади по сравнению с исходным порошком диоксида титана (кривая 1) на один порядок.

Адсорбция CO_2 наноразмерным диоксидом титана исследовалась с помощью ИК-спектрометра Nicolet Impact 400. Были получены ИК-спектры

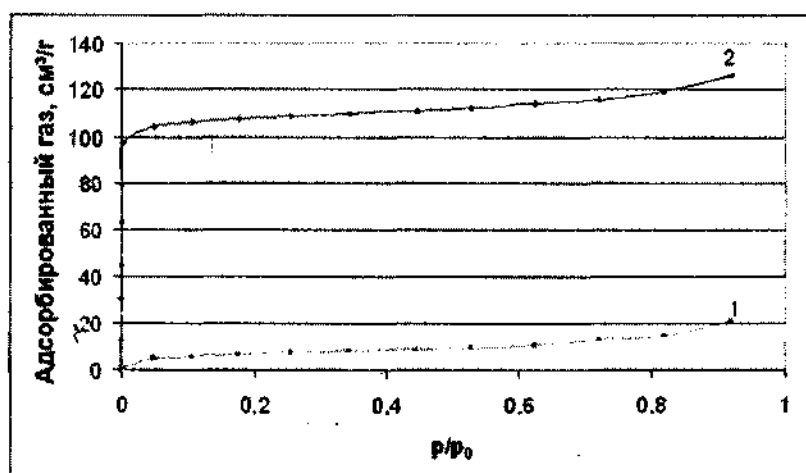


Рис. 3. Кривые адсорбции N_2 . Пояснения в тексте.

двух образцов (рис. 4). Оба образца вакуумировались при температуре 350 °С в течение 2 ч. Спектры снимались при комнатной температуре (кривые 0). Далее напускался газ CO_2 и после 10 мин. адсорбции снимался спектр (кривые 1 – 50, кривые 2 – 100 мбар CO_2). Как видно из графиков, кинетика адсорбции на обр. 4, содержащем наноструктурированный диоксид титана, отличается от кинетики адсорбции CO_2 на исходном TiO_2 .

В настоящее время физико-химические направления наук интенсивно разрабатывают технологии формирования нанoeлектронных структур методом селективного извлечения атомов. Аналогичные направления исследования в минералогии позволяют не только расширить список полезного актива минерального сырья, но и направленно изменять параметры структур.

Анальцитсодержащие породы относятся к узкопористым сорбентам, их технологические свойства по многим показателям не отвечают требованиям, предъявляемым к сорбционно-фильтрующим материалам, и нуждаются в модификации свойств и корректировке параметров структуры. Одним из решений этой проблемы могут стать технологии формирования нанoeлектронных структур методом селективного извлечения атомов.

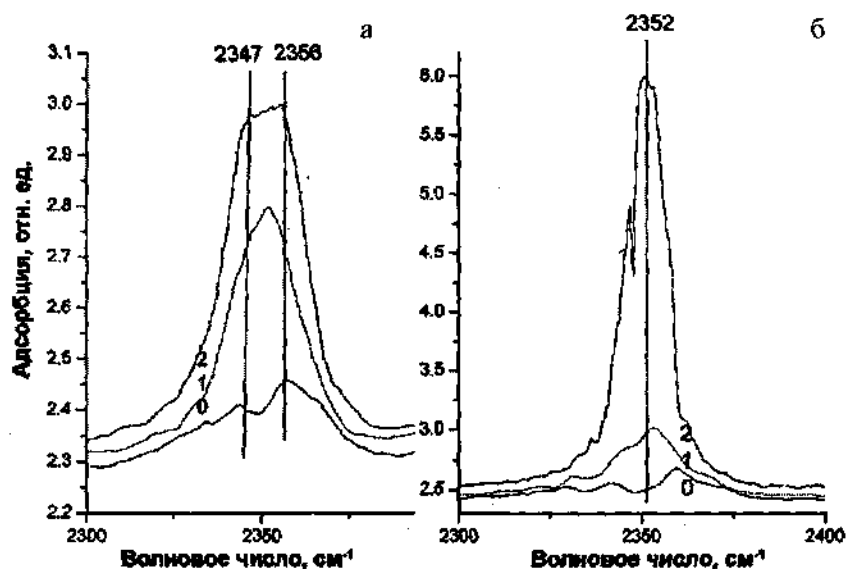


Рис. 4. Спектры адсорбции CO_2 (а – образец 2, б – образец 4).

По величине Si/Al цеолиты можно разделить на две группы: высококремнистые и низкокремнистые. Высококремнистые образцы обладают большой термостабильностью и кислотостойкостью, а низкокремнистые – более высокой адсорбционной емкостью. Кроме того, селективное извлечение атомов позволяет использовать цеолиты (в том числе анальцимовое сырье) для производства алюминия. В результате исследования кислотостойкости анальцима выявлен механизм, позволяющий регулировать соотношение кремния и алюминия в каркасе.

Исследована возможность модифицирования анальцимсодержащих пород с целью увеличения ионообменной емкости (ИОЕ) различными методами воздействия (термообработкой, обработкой кислотой и др.).

Установлено, что в результате кислотной обработки ИОЕ этих пород увеличивается от 4 до 34 %. При обработке 10 и 20 %-й соляной кислотой ИОЕ увеличивается с 25.1 мг-экв/100 г до 33.8 и 32.6 мг-экв/100 г соответственно. Аналогичные результаты получены при обработке анальцимсодержащих пород азотной кислотой – ИОЕ возросла до 31.1–32.2 мг-экв/100 г. При активации их серной кислотой ИОЕ увеличивается незначительно, на 4–13 %.

При кислотной обработке из кристаллической решетки анальцима может быть выведена большая часть атомов алюминия без разрушения самого каркаса минерала. Это способствует увеличению адсорбционной емкости и улучшению каталитических свойств анальцима и анальцимсодержащих пород. В то же время деалюминирование указанных пород позволяет рассматривать их в качестве небокситового сырья для производства алюминия. Данная проблема неоднократно поднималась в отечественной и зарубежной литературе [2, 6, 9]. Так, отмечалось, что проблеме получения алюминия можно решить, используя лейцит [2]. Например, в Италии в 30-е гг. на лейците работал завод, дававший 10 тыс. т глинозема в год. Причем рентабельным оказывалось производство, использующее в качестве сырья породы с содержанием лейцита 20–30 %.

Проведенные нами эксперименты показали, что количество выделенного Al_2O_3 зависит от времени обработки, крупности частиц, вида кислоты, ее концентрации и имеет сложный характер зависимости от этих параметров. Например, наибольшее количество Al_2O_3 (50.84 %) удалось выделить с помощью 10 %-й H_2SO_4 . При воздействии 3 %-й HCl и 10 %-й H_2SO_4 было выведено в раствор соответственно 42.88 и 43.74 % Al_2O_3 .

Важную роль в познании механизмов формирования природных и техногенных нанообъектов играют наноминералогические исследования,

являющиеся основой для дальнейших разработок в области технологической наноминералогии и, как следствие, в создании эффективных комплексных нанотехнологий обогащения. Приоритетными исследованиями в этом направлении представляются кристаллохимические и кристаллофизические взаимодействия в системе газ–наночастица в физических полях. Например, в результате этих исследований были разработаны адсорбифизические методы сепарации, впервые установлена возможность активации (модификации) поверхности тонкодисперсных минеральных систем за счет избирательного взаимодействия поверхностных центров с молекулами газовой фазы в физических полях. Показано влияние адсорбифизических полей на физико-химические параметры исследуемых систем, которое обусловлено связью адсорбированной фазы и объема на электронном, атомарном, и молекулярном уровнях. Выявлены новые свойства минералов при модификации поверхности в процессе нарушения адсорбционно-десорбционного равновесия: адсорбозлектрические, адсорбромагнитные, адсорбооптические, в том числе адсорбolumинесцентные. Установлены механизм и природа поверхностного некомпенсированного заряда – базового параметра формирования энергетики наносистемы [4].

Прецизионные минералого-аналитические методы позволяют выявлять и изучать микро- и наночастицы золота, тонкие особенности состава (в том числе микропарагенезис) и реального строения золотосодержащих сульфидов в упорных рудах, представляющих практический интерес в связи с истощением отечественной сырьевой базы россыпного золота. Особое внимание в последние годы уделяется техногенным объектам, содержащих, например, микро- и наноразмерные выделения цветных, благородных и редких металлов, диагностика которых нередко затруднительна традиционными минералогическими методами не только из-за их тонкодисперсного состояния, но и вследствие весьма незначительного их количества. При глубоком изучении шунгитовых пород именно на наноуровне были обнаружены и исследованы специфические объекты, совмещающие свойства минерала и молекулы, – фуллерены, которые сегодня широко применяются в науке, технике и технологии.

Необходимо отметить, что в последние годы в связи с созданием безотходных и малоотходных технологий переработки сырья пристальное внимание уделяется вопросам, связанным с экологическими последствиями промышленного освоения месторождений. При этом следует учитывать, что нанодисперсное состояние минерального вещества весьма

типично для депонирующих сред (почв, водоемов, атмосферы), поэтому выявление форм нахождения токсикантов и их морфоструктурных особенностей имеет принципиальное значение, и эта проблема требует глубокого минералогического изучения.

Современная технологическая минералогия, в арсенале которой сегодня находятся прецизионные физические методы исследования сырьевых объектов, решает многочисленные задачи, связанные не только с промышленным освоением месторождений полезных ископаемых и их комплексным использованием, в том числе и нетрадиционных видов, но и с созданием нового поколения сырья – промышленных наноминералов, которые уверенно входят в нашу жизнь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбатов А. А., Астахов А. С., Лаверов Н. П., Толкачев Н. В. Нетрадиционные ресурсы минерального сырья. М.: Недра, 1988. 253 с.
2. Будников В. И., Горовцев И. Ф., Резапова Н. М., Сысолова Г. Г. Цеолиты Тунгусской синеклизы – возможный источник получения алюминия // Проблемы геологии алюминиевого сырья Сибири: Тр. СНИИГТИМС. Вып. 256. Новосибирск, 1977. С. 88–92.
3. Кононов О. В., Бакшеев И. А. Курс технологической минералогии. М.: Изд-во МГУ, 2004. 203 с.
4. Котова О. Б. Адсорбифизические поля микро- и нанодисперсных минеральных систем // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 154–168.
5. Котова О. Б. Индустриальные наноминералы и проблемы технологической минералогии // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ: Материалы Первого Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С. 20–25.
6. Осташенко Б. А. Проблема цеолитов Тимана. Сыктывкар, 1984. 20 с. Серия «Науч. рекомендации – нар. хоз-ву» / Коми фил. АН СССР. Вып. 49).
7. Brunauer S., Emmett P., Teller E., Am J. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
8. Fang J., Zhong Q., Rohwerder M., Shi L., Zhang J., Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7356.
9. Keller W. D. Alcalime in the Popo Agie member of the Chugwater formation // Journal of Sedimentary Petrology, 1952. Vol. 22. No. 2. P. 70–82.
10. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Langmuir 14 (1998) 3160.
11. Kasuga T. Thin Solid Films, 496 (2006) 141.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
<i>Капинин Е. П. , Юшкин Н. П.</i>	
Анкилит – первая находка на Приполярном Урале (бассейн р. Торговой).....	6
<i>Шумилов И. Х.</i>	
Медные руды в девонских отложениях Среднего Тимана.....	11
<i>Глухов Ю. В. , Щербаков Э. С. , Макеев Б. А. , Исаенко С. И., Феоктистова А. Н.</i>	
Распространенность акцессорных минералов и их ассоциаций в осадочных отложениях Сысольской впадины	22
<i>Лютеев В. П. , Глухов Ю. В. , Лысюк А. Ю. , Симакова Ю. С. , Самотолкова М. Ф.</i>	
Распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в глинах мезозойских отложений на юге Республики Коми. по данным мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии.....	37
<i>Котова Е. Н.</i>	
Радиоспектроскопическое изучение кварца основных промышленных месторождений и районов.....	58
<i>Удортатина О. В. , Зарайский Г. П. , Чевычелов В. Ю. , Бородулин Г. П. , Васильев Н. В.</i>	
Особенности химического состава фергусонитов месторождения Тайкеу (Полярный Урал).....	67
<i>Кателя О. В.</i>	
Минералы алмазоносных пород нижемской свиты Среднего Тимана.....	81
<i>Сухарев А. Е. , Петровский В. А. , Силаев В. И. , Филиппов В. Н.</i>	
Порово-интерстициальные ксеноминеральные примеси в карбонате.....	89
<i>Ракин В. И. , Каткова В. И. , Макеев Б. А.</i>	
Неравновесная кристаллизация оксалата кальция в водных растворах.....	106
<i>Игнатьев В. Д.</i>	
Объемы атомов и отталкивание электронов в молекулах и кристаллах некоторых гомеоатомных веществ.....	119
<i>Котова О. Б. , Ожогина Е. Г. , Понарядов А. В. , Шушков Д. А.</i>	
Перспективы развития технологической минералогии нетрадиционных видов минерального сырья.....	133

УДК 549.746.57 (234.851)

Калинин Е. П., Юшкин Н. П. *Анкилит – первая находка на Приполярном Урале (бассейн р. Торговой)* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 6–10. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Табл. 1. Библиогр. назв. 12.

Дается детальная характеристика нового для региона редкоземельного цериевого минерала – анкилита, впервые обнаруженного в 1967 году в катаклазированных микропегматитовых гранитах Торговского массива, в верхнем течении р. Торговой (проба № К-373). Дана характеристика самих гранитов и наложенной акцессорной минерализации, сопутствующей образованию анкилита. Определены показатели преломления и удельный вес анкилита в сравнении с анкилитом из Хибин и Гренландии. Приведена расшифровка дебаеграммы анкилита и сопоставлена с дебаеграммами хибинского и карельского анкилитов.

Образование анкилита в нашем случае при гидротермальной переработке и карбонатизации кислых, а не щелочных пород, отразилось на парагенезисе: основным парагенным минералом является не натровый цеолит (натролит), как это наблюдается в щелочных пегматитах, а кальциевый цеолит-десмин, который также впервые встречен в изучаемых гранитондах Приполярного Урала. Находка анкилита расширяет наши представления о составе и генезисе акцессорной редкоземельной минерализации в гранитах Урала.

УДК 553.43 : 551.734 (234.83)

Шумилов И. Х. *Медные руды в девонских отложениях Среднего Тимана.* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 11–21. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 2. Библиогр. назв. 14.

Рассматриваются семь опорных разрезов меденосных отложений цилемского горизонта позднего девона, их литология и меденосность, при корреляции которых получен профиль палеодолины с речным руслом в тальвеге. К приосевой части долины приурочены наиболее мощные отложения меденосных красноцветов, а круловым фациям – косослонистые серые песчаники иногда с богатыми бурундучными рудами. По минеральному составу, типу вмещающих и оруденелых пород медные рудопроявления Среднего Тимана отнесены к каргалинскому типу. Выделены перспективные на возможную меденосность площади: квадрат между реками Цильмой, Космой, Сулой и Печорой, Светлинско-Вымская и Кедвинская депрессии.

УДК 549 : 551.76/78 (470.13)

Глухов Ю. В., Щербakov Э. С., Makeev Б. А., Исаенко С. И., Феоктистова А. Н. *Распространенность акцессорных минералов и их ассоциации в осадочных отложениях Сысольской впадины* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 22–36. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Табл. 4. Библиогр. назв. 13.

Приводятся результаты статистического анализа минеральных составов тяжелых фракций мезо-кайнозойских отложений Сысольской и Мезенской впадин, в том числе и золотоносного россыпного проявления Бездубово (Койгородский район Республики Коми). Полученные результаты позволили продемонстрировать повсеместное и значительное присутствие минералов глубинного происхождения, связанных с размывом метаморфических и магматических пород фундамента Русской платформы и Урала, т.е. с ареалами питания, находившимися в мезо-кайнозойское время за пределами изученной территории, с которыми, в частности, можно связывать происхождение ценных минералов в регионе.

УДК 549:552.52:551.76 (470.13)

Лютюев В. П., Глухов Ю. В., Лысюк А. Ю., Симакова Ю. С., Самотолкова М. Ф. *Распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в глинах мезозойских отложений на юге Республики Коми по данным мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 37–57. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 16, табл. 4. Библиогр. назв. 15.

Обсуждаются результаты изучения распределения ионов железа в псаммитовом глинистом материале из нижнетриасовых (T_1) и среднеюрских (J_{2ss} , сысольская свита) осадков в Сысольской и Мезенской впадинах, полученные методами мессбауэровской спектроскопии и ЭПР с привлечением структурных, химических анализов вещества, микрозондовой электронной микроскопии. Установлено, что в верх по разрезу в зоне контакта триас-юрских отложений, к которой приурочены базальные золотоносные песфиты Сысольской впадины, в дисперсном глинистом материале происходит изменение локализации ионов железа от слюд к смектитовым минералам и каолиниту с одновременным повышением степени окисленности железа и содержания в глинах аморфного гетита $\alpha\text{-FeOOH}(s)$. Глины зон по обеим сторонам от контакта T_1 – J_{2ss} и самой зоны контакта выделяются высокой долей ионов железа в смектитовых структурах, преобладающих на этих участках разреза. Данные тенденции в общем согласуются с представлениями о длительном перерыве осадконакопления в поздне-триасовое время и о смене аридной обстановки на гумидную. Осветленные зеленоватые и голубые участки глин триаса в массе красно-коричневых глин отличаются пониженным содержанием оксидно-гидроксидных форм железа, обусловленным, по-видимому, локальным развитием инфильтрационных процессов с гидратацией и выносом оксидов железа.

УДК 549.514.51:553.621

Котова Е. Н. *Радиоспектроскопическое изучение кварца основных промышленных месторождений и районов* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 58–66. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Табл. 3. Библиогр. назв. 19.

Представлены данные сравнительного изучения жильного кварца различных месторождений Приполярного и Южного Урала, Карелии, Восточной Сибири, зарубежных месторождений (США, Бразилия, Мадагаскар, Китай, Казахстан) методом электронного парамагнитного резонанса. Установлены значительные вариации алюминиевых и германиевых парамагнитных центров в кварце из гидротермальных жил, пегматитов, кварцитов. В гидротермальном кварце относительно низким содержанием структурных примесей характеризуются пробы жильного кварца из уральских месторождений. В кварце пегматитовых месторождений содержание примесей, как правило, выше. Наиболее низкое содержание структурных примесей выявлено в кварце из белых гранитов и кварцитов Восточного Саяна, представляющих большой интерес в связи с проблемой особо чистого кварцевого сырья для плавки стекла. Аналогичные кварциты и граниты тоже заслуживают внимания, так как с ними могут быть связаны промышленные месторождения нетрадиционного типа.

УДК 549.752.142 (234.851)

Удоротина О. В., Зарайский Г. П., Чевычелов В. Ю., Бородулин Г. П., Васильев Н. В. *Особенности химического состава фергусонитов месторождения Тайкеу (Полярный Урал)* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 67–80. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 5, табл. 4. Библиогр. назв. 16.

Приведены новые данные по химическому составу фергусонита из Тайкеуского месторождения (Полярный Урал). По результатам детального микрозондового и минераграфического изучения рудных образцов идентифицированы все ранее установленные здесь генерации фергусонита. Впервые для этого месторождения выявлен фергусонит, обогащенный иттербием.

УДК 549.553.81.068.5:551.734.3 (234.83)

Кателя О. В. *Минералы алмазонасных пород пижемской свиты Среднего Тимана* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 81–88. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 5, табл. 6. Библиогр. назв. 4.

Охарактеризованы акцессорные минералы пород из пижемской свиты (D₂pg) Среднего Тимана, большинство из которых относятся к аллотигенным образованиям. Богатый видовой состав минералов тяжелой фракции указывает на поступление обломочного материала, а вместе с ним и алмазов из разных источников. Поскольку источник сноса обломочного материала находился на юго-западе, можно сделать вывод о том, что погребенные массивы алмазосодержащих мафитов необходимо искать в районе Четласского Камня.

УДК 553.81+553.25

Сухарев А. Е., Петровский В. А., Силаев В. И., Филиппов В. Н. *Порово-интерстициальные ксеноминеральные примеси в карбонадо* // Сыктывкарский

минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 89–105. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 6, табл. 2. Библиогр. назв. 43.

Подводятся итоги изучения ксеноминерализации в карбонадо, рассматриваемой как критерий происхождения и истории образования микрополикристаллической фазы природных алмазов. Упомянуты более 100 минеральных видов и разновидностей, представляющих все основные типы минералов современной номенклатуры. Обсуждается вопрос степени син- и эпигенетичности минералов-примесей по отношению к алмазной фазе в карбонадо. Проведено сопоставление парастерезиса ксеноминералов с минеральными континуумами земной коры и мантии.

УДК 542.91:532.78:541.48:547.46

Ракин В. И., Каткова В. И., Макеев Б. А. *Неравновесная кристаллизация оксалата кальция в водных растворах* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 106–118. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 9, табл. 3. Библиогр. назв. 10.

Приводятся результаты экспериментальных исследований, согласно которым кристаллизация оксалата кальция в неравновесных условиях в широком диапазоне рН, от 2 до 8, в хлоридной и нитратной системах происходит в форме дигидрата – узделлита. Трансформация дигидрата в моногидрат (узеллит) в нейтральном растворе происходит практически за неделю. Установлены два существенных отличия кристаллов дигидрата оксалата кальция, синтезированных из хлоридной и нитратной систем: 1) вся вода, выделяющаяся при нагревании до 250 °С кристаллов дигидрата оксалата кальция из хлоридной системы, является кристаллизационной, а в кристаллах, образовавшихся в нитратной системе, выявлено наличие дополнительно адсорбированной воды (до 6 мас. %); 2) отделение кристаллизационной воды из структуры дигидрата оксалата кальция хлоридной системы происходит в один этап, а из нитратной системы – через промежуточную фазу моногидрата оксалата кальция. На основе анализа термограмм показано, что устойчивость структуры дигидрата оксалата кальция по отношению к потере кристаллизационной воды, обусловленная наличием каналов в структуре кристаллов, составляет около 15 % массы воды.

УДК 544.142:544.146

Игнатьев В. Д. *Объемы атомов и опиталкивание электронов в молекулах и кристаллах некоторых гомоатомных веществ* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 119–132. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 6, табл. 2. Библиогр. назв. 22.

На примере ряда веществ различной природы продемонстрированы возможности эмпирической модели взаимопроницаемых атомов в анализе химической связи по известным межатомным расстояниям. Установлена корреляция между энергией связи и степенью перекрытия свободных атомов.

Получен вывод о том, что атомы имеют тенденцию сохранять свои объемы благодаря отталкиванию электронов.

УДК 549+553.042

Котова О. Б., Ожогина Е. Г., Понарядов А. В., Шушков Д. А. *Перспективы развития технологической минералогии нетрадиционных видов минерального сырья* // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2007. № 35. С. 133–141. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 122). Рис. 4. Библиогр. назв. 11.

Рассмотрены перспективы развития минерально-сырьевого потенциала за счет введения в актив нетрадиционных видов минерального сырья. Выделены основные тенденции развития наноразмерных технологий. Приведены результаты исследований наноминералов, их физико-химических свойств, а также возможности изменения этих свойств и параметров структур.

Научное издание

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК
№35**

Рекомендован к печати ученым советом
Института геологии Коми научного центра УрО РАН

Редактор Н. А. Боринцева
Компьютерная верстка В. А. Капитановой

Лицензия № 0047 от 10.01.1999.
Компьютерный набор. Подписано в печать 21.12.2007. Формат 60 x 90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.печ. л. 9.5
Уч.-изд. л. 9.5. Тираж 300. Заказ № 60.

Издательство Коми научного центра УрО Российской АН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48