

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК

№ 33



Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ
СБОРНИК
№33**

(Труды Института геологии; Вып. 115)

Сыктывкар 2003

СЫКТЫВКАРСКИЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК. – Сыктывкар, 2003. – № 33. – 198 с. (Труды Института геологии Коми научного центра УрО Российской АН; Вып. 115).

Сборник объединяет результаты исследований по общим вопросам минералогии, региональной минералогии, минералообразования, минераловедения, экспериментальной минералогии и кристаллографии. Прогнозируются направления дальнейшего развития минералогической науки. Большое внимание уделяется результатам исследований благородной минерализации россыпных и коренных объектов России и Бразилии. Обсуждаются возможности использования типоморфных особенностей акцессорных минералов в задачах петрологии, стратиграфии и геологической корреляции, рассматриваются теоретические и экспериментальные вопросы кристаллогенеза и кристаллохимии минералов.

Статьи сборника представляют интерес для широкого круга минералогов, кристаллографов и специалистов в смежных областях.

Ответственные редакторы

академик Российской академии наук Н. П. Юшкин,
кандидат геолого-минералогических наук В. П. Лютов

Рецензент

кандидат геолого-минералогических наук М. Б. Тарбаев

ISBN 5-89606-180-3

© Институт геологии Коми научного центра УрО Российской АН, 2003

© Коми научный центр УрО Российской АН, 2003

ВВЕДЕНИЕ

Очередной Сыктывкарский минералогический сборник затрагивает вопросы золото-алмазной тематики. В нем также публикуются статьи, в которых обсуждаются перспективы минералогии в России, приводятся новые данные в области экспериментальной минералогии, кристаллохимии и кристаллографии.

Исследования, результаты которых представляет настоящий сборник, в основном проводились в рамках гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ 2250-2003-5), некоторые работы поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 03-05-64382, 02-05-64747, МАС 03-05-06196), программой фундаментальных исследований РАН (2003 г.), грантами для молодых ученых и аспирантов УрО РАН за 2003 г.

Сборник открывается статьей академика Н. П. Юшкина. В ней охарактеризованы основные этапы развития российской минералогии с древнейших времен по настоящее время, тесным образом связанные с экономическим, общественным и культурным развитием страны. Прогнозируются тенденции развития минералогии в третьем тысячелетии.

Две обширные статьи большого исследовательского коллектива сотрудников Института геологии Коми НЦ УрО РАН (В. А. Петровский, В. И. Ракин, В. П. Лютоев, Ю. В. Глухов, С. И. Исаенко, А. Е. Сухарев, В. Н. Филиппов) и Федерального университета штата Минас Жерайс в Бразилии (М. Мартинс, И. Карфункель) посвящены изучению россыпного парастерезиса алмаз-карбонадо на примере бразильских месторождений в бассейне р. Макаубас.

В следующем блоке статей рассматриваются проблемы генезиса различных золоторудных объектов на Приполярном Урале. С. К. Кузнецов и А. В. Спирин приводят результаты изучения золота из аллювиальных отложений района Енганепэ. В другой статье С. К. Кузнецова, Л. И. Ефановой и Г. В. Чупрова дана характеристика золота различных проявлений Алякесвожского участка, на котором развита золоторудная минерализация с платиноидами и редкими землями. Первые сведения о составе и содержании примесных парамагнитных центров в жильном кварце золоторудных проявлений Приполярного Урала приводятся в статье Г. В. Чупрова, Е. Н. Котовой, С. К. Кузнецова. Возможности применения данных термолюминесценции для характеристики кварца различных генетических типов и промышленного сырья рассмотрены в совместной статье сотрудников Института геологии Коми НЦ (В. П. Лютоев) и Санкт-Петербургского государственного технологического института (В. И. Хохреков, М. Н. Степина и В. И. Штанько).

Ряд статей сборника посвящен вопросам благородной минерализации Тимано-Уральского региона. Е. П. Калинин раскрывает теоретические и практические пути рационального комплексного извлечения золота и других полезных компонентов на месторождениях строительных материалов. Ю. В. Глухов,

В. Н. Филиппов, Б. А. Макеев, С. И. Исаенко, В. П. Лютоев и В. Н. Бушенев сообщают о первой находке платины в среднеюрских базальных псефитах Сысольской впадины. В проблематике происхождения алмазов, которые находят в осадочных комплексах пород Тимано-Уральского региона, важной задачей остается выяснение источников сноса обломочного материала. В этой целевой направленности на примере изучения юрских и четвертичных песчаных отложений Мезенско-Сысольской равнины показан подход в использовании люминесценции акцессорного кианита (А. В. Лютоев, Ю. В. Глухов, В. П. Лютоев).

В статье В. И. Силаева, В. Н. Филиппова и Л. Л. Ширяевой рассматриваются результаты комплексных исследований трех артефактов из минералогического музея Пермского государственного университета – образцов синтетических силикатов неизвестного происхождения, обозначенных в каталоге как Mg-, Ni-, Co-“серпентины”. На основании полученных данных эти образцы идентифицированы как искусственные аналоги клиноамфиболов. Обсуждаются также некоторые вопросы минерально-видового прогнозирования.

Н. Ю. Никулова, Л. И. Ефанова и И. В. Швецова сообщают о находке в кварцитопесчаниках тельпосской (обеизской) свиты нижнего ордовика на Приполярном Урале редкого стронциевого сульфатофосфата – сванбергита.

В работе В. И. Ракина и И. В. Коданева анализируются механизмы формирования устойчивых фаз фосфатов кальция. Показано, что направленность трансформации фосфата кальция в те или иные минеральные фазы может быть связана с свойствами промежуточной аморфной фазы, возникающей на начальной стадии кристаллизации.

Спорным вопросам эпигенетического преобразования океанических базальтов посвящена статья В. И. Силаева и М. Ю. Сокерина. Критически проанализирована флюидно-гидротермальная гипотеза и показана возможность объяснения особенностей состава и строения алобазальтовых корок с позиций модели подводного гипергенеза.

В статье Ю. И. Пыстиной и А. М. Пыстина развивается минералогический подход расчленения различных метаморфических горных пород. На основании морфологических характеристик акцессорного циркона уточняется стратиграфическая и тектоническая позиция полиметаморфических комплексов Тимано-Уральского региона.

Работа И. Л. Потапова относится к области теоретического предсказания возможных кристаллических структур и прогнозу свойств кристаллов. В статье предложен метод вычисления механических свойств кристаллов и приводятся результаты модельных расчетов на примере циркона.

МИНЕРАЛОГИЯ В РОССИИ: ГЛАВНЫЕ ЭТАПЫ, ФАКТОРЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ

Н. П. Юшкин

Россия занимает огромную часть земной суши, площадью около 17.08 млн км² (12.5%), и прилегающие акватории с весьма сложным геологическим строением и обилием разнообразных полезных ископаемых. Минеральные ресурсы, которые сегодня составляют 22% от мировых и общая ценность которых превышает 28 трлн. долларов США, на всем протяжении российской истории были одним из важнейших компонентов ее экономики, не только обеспечивали внутренние потребности, но и представляли ведущую часть экспорта. Около 80% полезных ископаемых экспортируется в другие страны. Геологические исследования в России поэтому были и остаются одними из приоритетных направлений научной и практической деятельности. Центральная роль в геологическом комплексе принадлежит минералогии, науке о минеральном веществе, на примере которой можно проследить важнейшие особенности зарождения, формирования и развития российской геологической науки и практики.

Российская минералогия, имеющая как научная область человеческой деятельности по крайней мере трехсотлетнюю историю (хотя истоки минералогических знаний уходят в глубокую древность, в начальные периоды освоения человеком камня) и развивающаяся все это время в интеграционном взаимодействии с мировой наукой, внесла весьма ощутимый вклад в познание минерального мира. Он может быть оценен, например, числом открытых на территории России и республик бывшего Советского Союза новых минеральных видов (более 1000, включая 284 неназванных), составляющих около 19%, или пятую часть, всего мирового фонда.

В формировании российской минералогии устанавливается отчетливая этапность, связанная с экономическим, общественным и культурным развитием страны, которая в общих чертах вписывается в мировую периодизацию истории этой науки.

1. Предыстория российской научной минералогии (с древнейших времен до конца XVII в.)

Этот период охватывает длительную и весьма сложную историю становления Российского государства, определения его территориальности, формирования культуры русского народа. Он включает жизнь, взаимоотношения, миграцию и развитие древнеславянских племен, которые обособились из индоевропейской общности в середине II тыс. до н.э., объединение их в крупные союзы (V в.) и в Древнерусское государство (IX в.), христианизацию России (988 г.), создание письменности, монгольское нашествие и иго (1223–1480 гг.), объединение русских земель вокруг Москвы и начало национального возрождения, образование Российского государства, расширение его границ, освоение северных земель при Иване III и Сибири при Иване IV (Грозном), начало книгопечатания, смутные времена междоусобия и лжецарей, начало династии Романовых, воссоединение России с Украиной.

Благодаря военным и торговым взаимоотношениям расширяются представления о мире (путешествие Афанасия Никитина в Индию 1466–1472 гг.). Для Европы это было тоже время стремительного расширения экономической и культурной сферы в результате великих географических открытий (открытие Америки Колумбом в 1492 г.).

Зачатки минералогических знаний у предков славян зарождались еще в палеолите, неолите, медном и железном веках. В Древнерусском государстве (IX–XIII вв.) уже велась добыча различных полезных ископаемых. В процессе хозяйственного и культурного освоения камня, а впоследствии и горнопромыслового дела накапливались эмпирические знания о минералах. Одним из ведущих факторов формирования минералогического мировоззрения было заимствование знаний у народов Востока, Средиземноморья, Европы в результате торговых взаимосвязей и военных действий, а также привлечения иностранцев к рудному делу в России. Систематическое участие иностранцев в контролируемых государственных рудопроисловых экспедициях началось, наверное, во времена Ивана III, очень много сделавшего для укрепления и расширения России. Так, в 1491 г. им была послана экспедиция Андрея Петрова и Василия Иванова на Печору для поисков меди и серебра. Этот год открытия на р. Цильме медных руд и начала их разработки отмечается как год начала горнорудной промышленности в России. Во второй половине XVI в. царем Алексеем Михайловичем были отданы указы местным воеводам по поискам руд в их вотчинах. На европейском Севере центром геологических поисков становится острог Пустозерск, построенный в низовье Печоры.

Начинается и развивается передача научных знаний в письменном виде, через книги. Переводятся или компилируются основные средневековые европейские труды, иногда с оригиналов на латинском, греческом или немецком язы-

ках, но чаще со вторичных переводов на польский. В домонгольской Руси по ретроспективным оценкам было в обороте около 200 тыс. книг. До нас дошли лишь 150 из них. Стоимость их была очень высокой. Рукописная книга даже в более поздние времена, в XVI–XVII вв., стоила от 4 до 12 коров или нескольких тонн ржи. Книги имели как религиозное, так и светское содержание. Среди последних особой популярностью пользовались исторические, философские, педагогические, географические, медицинские. Минералогическая информация, соответствующая уровню знаний средневековой Европы, извлеченная из lapidариев и дополненная опытом русских рудознателей, была представлена в «Изборнике» Святослава (1073), содержащем трактат Епифания Кипрского о двенадцати библейских камнях; в различных списках вертоградов (травников) XVI–XVII вв., базирующихся на Hortus sanitatus (Сад здоровья), особенно в «Травнике» Бутурлина (перевод 1588 г.) и в «Прохладном вертограде» (перевод 1672 г.), в «Торговой книге» XVI–XVII вв., в «Азбуковнике» XVI в. – своеобразном толковом словаре терминов – и в других источниках. Названия известных минералов заимствовались из первоисточников, хотя многие из них имели русские синонимы. Грамотный россиянин мог получить из этих источников вполне современные по тому времени обывательские знания о минералах.

2. Ранняя история российской минералогии (XVIII в.)

В истории России XVIII в. знаменателен переходом к абсолютизму, принятием Петром I титула императора, становлением Российской империи, в результате петровских преобразований ее укреплением и продолжающимся расширением за счет присоединения новых земель, созданием государственных институтов по общемировым образцам, рационализацией общественной жизни и культуры, просвещением народа, становлением конкурентоспособной промышленности.

Полезные ископаемые начали приобретать общегосударственное значение, по всей территории России и за ее пределами разворачивались крупномасштабные экспедиционные исследования, быстро и эффективно осваивались новые месторождения в Карелии, на Урале, в Сибири.

В 1700 г. Петром I был учрежден Приказ рудокопных дел, положивший начало государственной геологической службе России, в 1724 г. вышел его указ о создании Российской Академии наук и университета. С организацией в 1773 г. Екатеринбургской Горной училища в Санкт-Петербурге, преобразованного вскоре в Горный институт, началась подготовка профессиональных горняков и геологов.

Начиная с М. В. Ломоносова (1711–1765), прошедшего обучение в Марбурге и Фрейберге (Германия), формируется российская профессиональная школа минералогов.

Создается отечественная минералогия, по уровню соответствующая европейской в результате обучения российской молодежи у европейских ученых, привлечения их в Россию, перевода важнейших минералогических трудов, издания первых собственных обобщений, а также организацией планомерного изучения и освоения недр России на государственном уровне.

На русский язык были переведены все важнейшие минералогические труды; М. В. Ломоносовым написаны «О слоях земных» (1757–1759), «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763) и другие фундаментальные работы. Минералогия преподается не только в высших учебных заведениях, но и в начальной школе; изданы учебники минералогии (В. М. Севергин, 1798), в том числе и для гимназий (А. Теряев, 1796). Создаются многочисленные частные коллекции минералов и минералогические музеи.

Сообщением И.-Г. Леманна (J.-G. Lehmann) на заседании Академии наук 9 июня 1766 г. о крокоите $PbCrO_4$ из месторождения Березовского на Урале положено начало открытиям новых минералов в России. В XVIII в. было открыто семь новых минералов, в том числе такие, как теперь широко известные гроссулар и хромит.

3. «Золотой век» российской минералогии (первая половина XIX в.)

Территория Российской империи выросла до 18 млн. км² за счет присоединения новых земель в Восточной Европе, Азии, Северной Америке (Аляска), население увеличилось почти вдвое. Благодаря богатым ресурсам происходило быстрое развитие промышленности. Резко усилилось внешнеполитическое влияние. Россия заняла одно из ведущих мест среди европейских государств. Она одержала победу в войнах с Персией, Турцией, Швецией, выдержала нашествие войск Наполеона в 1812 г. Освободительный поход русской армии в Европу завершился взятием совместно с союзниками Парижа в 1814 г.

В минералогии этот исторический период отличался стремительным расширением региональных исследований на огромном пространстве России и созданием отечественных фундаментальных трудов по всем направлениям минералогической науки, учреждением в 1817 г. Минералогического общества.

Наиболее крупный вклад в развитие минералогии внесен учеником М. В. Ломоносова – В. М. Севергиным (1765–1826). Им написан первый русский двухтомный минералогический учебник «Первые основания минералогии» (1798), выполнено первое топоминералогическое обобщение «Опыт минералогического землеописания Государства Российского» (1809), составлен «Словарь минералогический» (1807), опубликованы многочисленные труды по методической, описательной, региональной, технологической, экономической минералогии. В. М. Севергин ввел в минералогия много новых научных представлений, в частности понятие о «смежности минералов» (1798), которое соот-

ветствует предложенному в 1849 г. немецким минералогом И. Ф. Брейтгауптом понятию «парагенезис минералов».

На развитие российской минералогии оказали значительное влияние исследования и обобщающие труды А. Теряева, Н. Щеглова, Д. Соколова, А. Ловецкого, Э. Гофмана, А. Штурма и др.

Завершилась интеграция российской минералогии с европейской. На территории России было открыто 24 новых минерала, в том числе ильменит, уваровит, фенакит, канкринит, перовскит и др.

4. Век великих открытий российской минералогии (вторая половина XIX в. – 1917 г.)

Россия серией реформ стремится привести свою экономическую и социальную систему в соответствие с требованием времени, развивается капитализация экономики, ее монополизация. Продолжается становление горнорудной промышленности, осваиваются новые месторождения полезных ископаемых. Усиливается значение минерального сырья в связи с Первой мировой войной.

Резко возросла потребность в минералогической информации. Трудami выдающихся минералогов Н. Н. Кокшарова (1818–1892), П. В. Еремеева (1830–1899), М. А. Толстомятова (1836–1890) и других ученых высочайшего совершенства достигает классическая относительная минералогия. Развивается новое направление – генетическая минералогия, определяющую роль в формировании которой сыграли П. А. Землячский (1856–1942), В. И. Вернадский (1863–1945), А. Е. Ферсман (1883–1945) и др. Открыт целый ряд новых фундаментальных минералогических законов, вошедших в структуру теоретической минералогии. К их числу относятся: вывод в 1862 г. 32 видов симметрии А. В. Годолиным (1828–1892); создание кристаллохимической теории и вывод 230 пространственных групп Е. С. Федоровым (1853–1919), на год раньше, чем это сделал А. Шенфлис, сам признавший федоровский приоритет; создание Р. Германом (1805–1879) в 1860 г. теории гетеромерного изоморфизма и т. д.

Открыто 16 новых минералов.

5. Минералогия советского периода (1917–1991)

После Февральской и Октябрьской революций 1917 года, гражданской войны и хозяйственной разрухи с 20-х гг. началось быстрое восстановление экономики России. В 1922 г. национальные республики объединились с Россией в единый государственный союз – СССР. Основной задачей нового государства стал подъем экономики через мощную индустриализацию страны. Минеральные ресурсы стали основой экономики, и геологические исследования вышли в ранг одного из важнейших направлений государственной политики.

Советский период в истории минералогии является особым, беспрецедентным. Характерными его особенностями являются:

- объединение многих минералогических школ с различными исследовательскими традициями; создание новых мощных минералогических центров и школ во всех регионах – от Средней Азии до Западной Украины;
- теснейшее взаимодействие и творческое объединение с минералогами стран социалистического содружества: от Восточной Европы до Китая;
- систематическое изучение минералогии территорий Советского Союза и дружественных стран, представляющих огромный, более чем в одну шестую часть мировой суши, исследовательский полигон со всеми возможными типами геологических структур и минеральных месторождений;
- индустриальный характер исследований;
- постоянная востребованность результатов, динамичность, оперативный обмен информацией, координация, возможность быстрой мобилизации всего минералогического сообщества для решения актуальных проблем.

Советские минералоги внесли определенный вклад в развитие теоретической и прикладной минералогии, генетической минералогии, в изучение космического вещества. Опубликованы фундаментальные труды по всем минералогическим направлениям.

Широкую известность и признание своим исследованиями и открытиями получили В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, А. Г. Бетехтин, А. В. Шубников, Н. В. Белов, Д. П. Григорьев, Г. Г. Бокия, Е. К. Лазаренко, А. С. Поваренных, В. Ф. Чухров, И. И. Шафрановский, В. А. Франк-Каменецкий, А. С. Марфуни и многие другие.

Советский Союз вышел в несомненные лидеры в минералогических открытиях. Открыто более 470 минералов. Большинство открытий сделано на территории России, в Казахстане – 61, в Таджикистане – 26, в Киргизстане – 19, в Узбекистане – 18, на Украине – 12, в Армении – 5, в Азербайджане – 5, в Белоруссии, Грузии, Туркменистане – по 1.

Среди первооткрывателей новых минералов следует назвать как наиболее продуктивных А. П. Хомякова (81 минерал), Ю. А. Пахомовского (38), Ю. П. Меньшикова (31), Е. И. Семенова (30), А. В. Волошина (30).

6. Современный этап (с 1991 г.)

В связи с развалом Советского Союза и глубоким экономическим кризисом произошли изменение географического поля минералогических исследований, резкое сокращение топоминералогических исследований, в то же время усилились углубленное изучение минерального вещества, разработка проблем теории минералогии, существенное развитие получила международная минералогическая кооперация.

И сегодня, в кризисный период отечественной экономики и науки, российская минералогия занимает одно из ведущих мест в мире. Об этом свидетельствуют сохраняющиеся темпы открытий новых минералов (от 8 до 30% мировых открытий), значительная доля публикаций российских минералогов (от 20 до 30%) в современной минералогической литературе, финансирование главных минералогических центров и ведущих минералогических школ, значительная доля (около 15%) исследователей, причисляющих себя к минералагам в мировом минералогическом сообществе, развитие новых направлений и новых методов исследований. Очень большое число российских минералогов эффективно работают в зарубежных научных центрах.

Важнейшие особенности развития российской минералогии

Характерной особенностью минералогических исследований на всех этапах их истории являются тесные взаимосвязи с западными, особенно германскими, а также итальянскими, английскими, скандинавскими минералогами, а в XX в. и с американскими. Россия активно влияет на развитие не только отечественной, но и мировой минералогии.

Это влияние определяется:

- получением уникального минералогического материала с огромных пространств России;
- активным использованием российскими минералогами западного опыта и передовых идей, превращением их из отдельных методических приемов в системный методический аппарат минералогии (особенно этим прославился XVIII в.);
- разработкой собственных подходов и новых идей.

Изучение истории минералогии в России, ее влияния на мировую минералогию и, наоборот, ее обогащения за счет, прежде всего, западной минералогии представляет поэтому огромный интерес. Не только актуальными, но и абсолютно необходимыми нам представляются именно сейчас, по горячим следам и свежей памяти, изучение истории минералогии в советский период, обобщение опыта крупномасштабных коллективных и кооперативных исследований.

Российская минералогия в современный период развивается в органическом единстве с мировой наукой, и ее будущее вполне предсказуемо.

Генеральные тенденции развития минералогии в прошлом и их прогноз на третье тысячелетие можно определить следующим образом:

- 3-е тысячелетие до н.э. – освоение камня, практическое камневедение;
- 2-е тысячелетие до н.э. – познание природы камня, его состава, попытки обобщения данных об ископаемых телах;
- 1-е тысячелетие до н.э. – примитивные научные концепции, первые обобщения;

1-е тысячелетие н.э. – зарождение научной системы минералогии, широкое практическое освоение минералов;

2-е тысячелетие н.э. – многоуровневый анализ минерального мира, познание строения, состава и свойств минералов, становление минералогии как фундаментальной науки, ее дифференциация;

3-е тысячелетие н.э. – познание состава, структуры и эволюции минерального мира, синтез минералогического знания, геологизация минералогии, синтез живого и минерального миров.

В третьем тысячелетии, очевидно, ведущими будут три фундаментальные тенденции:

- переход от дифференциации минералогических исследований и минералогической науки к интеграции, к синтезу минералогического знания, расширение полей охвата, геологизация минералогии, развитие минералогии как компонента метагеологии и всего естествознания (это будет возможным благодаря органическому соединению человеческого и искусственного интеллектов, электронных и им подобных носителей памяти);

- возвращение от преимущественного проникновения в строение, в микромир минерала к минеральному миру в целом, к познанию структуры и эволюции минерального мира;

- переход от в основном “сырьевого” использования минералов, от утилизации и эксплуатации минерального мира к взаимодействию и гармоничному “срастанию” человека с минералами (создание минеральных биокomплементарных систем, имплантантов и т.п.).

АЛМАЗЫ СОВРЕМЕННЫХ РОССЫПЕЙ В БАССЕЙНЕ РЕКИ МАКАУБАС (БРАЗИЛИЯ)

В. А. Петровский, В. И. Ракин, И. Карфункель, М. Мартинс*,
В. П. Лютов, Ю. В. Глухов, С. И. Исаенко*

Среди всех месторождений алмаза в мире наиболее широко распространены россыпные месторождения различного возраста и различного генетического типа (аллювиальные, речные, ледниковые и др.). В россыпи алмаз попадает либо непосредственно из материнских коренных магматических пород, либо из более древних ископаемых россыпей. Основным источником алмазов в россыпях являются, по мнению большинства исследователей, эродированные кимберлитовые трубки. Дискуссия о генезисе россыпных бразильских алмазов, начавшаяся в конце 19-го века, до конца не завершена и сейчас. Это в полной мере касается и природы возникновения ассоциации алмаз–карбонадо.

Россыпи ассоциации алмаз–карбонадо дофанерозойского возраста выявлены в пределах древних щитов всех континентов, однако ее источник все еще не определен [10, 7]. Частота встречаемости ассоциации в древних и молодых россыпях указывает на ее парагенетичность [12]. Парагенезис не указывает на идентичность условий образования названных минералов, а может свидетельствовать лишь об общности их коренного источника [13]. По специфическим особенностям мелкокристаллического строения карбонадо, большому содержанию примесей и включений, облегченному составу углерода карбонадо был отнесен к разновидности алмаза некимберлитового генезиса [14]. В последние годы карбонадо найдены и описаны в кимберлитовых трубках Премьер и Орапа в Южной Африке [33], в кимберлитовой трубке Западной Якутии [1, 3, 4]. Эти факты допускают гипотезу о кимберлитовом происхождении данной разновидности природного алмаза.

Комплексные минералого-физические исследования ассоциации алмаз–карбонадо из россыпей Бразильской провинции, связанной с докембрийскими формациями бассейна р. Макаубас (Macaubas), штата Минас Жерайс (Minas

* *Федеральный университет штата Минас Жерайс, Бело Оризонте, Бразилия.*

Gerais), могут способствовать разрешению проблем генезиса данных минеральных форм углерода и, возможно, определению формационной принадлежности коренных источников. В данной работе рассматриваются особенности геологической обстановки на россыпях, морфометрия и спектроскопия кристаллов алмаза.

Геологическая обстановка

Река Макаубас (северо-западный приток р. Жекитиньонья (Jequitinhonha)) расположена в центральной части штата Минас-Жерайс, приблизительно в 400 км к северу от столицы штата Бело Оризонте (Belo-Horizonte) (рис. 1). Площадь исследуемого района (около 1000 км²) малозаселенная с труднопроходимыми дорогами. Тем не менее алмазы добывают в этом районе уже в течение 200 лет. Л. Мораес (L. Moraes) [46] первым провел исследование района и в 1932 г. ввел понятие "формация Макаубас" для конгломератов ледникового происхождения. М. Хетич (M. Hettich) [32] и И. Карфункель (J. Karfunkel) [41] сделали детальное стратиграфическое расчленение и окончательно доказали ледниковое происхождение центрального диамиктического блока протерозойской группы.

Позднее И. Карфункель с соавторами [39, 40] разработали детальную модель, в которой показали, что около миллиарда лет тому назад произошло континентальное оледенение, в течение которого кратон Сан-Франциско (Sao Francisco) был под ледником, оставившим свой след в восточном, западном и южном складчатых поясах. Оледенение, как было установлено А. Педроза-Соаресом (A. Pedrosa-Soares) и его соавторами [49], происходило в период 950–850 млн. лет назад и было названо [35] "оледенением Сан-Франциско".

Некоторые исследователи, например Р. Флейшер (R. Fleischer) [27, 28], П. Алмейда-Абреу (P. Almeida-Abreu) [18], теоретически допускают наличие алмазоносных трубок в краже Эспиньясо, однако к настоящему времени в этом районе коренных алмазоносных пород не обнаружено [38]. Самые древние метаморфические породы – алмазодержащие метакогломераты – принадлежат к мезопротерозойской формации Соп-а-Брумадиньо (Sopa-Brumadinho) отложений Эспиньясо (Espinhaso Supergroup) – последовательность толщ метасадков рифта. Г. Гонзага (G. Gonzaga) и Л. Томпкинс (L. Tompkins) [30] описывают ледниковый перенос с последующим речным перераспределением алмазов вплоть до настоящего времени. Подъем возвышенности Канастра (Canastra Arch) и кража Эспиньясо в течение раннего мелового периода дал начало образованию рек Прото Сан-Франциско (Proto Sao Francisco) и Жекитиньонья. Алмазы из размываемых водными потоками коренных отложений распределялись по площадям этих систем [21, 37, 23]. Перераспределения алмазов на рассматриваемой территории происходили в плиocene, раннем плейстоцене и голоце-

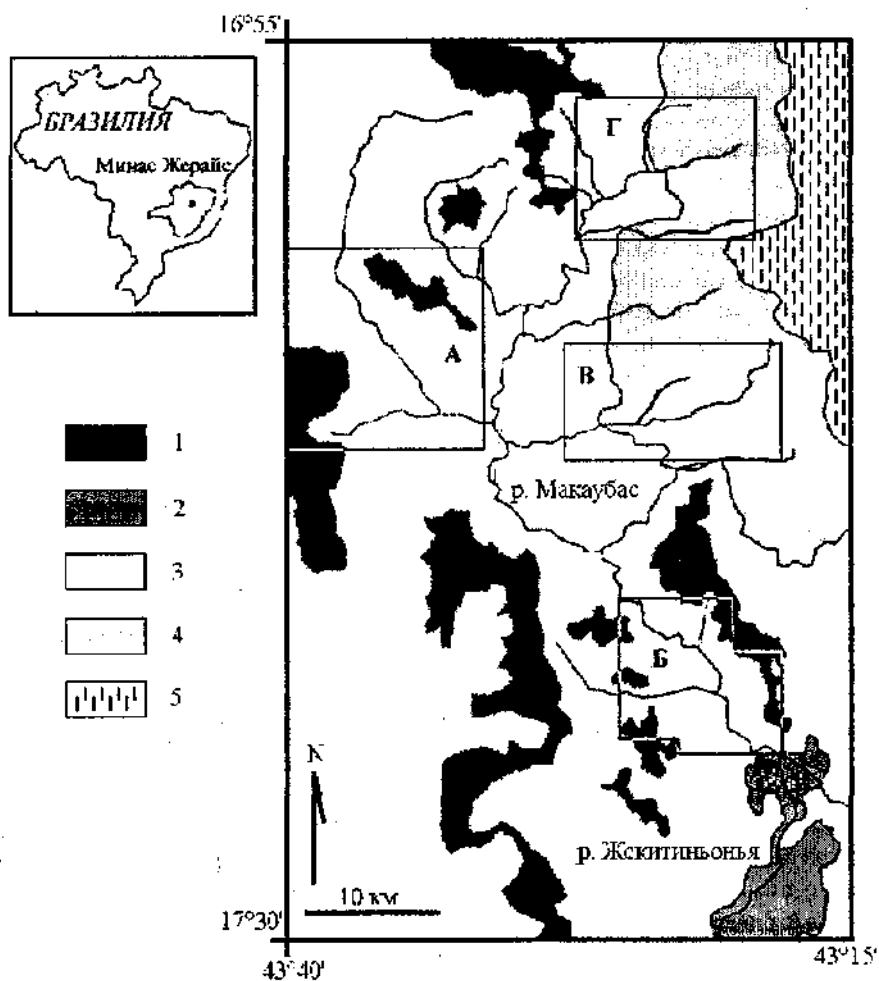


Рис. 1. Геологическая карта бассейна р. Макаубас [34].

1 – мезозойские и кайнозойские отложения; 2-3 – отложения Макаубас: 2 – зеленые сланцы, 3 – тиллит и кварцит; 4-5 – отложения Эспиньясо: 4 – кварцит, конгломераты, 5 – гнейс, сланцы.

не. Так что площади современных водотоков являются наиболее перспективными объектами для поиска алмазов в районе кряжа Эспиньясо.

Бассейн р. Макаубас с ее притоком р. Конгоньяс (Congonhas) в сравнении с другими алмазоносными районами кряжа Эспиньясо штата Минас Жерайс имеет следующие особенности:

- 1) здесь карбонадо встречается в больших количествах вместе с кристаллами алмаза,
- 2) преобладающая часть площади покрыта ледниковыми отложениями формации Макаубас,
- 3) в россыпях, вмещающих алмазы и карбонадо, встречаются экзотические минералы, генетически не связанные с местными породами.

Для объяснения данных фактов и детального изучения ассоциации алмаз-карбонадо в россыпях была составлена геологическая карта этого района и выявлены особенности распространения алмазов [42].

Около 85% отложений в бассейне р. Макаубас сформированы древними ледниками. Кварциты и алмазоносные конгломераты подгруппы отложений Эспиньясо принесены из восточной части района, где также были обнаружены остатки меловых конгломератов, не содержащих алмазы.

В других районах генезис алмазоносных конгломератов связывается с тектоническими перемещениями отложений кряжа Эспиньясо в раннем меловом периоде [42]. Позже они были переработаны и распределены по молодым россыпям. Остаточные конгломераты этой эпохи в бассейне р. Макаубас, вероятно, не являются алмазоносными, так как их коренные (меловые) породы Эспиньясо, лежащие на востоке, как уже выше отмечалось, являются пустыми. Таким образом, основной первичный источник алмазов в бассейне р. Макаубас все еще остается загадкой.

Северо-восточная часть бассейна р. Макаубас, что составляет около 15% всей площади изучаемого региона, состоит из мезопротерозойских кварцитов, которые локально встречаются в линзах метаконгломератов отложений Эспиньясо. Эти линзы, представляющие собой отложения конгломератов по берегам рек, могут быть источником современного алмазоносного гравия [41]. Они значительно отличаются от сильно выветрелых алмазоносных конгломератов (Sopraconglomerates) из района Диамантина (Diamantina) [42].

Большая часть бассейна р. Макаубас состоит из метаотложений ледникового периода неопротерозойского оледенения Сан-Франсиско. Здесь были выявлены три главные ледниковые фации [41]: ледниково-континентальная, ископаемого шельфового льда, морская ледниковая.

Отложения бассейна р. Макаубас относятся к фациям ископаемого шельфового льда. Было установлено, что толщина этих отложений по всей площади бассейна составляет около 250–350 м [42] и показано, что перенос льда в континентальных фациях происходил с севера-запада на юго-восток [26, 35].

В конце декабря ледниковые отложения бассейна р. Макаубас подверглись региональному зеленосланцевому метаморфизму низкой и средней фаций. Диамиктиты ледникового происхождения (тиллиты) содержат песок, гравий, валуны различных размеров, составов и форм [50]. Самый крупный валун, обнаруженный в тиллите из бассейна р. Макаубас, имеет диаметр около 1 м. Анализы гранулометрического распределения тиллитов и современного гравия в бассейне р. Макаубас проводились по нескольким районам. Было отмечено относительно однотипное гранулометрическое распределение этих пород в разных частях бассейна. Это свидетельствует об одинаковых условиях переноса и о наличии пород сходного происхождения в отложениях ледникового и современного периодов в данной области. Песок, галька и валуны составляют 5–10% от общей массы осадка [40] и имеют разный петрографический состав (кварциты, кварц, гранитоиды, карбонаты). Глинистый алеврит, тонкий и мелкий пески вместе составляют около одной пятой основной массы, тогда как на зерна размером до 2 мм приходится 60%. Современный гравий беден глинистым алевритом и очень мелким песком.

Среди минералов алмазоносной россыпи практически отсутствуют спутники алмаза из кимберлитов. С помощью дифракционного рентгеновского анализа и микроAMANовской спектроскопии в современном алмазосодержащем гравии из бассейна р. Макаубас обнаружены гранат, альмандин-пироп, ставролит, хризоберилл и монацит. Эти экзотические минералы не встречаются в зеленосланцевых метаморфических фациях или в других породах данного бассейна. Желтовато-зеленоватый хризоберилл почти ювелирного качества (диаметр около 0.8 см) и монацит являются минералами пегматитового генезиса. В то же время пегматиты не были выявлены во время детального картирования в бассейне р. Макаубас [42]. Ставролит и гранат встречаются также в 12 км к востоку от этого бассейна [25], но их связь с минералами бассейна р. Макаубас не доказана. Коренные породы этих минералов, вероятно, могут находиться на северо-западе. Можно допустить, что ледник мог транспортировать гальку и валуны или даже частично основную породу в период оледенения Сан-Франсиско из их коренного источника по направлению к современному бассейну р. Макаубас.

Общая характеристика кристаллов алмаза из бассейна р. Макаубас

В Бразилии первые алмазы были открыты в 1725 г. в штате Минас Жерайс. Россыпные месторождения были очень богатыми, но крупные камни в них находили редко. Так, например, «Звезда юга» – бразильский бриллиант овальной формы, массой в 125 карат – принадлежит к известнейшим камням мира.

С мая 2000 по июль 2001 г. нами было изучено 253 алмаза из бассейна р. Макаубас. Более чем половина из них (57%) это мелкие кристаллы, массой около 0.1 карата. Пятая часть всех исследованных алмазов обладает признака-

ми “старости” – корродированностью и механической изношенностью поверхности, пятнами пигментации на ней.

В районе кряжа Эспиньясо 25% алмазов покрыты зелеными пленками и пятнами, а в отдельных местах количество таких алмазов достигает 90% [24]. Цвет и насыщенность пятен, вероятно, связаны с влиянием естественной радиации радиоактивных минералов, переносимых растворами [54], или с присутствием в пленках на поверхности некоторых алмазов примесных радиоактивных элементов [47], образовавшихся в результате разложения урансодержащих минералов. В общей сложности 56.6% всех исследованных нами алмазов имеют радиационные пятна зеленого с разными оттенками цвета. Они чаще всего имеют круглую или овальную форму, но бывают также квадратные и прямоугольные. В центральной части пятен обычно наблюдается более насыщенная окраска [19]. На одном кристалле могут встречаться пятна одинаковой формы, но различной по плотности окраски: темно-зеленые, коричневатые, желтые. Это может определяться длительностью взаимодействия алмаза с контактирующими с ним радиоактивными минералами (монацитом, ксенотимом). Изменение положения зерен радиоактивных минералов, касающихся поверхности кристалла алмаза, приводит к появлению нового радиационного пятна той же формы, но другой по плотности окраски. Принимая во внимание такой механизм происхождения пятен, можно утверждать, что некоторые алмазы из бассейна р. Макаубас в течение длительного времени находились в древних осадочных коллекторах – до того, как были размыты современными речными системами.

В некоторых алмазах минеральные включения, такие, как гранат и оливин, можно распознать визуально. Около одной пятой исследованных кристаллов содержат от одной до нескольких тонких, волосовидных трещин. Некоторые трещины достигают поверхности алмаза, тогда как другие являются внутренними (возможно, трещинами растяжения), отражающими первичные магматические условия генезиса алмазов.

Чистые плоскогранные неискаженные крупные алмазы редко встречаются в природе [51], а микроалмазы могут сохранить свою форму, находясь в ксенолитах [40].

Отдельные алмазы имеют “окатанную” форму или форму “собачьего зуба” и определены как “нераспознанные” (16.2%) [34]. Октаэдры с некоторой степенью растворения, названные Ю. Орловым [47] октаэдроидами, составляют менее одной пятой исследованных одиночных кристаллов. Лишь 3.8% алмазов – двойниковые сростки. Оставшаяся часть камней представлена переходными формами от октаэдра к додекаэдронду (тетрагексаэдронду согласно терминологии Д. Робинсона (D. Robinson) и др. [52]). Термин “тетрагексаэдронд”, в противовес обычно употребляемому термину “округленному додекаэдру” или “додекаэдронду” (ромбододекаэдронду по Ю. Орлову [47]), был использован вышеупомянутыми авторами [52] с целью разделения данной формы ра-

створения и ростовой плоскогранной формы ромбододекаэдра микрокристаллов алмаза, встречающихся иногда в ксенолитах [43]. Однако мы будем употреблять термин "додекаэдронд" для обозначения кривогранных форм растворения.

Половина проанализированных нами алмазов (50.4%) отнесена к группе расколотых кристаллов. На основе ряда онтогенетических признаков [52, 44] все неровности рельефа поверхности скола разделены на два вида: первичного (рис. 2, А, Б) и вторичного (рис. 2, В-Е) генезиса. Большинство расколотых кристаллов (77.8%) имеют признаки травления поверхностей сколов в магматических условиях (рис. 2, Б). Поверхности сколов около одной пятой алмазов (18.9%) не несут признаков травления, но для них характерен значительный износ по ребрам, что, вероятно, связано с их обработкой в осадочных коллекторах. Только 3.3% расколотых алмазов нельзя отнести ни к той, ни к другой группам. Различие между первичными (магматическими) и вторичными (осадочными) признаками поверхностей дано по Д. Робинсону и др. [51, 52].

Обнаруженные нами неоднородности структуры и поверхности исследованных алмазов сгруппированы по следующим типам: *линии слоистости, пирамиды травления, холмики и бугорки, относительно глубокие ямчатые впадины и канавки.*

Линии слоистости создаются смещением структуры кристалла вдоль плоскостей скольжения по спайности в алмазе вследствие пластической деформации [55]. Эти линии свидетельствуют о пластической деформации кристаллов еще в мантийных условиях в перидотите или эклогите [44]. Деформация может сопровождаться графитизацией. Согласно Д. Робинсону и его соавторам [52], графитизация вдоль плоскостей пластической деформации в алмазах может стать причиной коричневой окраски камней. Алмазы с линиями слоистости составили 42% от всех изученных нами кристаллов. Они чаще всего встречаются на гранях додекаэдра, образованных растворением. Между размером алмаза и частотой линий слоистости нет прямой зависимости. Вероятно, деформация алмаза происходила вскоре после кристаллизации вследствие нарастания напряжений во вмещающей породе. Деформация с графитизацией могла вызываться процессами нагревания и возникающими напряжениями в кристаллах во время формирования канала (жерла вулкана) поднимающейся магмой [44]. Линии слоистости более развиты в коричневых алмазах, чем в желтых и бесцветных [52]. В то же время многие алмазы с линиями напластования бесцветны. Тем не менее сильной корреляционной связи между коричневатой окраской и линиями слоистости не установлено, что говорит о деформации кристаллов в основном до образования магматического канала [44].

Растворение иногда приводит к образованию на гранях октаэдра ямок травления в форме отрицательных *трехгранных пирамид* (остроконечных и усеченных). Такие ямки обнаруживаются у 16% алмазов (рис. 3, А, Б). Остроконеч-

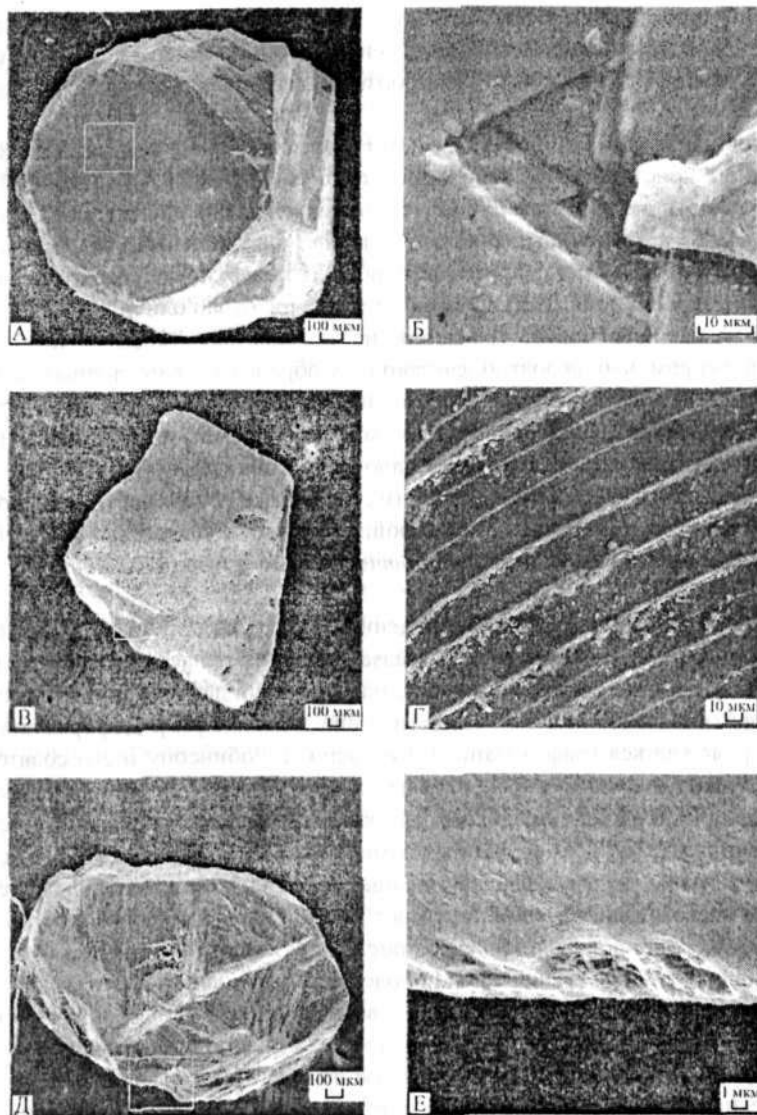


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ алмазов с первичными (магматическими) и вторичными (осадочными) неоднородностями рельефа поверхности.

А – обр. М151-1, первичный раскол; Б – фрагмент “А”, треугольники, характеризующие первичное происхождение кристалла; В – обр. М08-1, осколок вторичного расщепления; Г – фрагмент “В”, показывающий ступенчатый скол с износом – результат вторичного расщепления; Д – обр. М06-1, фрагмент, характеризующий расщепление вторичного происхождения с износом; Е – фрагмент “Д” – участок грани с коррозией.

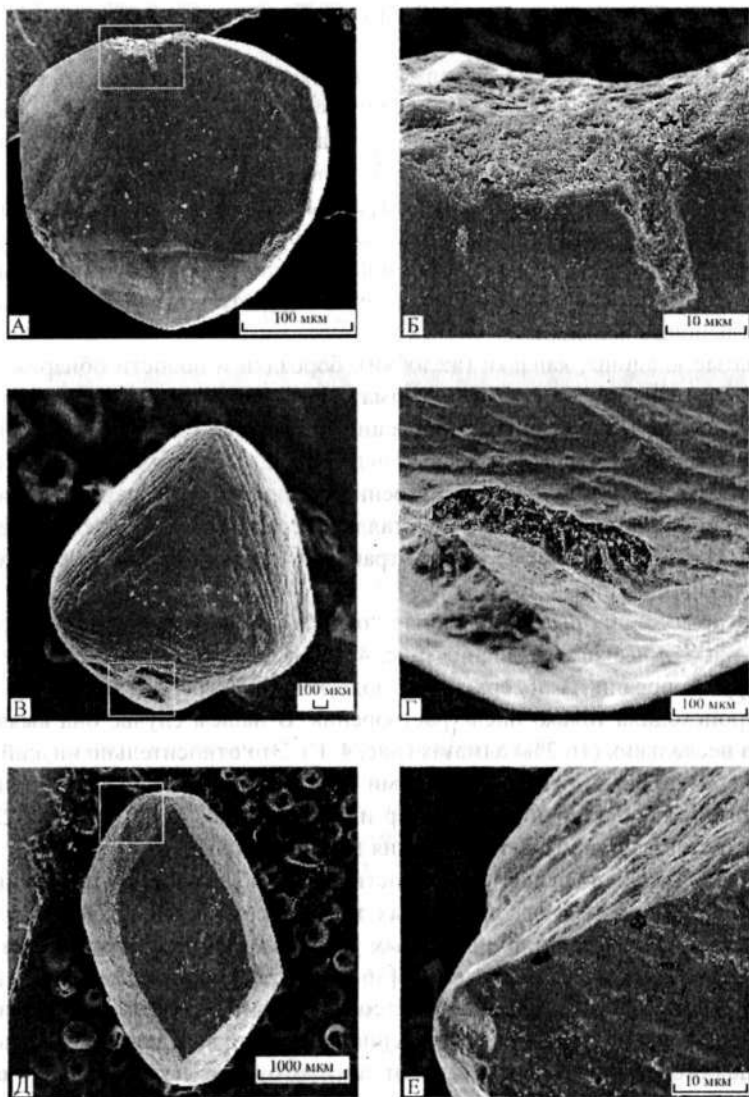


Рис. 3. Микрофотографии алмазов с магматическим растворением и осадочным износом. А – обр. MZ31-12, плоский тетрагексагональный кристалл с “износом” на верхней части; Б – фрагмент “А”, показывающий, что “износ” имеет первичный характер из-за резорбции; В – обр. МТ101-4, переход к категории резорбции 3 с колеями и ямами травления, без признаков износа; Г – фрагмент “В” с травлением в нижней части кристалла; Д – обр. МХХ-1, искаженный тетрагексаэдрон, видны линии расслоения, отметка удара и некоторый износ на гранях; Е – фрагмент “Д” с повреждением на вершине кристалла.

ные пирамиды часто объединяются в группы, тогда как усеченные пирамиды изолированы и не связаны друг с другом.

Негладкая поверхность кристаллов отмечена у 64% алмазов. Чаще всего она бывает похожа на шагреня [51] и состоит из мельчайших *холмиков* (рис. 3, Д), которые придают кристаллам полупрозрачный вид [44]. Встречаются холмики средней величины, а также грубозернистые пирамидальные и менее распространенные глыбовые (четырёхгранные пирамиды). Они обычно располагаются на развитых поверхностях додекаэдра. Согласно Ю. Орлову [47] пирамидальные холмики образуются одновременно с кривогранной поверхностью. На краях псевдограней чаще всего появляются треугольные пирамидки или глыбовые холмики.

Ямчатые впадины, канавки (желобки), бороздки и полости обнаружены у 72% кристаллов. У одной четверти алмазов на расколотых поверхностях отчетливо выделяются относительно большие углубления. Такие ямки могут представлять собой реликты минеральных включений, способствовавших дроблению алмаза-хозяина вследствие внутренних напряжений, которые возникали при неравномерном расширении кристалла в период магматического извержения [48]. Наблюдаются также каналы травления, проникающие глубоко в грани додекаэдра (рис. 3, А-Г).

Некоторые обширные полулунные “отметки удара” представляют собой каналы магматического травления (рис. 4, Б, В). По мнению Ю. Орлова [47], скульптура коррозии на поверхностях додекаэдра говорит о том, что коррозия происходила только после растворения. В нашем случае она выявлена лишь на нескольких (16.2%) алмазах (рис. 4, Г). Это относительно низкий процент по сравнению с другими регионами кряжа Эспиньясо [20, 22]. Лишь для 27.2% алмазов характерен износ ребер и вершин (рис. 2, Е; 3, Е). На 22.2% расколотых алмазов признаки травления не обнаружены.

Как было отмечено выше, поверхности скола наблюдаются у половины исследованных нами алмазов, из которых три четверти были подвергнуты механическому воздействию в эндогенных условиях. Это противоречит результатам, полученным другими авторами [36, 19, 22, 20] по алмазам из кряжа Эспиньясо в штате Минас Жерайс. Мы теоретически допускаем, что алмазы в кряже Эспиньясо подверглись естественной селекции вследствие длительного флювиального (речного) переноса из отдаленного источника сноса [53], основываясь главным образом на морфологических особенностях кристаллов, качестве алмазов и на некоторых изменениях поверхности [24]. С другой стороны, некоторые авторы [31] отмечают уменьшение крупности алмазов по течению р. Жикитиньонья, что тесно связано с осадочными процессами. Г. Гонзага и Л. Томпкинс [30] отнесли этот факт к характерным особенностям региональных отложений ледникового происхождения и, следовательно, поддерживают идею, согласно которой ледниковый перенос алмазов сыграл важную роль в сепарации и распределении алмазов.

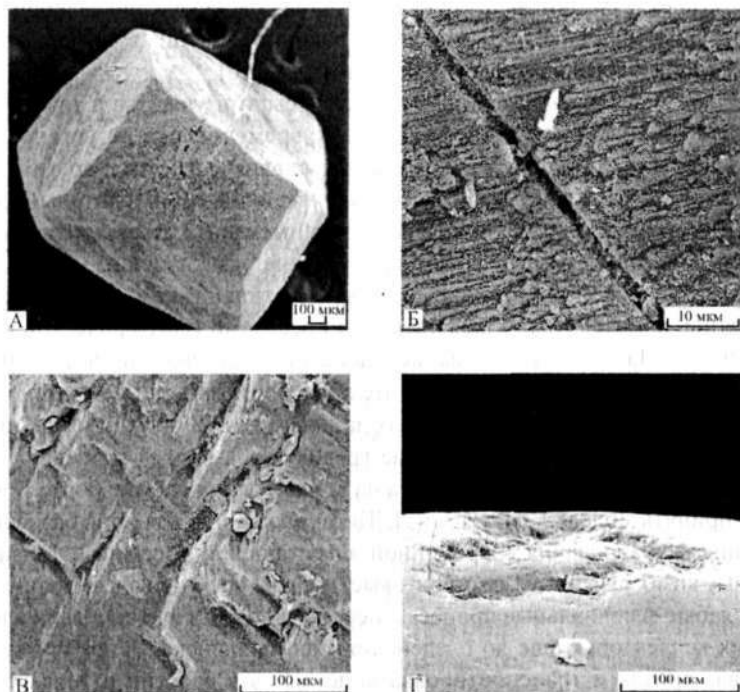


Рис. 4. Микрофотографии алмазов с отметками псевдоудара и истинного удара.

А – обр. М1512-1, тетрагексагональный кристалл с линиями расслоения, холмиками, острыми гранями и волосообразными прямыми или изогнутыми “отметками удара”; Б – фрагмент “А”, показывающий, что “отметки удара” – это сильно вытравленные каналы; В – обр. ММГ08-1, каналы магматического травления; Г – обр. МЗ31-5, отметка удара, покрытая слоем каолинита.

Экспериментальными исследованиями Т. Мак-Кэндлеса (Т. McCandless) [43] было установлено, что минералы переносятся интенсивными речными потоками с меньшим износом в том случае, когда отмечается высокий процент тонкозернистой составляющей гравия. Тонкозернистый компонент ограждает минералы от взаимодействия с крупными обломками, увеличивает общую вязкость системы и уменьшает нагрузку потока. Эти эффекты должны приниматься во внимание при попытках корреляции степени износа минералов, находящихся в водном потоке, с дальностью их переноса.

Однако широкий гранулометрический состав отложений бассейна р. Макаубас вступает в противоречие с наблюдаемой степенью износа кристаллов алмаза. Влиянием лишь водного транспорта нельзя объяснить все морфологические особенности алмазов. Ряд геологических признаков, присутствие экзотических минералов в тяжелых фракциях и некоторые морфологические особен-

ности алмазов указывают на особую роль ледника в перераспределении алмазов и формировании водных потоков, что нашло отражение в рамках модели, предложенной в работе Г. Гонзага и Л. Томпкинса [30].

Хотя алмазы из края Эспиньясо и их россыпи изучаются в течение уже 100 лет, их коренные породы к настоящему времени пока не установлены. Многие алмазы расколоты в магматических условиях. Вместе с другими признаками коррозии они указывают либо на ближайший кимберлитовый (лампроитовый) источник, либо на иной, не водный механизм транспортировки. В пользу второй гипотезы выступают присутствие экзотических минералов в гравии и преобладание отложений ледникового типа. Таким образом, коренной источник алмазов может находиться за пределами географической области бассейна р. Макаубас, а алмазы, перенесенные ледником, имеют неоптерозойский возраст. Тем не менее значительная протяженность алмазоносного бассейна, большое количество добытых за последние 200 лет алмазов, широкое гранулометрическое распределение гравия современных и древних отложений, совокупность признаков износа на алмазах и отсутствие борта [29] позволяют принять модель Г. Гонзага и Л. Томпкинса [30] в качестве базовой для объяснения формирования современной алмазоносной россыпи р. Макаубас. Первичные кимберлитовые (лампроитовые) породы испытали разложение (эрозию), и слабые флювиальные процессы перенесли и сконцентрировали алмазы в древних коллекторах еще до оледенения Сан-Франсиско. Затем произошли ледниковая эрозия и транспортировка кристаллов в бассейн р. Макаубас. В современную эпоху обновленный речной перенос сосредоточил алмазы из тиллитов в местах, где они сейчас находятся.

Однако только ледниковый перенос [30], который обосновывает географическое смещение материала с определенной степенью разбросанности, не объясняет факт концентрации алмазов в современных россыпях. Совершенно ясно, что лишь более поздние, преимущественно флювиальные процессы, перерабатывающие эти ледниковые алмазодержащие отложения, способны концентрировать алмазы. Важно заметить, что морфология и признаки изменения поверхности кристаллов указывают на уникальный источник алмазов р. Макаубас и что эти признаки не однозначно характеризуют проявление коррозии в ледниковый период.

Все же еще слишком рано давать географическую привязку области коренного источника алмазов бассейна р. Макаубас. Тем не менее, можно допустить, что алмазы были перенесены льдом из северо-северо-западного сектора.

Морфометрия кристаллов алмаза

Изучение форм кристаллов из отобранной коллекции бразильских алмазов бассейна р. Макаубас, включавшей десять разнообразных по облику и морфологии поверхности индивидов и сростков кристаллов, проводилось путем изме-

рений угловых характеристик рефлексов, отраженных от поверхности кристалла. Для этого был использован параболический гониометр, преобразующий систему световых рефлексов от кристалла в гномоническую проекцию его полярного комплекса – пучка нормалей к его граням [2]. Известными преимуществами гномонической проекции являются легкость и простота расшифровки индексов Миллера граней кристалла и угловых характеристик криволинейных поверхностей.

Кристаллы алмаза имеют в основном выпуклую кривогранную форму. Согласно результатам экспериментов по растворению кристаллов алмазов [15, 16] различные кривогранные формы представляют собой фигуры растворения кристаллов алмаза исходного октаэдрического габитуса. К признакам растворения относятся многочисленные пирамидальные ямки травления на реликтовых гранях октаэдра, присутствующих наряду с выпуклыми поверхностями. Некоторыми исследователями такие ямки считаются ямками роста [5], что, по нашему мнению, ошибочно. Происхождение термина “додекаэдроид”, введенного в работах И. И. Шафрановского, А. А. Кухаренко [8], связано с тем, что облик кривогранных алмазов часто внешне напоминает ромбододекаэдр. На поверхности кристаллов хорошо различимы двенадцать выпуклых криволинейных поверхностей ромбического контура, отделенных друг от друга хорошо заметными острыми ребрами. Угол при ребре составляет обычно не менее $10-12^\circ$. Сходство с ромбододекаэдром еще более усиливается благодаря тому, что полярный комплекс криволинейной поверхности на гномонической проекции кристалла располагается вблизи положения нормалей к граням ромбододекаэдра и на значительном угловом удалении от нормалей к граням других основных простых форм кубического кристалла – октаэдра и куба. Следует отметить, что на многих криволинейных поверхностях алмазов присутствует ребро, направленное по короткой диагонали ромба от выхода одной оси третьего порядка до ближайшей оси третьего порядка (“гранный шов” по А. А. Кухаренко [8]). Максимальное значение угла при гранном шве достигает 13° (по данным И. И. Шафрановского [17]). Однако данное ребро редко наблюдается в явном виде, чаще всего оно сильно изрезано и замаскировано между аксессуориями на поверхности додекаэдроидов. Тем не менее гранный шов легко выявляется по разделению рефлекса на параболическом гониометре. По этой причине иногда такие кривогранные формы алмазов причисляют к тетрагексаэдрам – 24-гранникам, среди которых наиболее вероятная простая форма {210}. Для использования термина “тетрагексаэдр” с целью обозначения кривогранных кристаллов алмаза помимо существующей аргументации [52] есть дополнительное обоснование – довольно часто выпуклая криволинейная поверхность кристалла содержит небольшие по площади участки, располагающиеся вблизи выхода оси L_4 на поверхности кристалла алмаза и индицируемые плоскими сетками {210}. Однако максимум интенсивности отраженного светового рефлекса

на гномонической проекции обычно приходится на другое кристаллографическое направление.

Таким образом, учитывая не очень строгое кристаллографическое описание кривогранных кристаллов, а также существенное отличие ребер первого типа от ребер второго, для описания облика этих кристаллов мы будем пользоваться более корректным термином “додекаэдроид”, учитывая наличие гранного шва на их поверхностях.

Предложенная Ю. Л. Орловым [47] классификация облика кривогранных кристаллов алмазов включает четыре типа: додекаэдроид, октаэдроид, кубоид и тетраэдроид. Причем тетраэдроид, как утверждает ее автор, представляет собой редкую форму и является промежуточной, переходной от плоскогранных форм псевдотетраэдрического габитуса к додекаэдроидам.

И. И. Шафрановский, А. А. Кухаренко и К. В. Митрофанова в результате измерений кристаллов на двукружном гониометре установили средние значения углов между нормальными к отражающим фрагментам поверхности для трех типов кривогранных кристаллов [47]. В связи с треугольной формой рефлексов (рис. 5), значения угловых расстояний между вершинами световых фигур, по мнению Ю. Л. Орлова [47], могут служить характеристиками формы кривогранных кристаллов.

Однако, согласно нашим представлениям [11], в ходе эволюции кристалла форма светового рефлекса сильно меняется, но угловые размеры световых фигур не связаны однозначно с кривизной поверхности и, следовательно, не определяют облик кристалла. Главным параметром, определяющим его облик, является положение максимума интенсивности рефлекса. Для качественной оценки формы кристалла, по нашему мнению, достаточно следующих признаков:

для додекаэдроидов – максимум интенсивности светового рефлекса локализуется у точек D (рис. 5), наиболее близко расположенных к (110), при этом угол $D'D''$ стремится к минимуму (0°);

для октаэдроидов – максимум интенсивности светового рефлекса находится вблизи точек A и B, угол $A'B'$ приближается к максимуму (70.5°);

для кубоида (тетрагексаэдроидов) – максимум интенсивности приходится на точку C, угол $C'C''$ в пределе достигает максимума (90°).

Как правило, первое впечатление об облике кристалла совпадает с оценкой формы на гониометре согласно приведенным признакам. Параллельно справедливо эмпирическое правило: чем больше площадь рефлекса на гномонической проекции от элементарной криволинейной поверхности, тем более округлую форму имеет кристалл. Следует учитывать, что условное разделение кристаллов по облику не отражает историю развития их формы, а служит только утилитарной цели классификации алмазов.

Из коллекции кристаллов, изученных на гониометре, алмаз MGD1 представляет собой наиболее крупный монокристалл октаэдрической формы

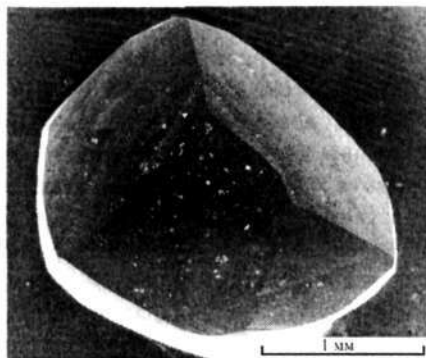


Рис. 7. Кристалл MGD2.

(12.10.9). На гранях октаэдра наблюдаются ямки травления. Боковые поверхности ямок также искривлены. Максимальный угол отклонения рефлекса субграницы ямки травления относительно рефлекса (111) составляет около 2° , что соответствует разориентации плоских сеток структуры от (111) до (14.14.13). Особые поверхности, наблюдаемые вблизи реликтовых граней октаэдра, ранее в литературе отмечались как форма тригонгексоктаэдроидов, однако согласно кристаллофизическим реконструкциям [11] они совместно с поверхностями додекаэдроидов образуют единую форму трехосного эллипсоида, секущего октаэдр.

Кристалл MGD3 относится также к додекаэдроиду. Грань додекаэдра, визуально неразделимая (рис. 8, А), на фотогномограмме выглядит как два симметричных относительно оси L_2 фрагмента криволинейной поверхности (рис. 8, Б). Основной рефлекс овальной формы простирается от (540), (10.9.4) до (10.9.4). Присутствуют некоторые реликтовые грани октаэдра.

Образец MGD4 – агрегат прорастания четырех или более монокристаллов алмаза неправильной формы (рис. 9, А). На гониометре наблюдаются только рефлексы от множества плоских сеток октаэдра субиндивидов. Поэтому можно утверждать, что поверхность сростка такой неправильной формы подверглась регенерации (рис. 9, Б). Однако ребра $\langle 110 \rangle$ имеют слегка закругленную форму. На гномограмме выделяются рефлексы от граней октаэдра по крайней мере

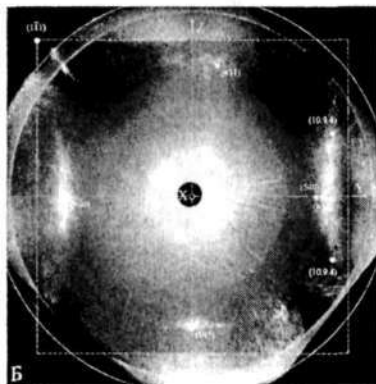
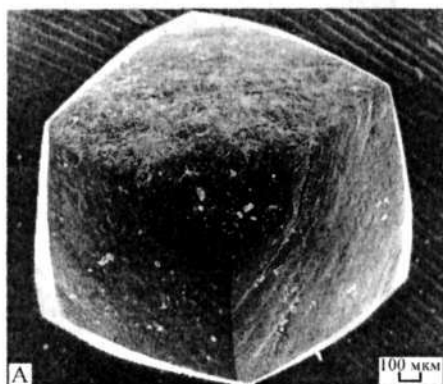


Рис. 8. Кристалл MGD3 (А) и его фотогномограмма (Б). Пояснения в тексте.

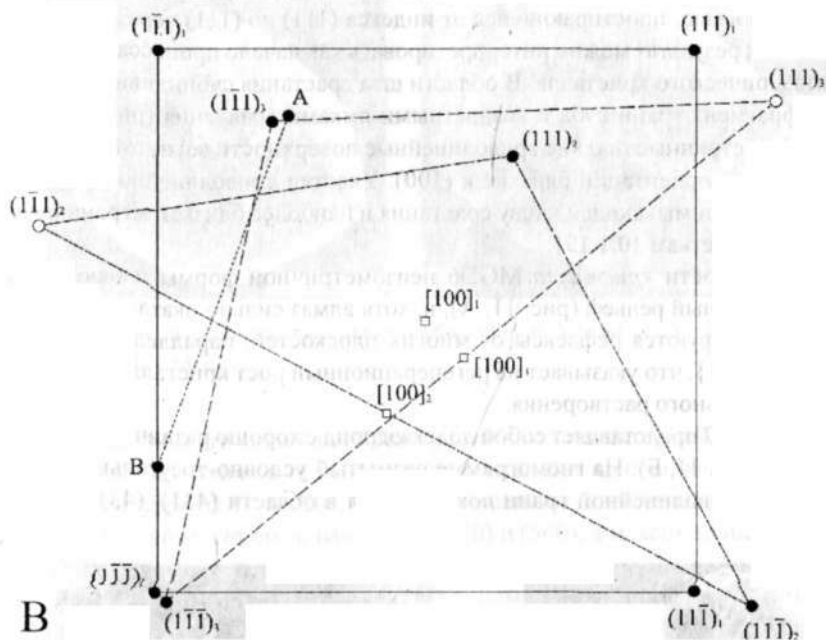
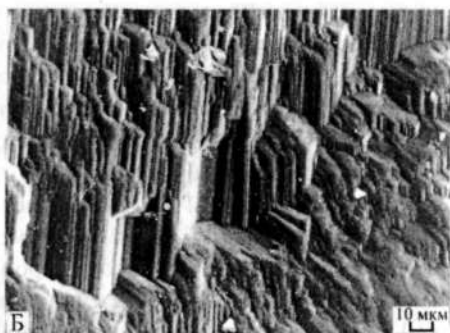
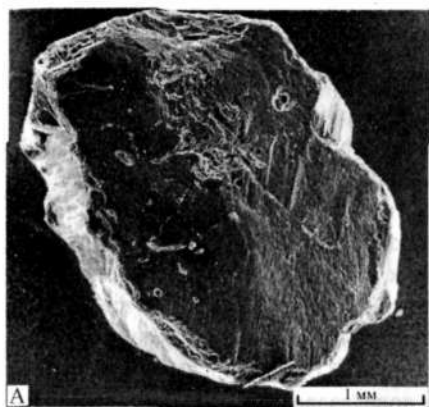


Рис. 9. Сросток кристаллов MGD4 (А), фрагмент регенерированной поверхности с плоскими участками, параллельными сеткам $\{111\}$ (Б), и гномоническая проекция четырех субиндивидов (В). Темными кружками показаны наблюдаемые грани субиндивидов, светлыми – недостающие грани октаэдра указанных индивидов. Квадратами показана ориентация осей L_4 трех субиндивидов в сростке. Грани А и В принадлежат четвертому субиндивиду и, вероятно, представляют собой грани куба и октаэдра с точностью до перестановки.

четырех индивидов алмаза, между которыми не отмечается кристаллографически закономерное срастание (рис. 9, В).

Алмаз MGD5 – параллельный сросток двух кристаллов, имеющий форму октаэдроида (рис. 10, А). На крупных гранях октаэдра видны ямки травления. Криволинейные поверхности состоят из поверхностей додекаэдроида и тригонгексоктаэдроида, которые, как было отмечено выше, представляют собой согласно В. И. Ракину [11] единую поверхность вытянутого трехосного эллипсоида. Обе поверхности на гномограмме показаны узкими длинными рефlekсами. Поверхность тригонгексоктаэдроида имеет форму, близкую к цилиндру, и максимум светового рефlekса, приходящийся на его край, отражается гранью (10.9.6). На кристалле наблюдается так называемый шов с гранным углом, составляющим около 4° , который вблизи выхода оси L_2 образован плоскими сетками (14.13.0) и (13.14.0). Таким образом, додекаэдроид представлен конической поверхностью, простирающейся от индекса (111) до $(11\bar{1})$ через (14.13.0). Полученный результат можно интерпретировать как начало процесса растворения октаэдрического кристалла. В области шва срастания субиндивидов выделяются фрагмент грани куба с квадратными ямками травления (рис. 10, Б) и четыре симметричные гладкие криволинейные поверхности вогнутой конической формы, по ориентации близкие к (100). Участки криволинейной боковой поверхности, примыкающей к шву срастания и наиболее близкой к грани куба, соответствует сеткам $\{0.1.13\}$.

На поверхности кристалла MGD6 неизометричной формы наблюдается сильно изрезанный рельеф (рис. 11, А), и, хотя алмаз сильно окатан, на гониометре регистрируются рефlekсы от многих плоскостей, параллельных плоским сеткам $\{111\}$, что указывает на регенерационный рост кристалла после его достаточно сильного растворения.

Алмаз MGD7 представляет собой додекаэдроид с хорошо различимым гранным швом (рис. 11, Б). На гномограмме размытый условно-треугольный рефlekс ABCD криволинейной грани локализуется в области (431), $(43\bar{1})$, (320),

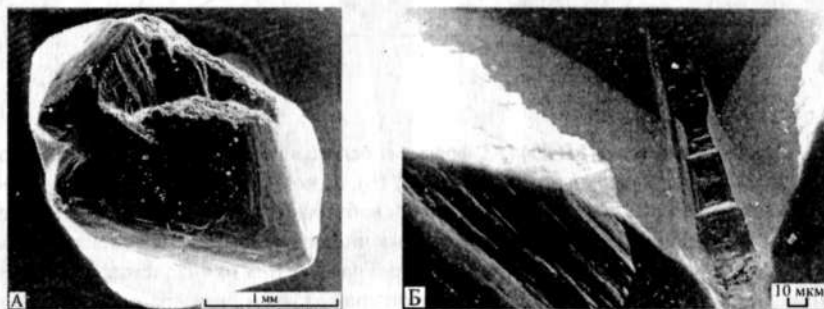


Рис. 10. Кристалл MGD5 (А) и участок шва срастания двух субиндивидов (Б).

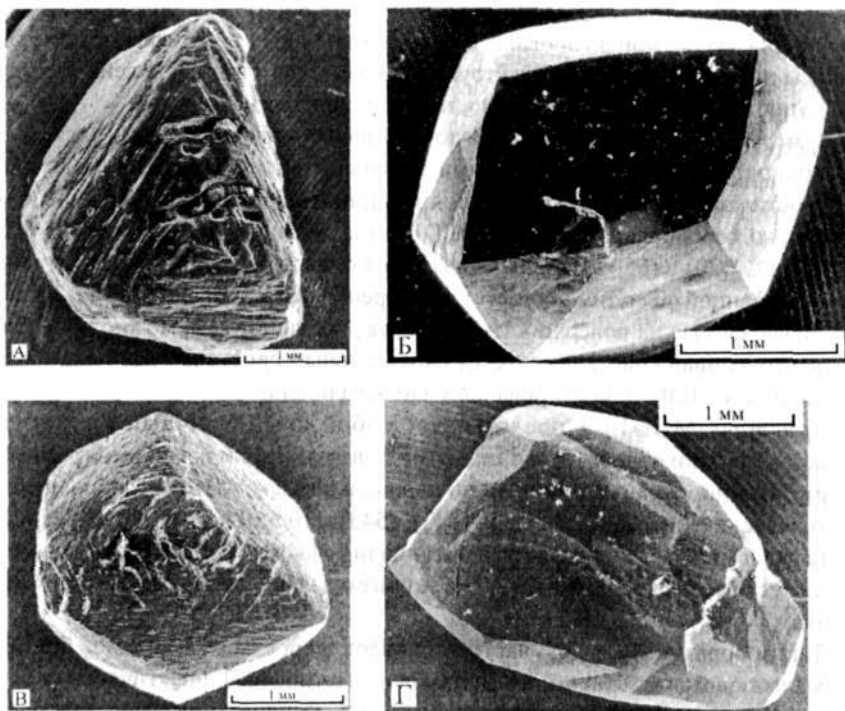


Рис. 11. Типичные кристаллы алмазов из бассейна р. Макаубас: А – MGD6; Б – MGD7; В – MGD8; Г – MGD9.

(650). Поверхности криволинейных граней покрыты бугорками, сильно рассеивающими свет. Угол разориентации сопряженных криволинейных поверхностей изменяется от 10 до 20°, и его минимальное значение соответствует углу между плоскими сетками, например (650) и (560), а максимальное – углу между (320) и (302).

Яркий случай растворения кристалла алмаза до предельной формы додекаэдроид демонстрирует кристалл MGD8. Рефлексы на фотогномограмме проекции кристалла равномерно размыты вдоль отрезка прямой, соединяющей точки от (111) до (11 $\bar{1}$). Этот протяженный рефлекс образовался в результате отражения от множества гладких поверхностей удлиненных мелких выделений акцессорных минералов, расположенных на поверхностях граней додекаэдроид (рис. 11, В). Криволинейная поверхность всех бугорков ориентирована параллельно плоским сеткам, принадлежащим зоне [110]. Тем не менее две субграни, слагающие поверхность ромбической формы додекаэдроид, предположительно близки к плоским сеткам (650) и (560). Поэтому на субграницах фиксируется зако-

номерная асимметрия аксессуарных образований. Борозды на поверхности кристалла (рис. 11, Б) ориентированы по плоскостям $\{111\}$ и указывают, вероятно, выходы плоскостей скольжения структуры кристалла алмаза под действием деформационных нагрузок, возможно, на стадии растворения.

Алмаз MGD9 имеет неправильную уплощенную форму "зуба" (рис. 11, Г). Поверхность растворения с гладкими криволинейными гранями близка к поверхности конуса. На гномонической проекции наибольший по площади асимметричный серповидный рефлекс ABCD занимает позиции соответственно (875), (14.13.11), (320) и (650). Отдельные пятна от смежных граней находятся в пределах указанной области в соответствии с преобразованием симметрии. Учитывая наблюдаемые на поверхности кристалла входящие углы, можно предположить, что данный кристалл является параллельным сростком двух индивидов по плоскости (100), ориентированной вдоль удлинения.

Кристалл MGD10-1 представляет собой симметричный кристалл с криволинейными относительно гладкими поверхностями и четкими гранными швами. На гномограмме широкий по площади рефлекс ABCD ограничен областью значений индексов Миллера (543), (54 $\bar{3}$), (10.3.0), (540). Интенсивность света равномерно распределяется по площади рефлекса, однако положение центра тяжести вблизи (320) указывает на тетрагексаэдрический облик данного кристалла.

Таким образом, большую часть индивидов и сростков кристаллов бразильских алмазов можно отнести к алмазам первого типа [47]: практически плоскогранный кристалл MGD1, октаэдронд MGD5, кривогранные додекаэдронды (MGD2, MGD3, MGD7, MGD8), тетрагексаэдр MGD10-1 и кристалл неправильной формы MGD9, преобразованные в результате природного растворения. Кристаллы демонстрируют самый широкий спектр степени растворения, а самый округлый кристалл MGD10-1 свидетельствует о наиболее значительном растворении. Явления регенерации особенно хорошо видны на кристаллах неправильной формы (MGD4 и MGD6). Незакономерный сросток MGD4 резко выделяется из всей группы бразильских алмазов, и его можно отнести к VII разновидности алмаза по Ю. Л. Орлову [47].

Спектроскопия люминесценции кристаллов алмаза

Изучение рентгеностимулированной люминесценции алмазов проводилось на установке, собранной на основе монохроматора AAS-1 (Carl Zeiss, Jena), рентгеновского аппарата УРС-1,0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод, 50 кВ, 14 мА) и блока электронной регистрации. Условия съемки – спектральный диапазон 230–800 нм, температура образцов комнатная; спектры корректировались на спектральную чувствительность прибора. Фотолюминесценция у кристаллов алмаза

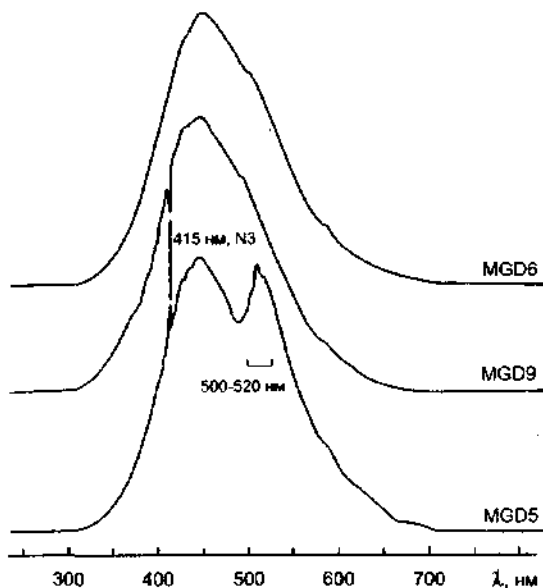


Рис.12. Типы спектров рентгенолюминесценции бразильских алмазов.

дами “оборванная связь (ненасыщенные радикалы) – трехвалентный атом азота”. На фоне А-полосы во многих спектрах РЛ имеются проявления эмиссионно-реабсорбционной природы некоторых азотных систем. В большинстве спектров коротковолновое крыло А-полосы срезано перепоглощением N3-дефектов. В одном случае (алмаз MGD5) вместо спектра реабсорбции был получен обычный спектр N3-системы, наложенный на А-полосу. В желто-зеленой области спектра этого же алмаза присутствует уширенный слабоструктурированный наложенный компонент с максимумом в области 500–520 нм.

В спектрах фотолюминесценции практически всех алмазов, записанных как при комнатной температуре, так и при 80 К, фиксируются две полосы излучения в областях 400–490 и 490–570 нм (рис. 13), коротковолновая полоса, образованная бесфонным компонентом (415.5 ± 0.3 нм) и фонными повторениями (428.7 ± 0.7 , 438.8 ± 0.5 , 451 ± 0.5 нм и др.) N3-дефектов. Длинноволновая полоса представляет собой суперпозицию линий излучения N3- и N4-дефектов. N4-дефекты диагностируются по бесфонной линии 496 нм. N3-дефектам соответствуют бесфонная линия 503.2 нм и серия фонных повторений 512.3, 520.1 нм и др. Соотношение интенсивностей излучения в названных системах линий широко варьирует – от полного отсутствия полос N3-, N4-систем, до зна-

возбуждалась излучением в линии 365 нм ртутной лампы ДРШ-250, отфильтрованным монохроматором ДМР-4. Запись спектра фотолюминесценции производилась с помощью монохроматора SPM-2, ФЭУ-106. Спектры были получены при температуре образцов, близкой к 80 К.

В спектрах рентгено-стимулированной люминесценции (РЛ) всех монокристаллов алмазов фиксируется А-полоса (рекомбинационный механизм свечения) с максимумом в области 450 нм (рис. 12), варьирующая по интенсивности свечения (см. таблицу). Ее связывают с азотными сегрегациями в алмазе с перехо-

Люминесцентные характеристики алмазов Бразилии

Образец	Рентгенолюминесценция, 300 К		Фотолюминесценция, 77 К				
	Интенсивность А-полосы, у.е.	Азотная система	Цвет свечения	Системы	Интенсивность, у.е.		
					N3 415 нм	N3, 503 нм	N4, 496 нм
MGD1	100	Не обн.	Зеленый	N3, N3, H4	3	8	1
MGD2	30	N3	Красный	N3, полоса 550-700 нм	-	-	-
MGD3	150	N3	Голубой	N3	3	-	-
MGD4	150	Не обн.	Зеленый	N3, N3, H4	6	6	3
MGD5	100	N3, 500-520 нм	«	N3, H3	4	7	-
MGD6	500	Не обн.	Голубой	N3, N3, H4, 490 нм	4	3	3
MGD7	100	N3	«	N3, N3, H4	3	5	3
MGD8	150	N3	«	N3, N3, H4	5	4	3
MGD9	150	N3	«	N3, N3, H4	3	2	2
MGD10-1	-	-	«	N3, N3, H4	3	1	1

чительного превышения интенсивности излучения в них над общераспространенной N3-системой (рис. 13, см. таблицу). В случае подавления N3-, H4-систем свечение кристалла голубое, в случае подавления N3-системы – зеленое.

В спектре алмаза MGD2 на месте линий излучения N3-системы зарегистрирована размытая полоса со следами структуры N3-системы. Уширение и подавление бесфонного компонента в этом кристалле связаны с высокой концентрацией N3-центров. По данным рентгенолюминесценции, этот кристалл характеризуется также высокой степенью реабсорбции на вышеуказанных дефектах. Кроме того, в спектре фотолюминесценции кристалла присутствует широкая неструктурированная полоса в области 550–700 нм, придающая свечению красный цвет.

В видовом разнообразии азотных полос, систем и соответствующих им дефектов в бразильских алмазных кристаллах усматриваются черты закономерности, показывающей отличие алмазов из кимберлитов от алмазов из россыпей с “корнями древних осадочных формаций”. Показательно, что в списке азотных дефектов бразильских алмазов очень часто встречаются H4-дефекты, характерные также и для российских “дискуссионных” россыпных алмазов уральского типа и одновременно являющиеся редкими для российских алмазов из заведомо кимберлитовых месторождений Якутии и Архангельской области. В то же время для алмазов, извлеченных непосредственно из кимберлитов, характерны S1-дефекты. Поэтому не менее примечательно проявление в спектрах россыпных алмазов S1-дефектов, хотя и относительно редкое. Ни в одном из 10 исследованных нами кристаллов из Бразилии такие дефекты не зафиксированы.

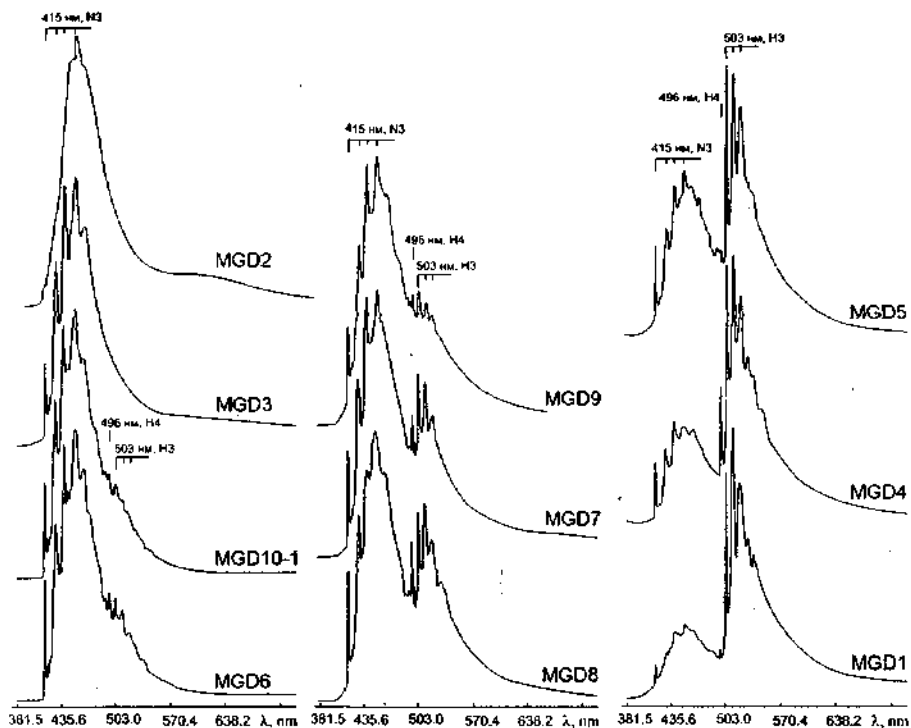


Рис. 13. Спектры фотолуминесценции (80 К) бразильских алмазов. Спектры приведены в порядке роста вклада полосы H3- и H4-дефектов по отношению к N3-системе.

Можно полагать, что отсутствие алмазов с S1-дефектами в россыпях объясняется прежде всего тем, что S1-содержащие алмазы механически относительно непрочны и естественным путем отбраковываются в длительном и многоэтапном осадочном процессе. Экспериментальной основой для такого заключения послужили результаты исследований Дж. Маккормика и его соавторов [45], указавшие на связь между присутствием S1-дефектов в кристаллах алмаза и низким пределом их прочности. Устранением алмазов с S1-дефектами посткимберлитовая биография осадочных алмазов не ограничилась. Как известно, наличие V1-дефектов в алмазе в сочетании с генерирующими структурные вакансии пластическими деформациями и естественным радиационным облучением с последующим нагреванием до температур свыше 800 К приводит к образованию H4-дефектов. По-видимому, эти процессы происходили на посткимберлитовом этапе формирования россыпей [9]. Очевидно, что показатели частоты встречаемости H4-дефектов в алмазах могут зависеть также от специали-

зации алмазов на основные дефекты (С, А, В1 и В2). Отсюда понятно, что частота встречаемости алмазов с Н4-системой в спектрах ФЛ едва ли может достичь 100%, так как азотные дефекты в алмазах из месторождений обычно состоят не только из В1-дефектов. Поэтому даже низкая частота проявления Н4-дефектов может иметь важное генетическое значение.

Таким образом, высокая встречаемость Н4-дефектов в бразильских алмазах является скорее всего следствием естественной механоселекции алмазов. В пространстве и времени они могут быть далеки от коренных магматических источников. Изученные нами бразильские алмазы, относящиеся к докембрийской осадочной формации, наряду с генетико-информационными люминесцентными характеристиками имеют и другие ценные минералогические признаки (зеленую и бурую пигментации, радиогенные гало, износ ребер, видовой минеральный состав) и во многом похожи на россыпные алмазы Тимано-Уральского региона.

Выводы

Геологическое строение алмазоносной россыпи в бассейне р. Макаубас указывает на ледниковый механизм переноса алмазных отложений в этот регион. Концентрирование алмазов в четвертичных россыпях происходит и в настоящее время благодаря флювиальным процессам, перерабатывающим эти ледниковые алмазосодержащие отложения.

Изученная нами коллекция алмазов включала 10 кристаллов, отобранных из различных участков россыпи. Их морфологические и спектроскопические характеристики указывают на широкий спектр свойств и строения кристаллов.

По морфологическим признакам бразильские алмазы относятся главным образом к алмазам первого типа по Ю. Л. Орлову. Форма кристаллов отражает весьма разную степень их растворения – от практически идеального октаэдра до округлого додекаэдроида. На трех алмазах неправильной формы, относящихся к другим разновидностям кристаллов, отмечена регенерация поверхности.

Люминесцентное свечение изученных нами алмазов представлено в спектрах комбинацией линий излучения систем агрегатов трех атомов азота N3 и радиационных Н3- и Н4-дефектов, характерных для алмазов из древних россыпей. Проявление данных примесных дефектов и соотношения между ними в спектрах алмазов сильно различаются – от полного отсутствия свечения на радиационных центрах до их определяющего вклада.

Таким образом, алмазы из россыпи в бассейне р. Макаубас пережили многократные процессы переноса и концентрирования, их неоднородность свидетельствует о возможности существования нескольких коренных источников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03-05-64382; НШ: 2250-2003-5), гранта для молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2003 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аргунов К. П., Зинчук Н. Н., Зуев В. М. и др. Карбонадо и дефектные кристаллы среди мелких алмазов из кимберлитов // Минералогический журнал, 1985. Т. 7. №2. С.95-98.
2. Глазов А. И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 147 с.
3. 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.
4. 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 Якутии // Геохимия, 1995. №4. С. 588-591.
5. Евдокимов М. Д., Ладыгина М. Ю., Нестеров А. Р. Морфология природных алмазов и механизмы ее формирования // Уральский геологический журнал, 2000. №4. С. 9-43.
6. Исаенко С. И. Спектроскопические свойства кристаллов алмаза месторождения Ичетью (Средний Тиман): Автореф. дис. ... канд. г.-м.н. Сыктывкар, 2002. 18 с.
7. Каминский Ф. В. Алмазоносность некимберлитовых изверженных пород. М.: Наука, 1984.
8. Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955.
9. Лютоев В. П., Глухов Ю. В., Исаенко С. И. Эпигенные азотные дефекты и металлические пленки на поверхности алмазов Среднего Тимана // Докл. РАН, 2000. Т. 375. №2. С. 229-232.
10. Метелкина М. П., Прокопчук Б. И., Суходольская О. В. и др. Докембрийские алмазоносные формации мира. М.: Недра, 1976.
11. Ракин В. И. Эллипсоидная форма кривогранных алмазов // Углерод: минералогия, геохимия, космохимия: Материалы Междунар. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 44-47.
12. Селиверстов В. А., Горшков А. И., Щекá С. А. и др. // Алмазы и карбонадо Приморья: минералогия, кристаллохимия, генезис // Геология рудных месторождений, 1996. Т.38. №6. С.485-499.
13. 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.

14. Францессон Е. В., Каминский Ф. В. Карбонадо – разновидность алмаза некимберлитового генезиса // Докл. АН СССР, 1974. Т. 219. №1. С.187-189.
15. Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н., Соболев Н. В. Кристалломорфология как индикатор окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза при мантийных *PT*-параметрах // Докл. РАН, 2002. Т. 384. №5. С. 670-673.
16. Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н. Морфология кристаллов алмаза, растворенных в водосодержащих силикатных расплавах // Минералогический журнал, 1990. Т. 12. №1. С. 14-23.
17. Шафрановский И. И. К кристаллографии уральских алмазов // Зап. Минер. об-ва, 1940. Вып. 2-3. С. 19.
18. Almeida-Abreu P. A. O caminho das pedras // Geonomos, 1996. V. 4. P. 77-93.
19. Banko A. G. FTIR-Spektroskopische Untersuchungen an Beryllen unterschiedlicher Herkunft, sowie die geologische, mineralogische und gemmologische Charakterisierung der Diamanten des Espinhaco-Gebirges (Minas Gerais, Brasilien). PhD thesis, University of Wien/Austria, 1997. 186 p.
20. Banko A. G., Karfunkel J. Die Mineralogie und Gemmologie der Diamanten aus der Serra do Espinhaco, Minas Gerais, Brasilien // Zt.Gemmol.Ges., 2000. 49(3). P.127-150.
21. Campos J. E. G., Dardenne M. A., Gonzaga G. M. O potencial diamantifero do conglomerado Abaete no NW de Minas Gerais. In: Simp. Brazil. Geol. Diamante. I. Anais..., Cuiaba. UFMT, Publ. Esp., 1993. 2. P.101-113.
22. Chaves M. L. S. C. Geologia e mineralogia do diamante da Serra do Espinhaco em Minas Gerais. PhD thesis, University of Sao Paulo. Sao Paulo/Brazil, 1997. 289 p.
23. Chaves M. L. S. C., Karfunkel J. A protobacia do Rio Jequitinhonha durante o Cretaceo Inferior e seu potencial diamantifero // Geociencias, 1997. V. 16. P. 191-203.
24. Chaves M. L. S. C., Karfunkel J., Banko A. G. et al. Sobre a polemica da origem do diamante na Serra do Espinhaco (Minas Gerais): um enfoque mineralogico // Rev. Bras. Geociencias, 1998. V. 28. P. 285-294.
25. Costa A. G. Petrologie und geochemische Untersuchungen des Gneis-Migmatit-Gebietes von Itinga, Jequitinhonha-Tal, nordostliches Minas Gerais, Brasilien. PhD thesis, University of Clausthal / Germany, 1987. 287 p.
26. Dupont H., Espinoza J., Karfunkel J., Noce C. M. Glacial deposits of the Neoproterozoic Glaciation: the Serra do Cabral and vicinities (Minas Gerais, Brazil). In: Internat. Geol. Congr. 31: Rio de Janeiro, 2000. Abstracts (in CD-ROM).
27. Fleischer R. A rift model for the sedimentary diamond deposits of Brazil // Mineral. Deposita, 1998. V. 33. P. 238-354.
28. Fleischer R. Prospeccao e economia do diamante da Serra do Espinhaco // Geonomos, 1995. V. 3(1). P. 27-30.
29. Gaal R. A. P. The diamond dictionary. Santa Monica, Gemmological Institute of America, 1977. 342 p.

30. Gonzaga G. M., Tompkins L. A. Geologia do diamante. In: Principais depósitos minerais do Brasil, C. Schobbenhaus, E. T. Queiroz, C. E. S. Coelho (eds.). DNPM/CPRM, 1991. V.4A. P.53-116.

31. Harályi N. L. E., Hasui Y., Morales N. O diamante Pre-Cambriano da Serra do Espinhaco, Minas Gerais. In: Principais depósitos minerais do Brasil, C. Schobbenhaus, E. T. Queiroz, C. E. S. Coelho (eds.). DNPM/CPRM, 1991. V. 4A. P. 209-222.

32. Hettich M. A glaciação proterozoica no centro-norte de Minas Gerais // Rev. Bras. Geociências, 1977. V. 7. P. 87-101.

33. Jeaynes C. Natural polycrystalline diamond // Industrial Diamond Review. 1978. № 1. P. 14-23.

34. Karfunkel J., Martins M., Scholz R. et al. Diamonds from the Macaúbas river basin (MG, Brazil): characteristics and possible source // Revista Brasileira de Geociências. 2001. V. 31. P. 445-456.

35. Karfunkel J., Dupont H., Hoppe A. et al. The Neoproterozoic São Francisco Glaciation in Central-Eastern Brazil. Profil, Bd., 2000. 19 (in CD-ROM).

36. Karfunkel J., Chaves M. L. S. C., Hoppe A., Banko A. G. Diamanten des Espinhaco-Gebirges (Minas Gerais, Brasilien): Gemmologische und ökonomische Folgen geologischer Geschichte // Zt. Dt. Gemmol. Ges., 1996. V. 45 (3). P. 113-125.

37. Karfunkel J., Chaves M. L. S. C. Conglomerados Cretácicos da Serra do Cabral, Minas Gerais: Um modelo para a redistribuição colúvio-aluvionar dos diamantes do Médio São Francisco // Geociências, 1995. V. 14. P. 59-72.

38. Karfunkel J., Chaves M. L. S. C., Svisero D. P., Meyer H. O. A. Diamonds from Minas Gerais, Brazil: An update on sources, origin and production // Internat. Geol. Rev., 1994. V. 36. P.1019-1032.

39. Karfunkel J., Hoppe A. Late Proterozoic glaciation in central-eastern Brazil: synthesis and model // Palaeogeogr., Palaeoecol., 1988. V. 65 (2). P.1-21.

40. Karfunkel J., Horta Moreira P. C., Ribeiro M. C., Costa Franco A. L. Aspectos genéticos e deposicionais do Grupo Macaúbas na região da Barragem do Parauna e sua importância na contribuição para um modelo paleogeográfico e geotectônico. In: SBG, Congr. Bras. Geol., 1984. 33, Rio de Janeiro, Anais, Vol. IV. P. 3091-3103.

41. Karfunkel J., Karfunkel B. Fazielle Entwicklung der mittleren Espinhaco Zone mit besonderer Berücksichtigung des Tillit-Problems (Minas Gerais, Brasilien) // Geol. Jb., 1977. 24. P. 3-91.

42. Martins M., Karfunkel J., Addad J. et al. Das Macaúbas-Becken in zentral-nord Minas Gerais, Brasilien und seine Diamantvorkommen. Profil, Bd., 2000. 19 (in CD-ROM).

43. McCandless T. E. Kimberlite xenocryst wear in high-energy fluvial systems: experimental studies // Journ. Geochem. Expl., 1990. V. 37. P. 323-331.

44. McCandless T. E., Waldman M. A., Gurney J. J. Macrodiamonds and microdiamonds from Murfreesboro Lamproites, Arkansas: morphology, mineral

inclusions and carbon isotope geochemistry. In: Internat. Kimberlite Conf., 5, Araxa, 1991, Proceedings ... Araxa, CPRM, Brasília, 1994. V.2. Diamonds: characterization, genesis and exploration. P.78-97.

45. McCormik T. L., Jackson W. E., Nemanich R. J. The characterization of strain impurity content, and crush strength of synthetic diamond crystals // Journal of Materials Research. Pittsburg, 1997. V. 12. № 1. P. 253-263.

46. Moraes L. J. Area ocupada pela formacao Macaúbas no norte de Minas Gerais // Acad. Bras. Ciencias, 1932. V. 4. P. 111-114.

47. Orlov Y. L. The mineralogy of the diamond. New York: John Wiley & Sons, 1977. 235 p.

48. Otter M. L., McCallum M. E., Gurney J. J. A physical characterization of the Sloan (Colorado) diamonds using a comprehensive diamond description scheme. In: Internat. Kimberlite Conf., 5, Araxa, 1991, Proceedings ... Araxa, CPRM, Brasília, 1994. V.2. Diamonds: characterization, genesis and exploration. P. 15-31.

49. Pedrosa-Soares A. C., Cordani U. G., Nutman A. Constraining the age of Neoproterozoic glaciation in eastern Brazil: first U-Pb (SHRIMP) data of detrital zircons // Rev. Bras. Geociencias, 2000. V. 30. P. 58-61.

50. Pettijohn F. J. Sedimentary rocks. New York: Harper & Broth., 1957. 718 p.

51. Robinson D. N. Surface textures and other features of diamonds. Ph.D. thesis, University of Cape Town/South Africa, 1979. 221 p.

52. Robinson D. N., Scott J. A., Van Niekerk A., Anderson V. G. The sequence of events reflected in the diamonds of some southern African kimberlites // Geol. Soc. Australia, Sp. Publ., 1989. V. 14 (2). P.990-1000.

53. Sutherland D. G. Type transport and sorting of diamonds by fluvial and marine processes // Econ. Geol., 1982. V. 77 (7). P.1613-1620.

54. Vance E. R., Harris J. W., Milledge H. J. Possible origins of α -damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources // Mineral. Mag., 1973. V. 39. P. 349-360.

55. Urusovskaya A. A., Orlov Y. L. Nature of plastic deformation of diamond crystals // Doklady Akademii Nauk SSSR, 1964. V. 154. P. 112-115.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАДО ИЗ ШТАТА МИНАС ЖЕРАЙС (БРАЗИЛИЯ)

В. А. Петровский, М. Мартинс, В. П. Лютов,
И. Карфункель*, Ю. В. Глухов, А. Е. Сухарев, В. Н. Филиппов*

Одной из разновидностей природных алмазов является карбонадо – скрытокристаллическая или мелкозернистая разновидность алмаза в виде неправильных кусков или обломков. Термином “карбонадо” (черный алмаз), введенным в 1840 г. бразильскими добытчиками, был обозначен непрозрачный, черный или серый поликристаллический алмаз. Средний вес карбонадо составляет 30–40 карат [28]. Здесь же в 1905 г. был найден карбонадо весом 3167 карат [42].

К настоящему времени наиболее обстоятельно проанализированы бразильские карбонадо из штата Байя, примыкающего к штату Минас Жерайс [54, 50, 8, 14 и др.]. Однако мнения об их генезисе сильно расходятся: существуют и защищаются представления об импактном [51], о метаморфическом [33], коровом [41] и кимберлитовом происхождении [54]. Следует отметить, что большинство выдвигаемых гипотез основано на непредставительном фактическом материале, а общие заключения сделаны по данным различных методов в приложении к не одним и тем же образцам.

В этой связи следует обратить внимание на то, что по специфическим особенностям (сложению из мельчайших многочисленных кристалликов и их беспорядочному расположению, морфологии зерен, большому содержанию примесей и включений, облегченному составу углерода) карбонадо еще недавно был отнесен к разновидности алмаза некимберлитового генезиса [28]. Однако в последние годы карбонадо были обнаружены *in situ* в кимберлитовых трубках Премьер и Орапа в Южной Африке [40], в кимберлитовой трубке Западной Якутии [1, 7, 10], найдены также агрегаты алмаза (мелкозернистый борт IX разновидности по классификации Ю. Л. Орлова [47], или, тоже самое, по классификации К. Джейнса [40] – карбонадо), состоящие из зерен размером менее 0.2 мм, во многих трубках Якутии [25]. Более того, рентгеновскими методами

* *Федеральный университет штата Минас Жерайс, Бело Оризонте, Бразилия.*

исследований [1] были установлены постепенные переходы между карбонадо и иными углеродсодержащими образцами, близкими типу баллас, и мелкими различной дефектности монокристаллами алмаза. Факты обнаружения карбонадо и других поликристаллических агрегатов в кимберлитах исключают гипотезы о его немантийном и некимберлитовом происхождении.

Мы исследовали карбонадо из алмазной россыпи Бразильской провинции, связанной с докембрийскими формациями в штате Минас Жерайс. Геологическое строение данного проявления (ассоциации алмаз–карбонадо) рассматривалось нами в предыдущей статье [22]. По нашему мнению, с помощью данных о составе минеральных примесей (включений) в карбонадо можно установить генезис данных минеральных форм алмаза и, возможно, определить формационную принадлежность их коренных источников. Полученные результаты имеют особую значимость в связи с тем, что минералогия и геохимия карбонадо из бассейна р. Макаубас еще не изучались.

Методика исследований

Изучение образцов карбонадо проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link IsIs-300 ($U=20$ кВ, $I=1$ нА, $t=50$ с, использованы аттестованные эталоны чистых металлов или оксидов) в Институте геологии Коми научного центра УрО РАН. Препараты очищались в ацетоне на ультразвуковом диспергаторе и напылялись углеродом. Для анализа выбирались плоские площадки, точность анализа контролировалась высокой суммой компонентов, повторяемостью анализа в разных точках объекта. По составу примесей рассчитывались включения (табл. 1). Дополнительно проводилось изучение образцов карбонадо на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-500, для идентификации минеральных фаз использовались электронограммы.

Рентгеноструктурные исследования карбонадо осуществлялись дебаевским методом, съемка производилась с помощью трубки БСВ-22 с медным или железным анодом. Анализировались рефлексы линий рентгеновского излучения K_{α} и K_{β} в области углов отражения $2\theta = 10\div150^{\circ}$.

Электронный парамагнитный резонанс образцов карбонадо изучался на серийном радиоспектрометре SE/X-2547 ("RadioPAN", Poland) в X-частотном диапазоне с ВЧ модуляцией 100 кГц при комнатной температуре. В целях сопоставления интенсивностей сигналов спектры пересчитывались на стандартную навеску образца в 50 мг. Для интерпретации и обработки спектров применялось моделирование спектров порошковых препаратов с помощью специальной программы Д. Нетара и Дж. Дж. Виллафранка [46].

Фотолюминесценция у образцов карбонадо возбуждалась излучением в линии 365 нм ртутной лампы ДРШ-250, отфильтрованным монохроматором

ДМР-4. Запись спектра фотолюминесценции производилась с помощью монохроматора SPM-2, ФЭУ-106. Спектры были получены при температуре образцов, близкой к 80 К. Поправка на спектральную чувствительность прибора не производилась. Рентгеностимулированная люминесценция карбонадо изучалась на установке, состоящей из монохроматора ААS-1 (Carl Zeiss, Jena), рентгеновского аппарата УРС-1,0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод, 50 кВ, 14 мА) и блока электронной регистрации. Условия съемки – спектральный диапазон 230–800 нм, температура образцов комнатная; спектры корректировались на спектральную чувствительность прибора.

Таблица 1

Минеральные ассоциации включений в бразильских карбонадо

Образец	Самородные минералы, металлы и их сплавы	Оксиды	Минеральные фазы (включения)	РЗЭ, актиноиды
MGC0	Алмаз*, графит*, муассонит (?), Al, α -Fe, Cu, Ag, Fe-Zn(?), Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, Ti-Cu-Zn, Cu-Zn-Pb, Fe-Cu-Zn, Cu-Zn	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Ксенотим, барит, хлорид натрия, хлорид калия, кварц, гематит, рутил ^{***} , циркон, кальцит, магнетит, пирит, вюрцит, сфалерит, каолинит ^{***} , аргентит, галенит, алюмофосфат, перовскит, Sr-, Y-, Ce- фосфаты (флоренсит, ксенотим, монацит), торинит, Na-полевошпат, биотит(?)	La, Sc, Y, Ce, Nd, Pr, Th, U
MGC1	Алмаз*, муассонит (?), Zr-Ti(?)		Ксенотим, каолинит, алюмосиликат, пломбогуммит*, калиевый каолинит	Nd, Sm, Gd, Ho, Dy, Er, Sc, Yb
MGC2	Алмаз*, муассонит(?)	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Хлорид свинца, ксенотим, циркон, рутил ^{***} , гематит, пирит, пломбогуммит*, каолинит ^{***} , галенит, аргентит, мошансберит (Ag ₂ Hg ₂) ^{***} , флоренсит, перовскит	La, Ce, Sc, Nd, Th
MGC3	Алмаз*, часит*, графит ^{***} , Fe-Ni, α -Fe, Zn, Fe-Zn, Cu-Zn-Ni, Zn-Fe	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Фосфат, рутил ^{***} , циркон, брукит ^{***} , гематит, Y-фосфат (ксенотим), каолинит, глауконит*	Y, Id, Dy, Ho, Er, Yb, Th
MGC4	Алмаз*, графит*	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Монацит, рутил, гематит, барит, алюмофосфат, пломбогуммит*, каолинит, алюмосиликат	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Th
MGC6/2	Алмаз, α -Fe	Fe ₂ O ₃	Монацит, гематит, ильит, алюмосиликат, (FeNi) ₃ S ₂ , NiFeS, хлорид свинца	La, Ce, Nd

*Данные рентгеноструктурных исследований (аналитик Г. Н. Каблис);

** Данные ПЭМ (аналитик М. В. Горбунов).

Нами было изучено шесть образцов (MGC0–MGC4, MGC6/2) карбонадо из аллоивных отложений бассейна р. Макаубас (штат Минас Жерайс). На всех образцах имеются как естественные, так и сколотые поверхности. По данным рентгеноструктурных исследований они представляют собой поликристаллические агрегаты мелких (1–10 мкм) хаотически ориентированных кристаллитов алмаза (кроме образца MGC6/2, в котором кристаллиты имеют явственную ориентировку, что выражается в неравномерном распределении интенсивности по дебаевскому кольцу). Алмазная фаза в карбонадо обуславливает характерные для кристаллов алмаза интенсивные рефлексы на дебаграммах – (111), (220), (311), (400), (331). Кроме них наблюдаются дополнительные слабые рефлексы от других минеральных фаз. Так, в образце MGC0 идентифицирован графит, в остальных образцах обнаружен плюмбогуммит, а в образце MGC3 присутствует также чаоит (табл. 1). Рассчитанный по набору рефлексов параметр элементарной ячейки алмаза во всех случаях оказался примерно на 1% больше, чем у ячейки в макрокристаллическом алмазе. Наибольшее его значение зарегистрировано в образце MGC2. Соответствующее понижение рентгеновской плотности кристаллитов алмаза из карбонадо можно объяснить высоким содержанием в кристаллических решетках дефектов типа вакансий и азота.

Таблица 2

Изотопный состав бразильских карбонадо

Образец	MGC 0/1	MGC 0/2	MGC 0/3	MGC 0/4	MGC 0/5	MGC 0/6
$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	-21.1	-24.4	-25.2	-24.9	-25.2	-27.6

Примечание. Стандартное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ – 0.5‰. Ошибка $\delta^{13}\text{C}$ = $\pm 0.4\%$.
Аналитик М. И. Кучер, МГГА, масс-спектрометр МИ-1305.

Показательным отличием карбонадо от кристаллического алмаза является также сильно облегченный изотопный состав углерода: $\delta^{13}\text{C}$ PDB у алмазов –5÷–8‰, у классического карбонадо (X разновидности алмаза по Ю. Л. Орлову) –27.8÷–28.1‰ [5]. В XI разновидности карбонадо, содержащей лондейлит, степень облегчения значительно ниже ($\delta^{13}\text{C}$ PDB –9÷–15.9‰) и соответствует поликристаллическому алмазу из ударно-метаморфизованных пород [20]. По изотопному составу углерода $\delta^{13}\text{C}$ [21] макаубасские образцы близки к X разновидности карбонадо. Однако величина $\delta^{13}\text{C}$ заметно изменяется (табл. 2) в различных участках (сколах) одного образца карбонадо MGC0 и определяется скорее всего изотопной неоднородностью в мантии [35] и кинетическими факторами. Это явление требует дополнительных исследований.

Поликристаллические образования алмаза характеризуются неравномерным распределением составляющих элементов и фаз. В мелкозернистой массе карбонадо фиксируются отдельные более крупные кристаллики алмаза (этот феномен был впервые описан еще в 1933 г. [38]). В виде отдельных островков выделяются хаотически ориентированные стержнеобразные алмазные индивиды неопределенной морфологии. Весьма типичны двойники срастания и прорастания, а также сложные незакономерные сростки как равно-, так и разновеликих индивидов. Минеральные включения, заполняющие поры поликристаллического агрегата, распределены неравномерно. Они могут быть сообщающимися и изолированными, поэтому в одном образце карбонадо встречаются неоднородно окисленные участки – вплоть до слабосвязанного агрегата, легко деструктируемого с образованием рыхлой массы кристаллитов [48]. Самородные металлы в карбонадо находятся в тесном срастании с кристаллитами алмаза.

Для карбонадо из аллювиальных отложений бассейна р. Макаукас характерно совместное нахождение в порах индивидов как одного минерала, так и нескольких, кристаллизация которых происходила одновременно или последовательно. В них присутствуют сингенетичные включения самородных металлов и сплавов, оксидов титана и железа, широкий набор фосфатов и гидроксилалюмофосфатов, минералов, характерных для гидротермальных процессов, РЗЭ (табл. 1).

Образец карбонадо MGC0 массой 5.4 карата представляет собой поликристаллический неравномернозернистый агрегат с темно-коричневой блестящей поверхностью (рис. 1. А). Границы агрегата слегка округлены, поверхность частично корродирована от тонкой матировки до грубой шагрени и ямчатости. Агрегат состоит из алмазных ксеноморфных зерен размером от 0.1 до 15 мкм и единичных кристалликов кубического габитуса величиной от 0.1 до 5 мкм. Некоторые кристаллиты сильно уплощены, образуют четырехугольные многопластинчатые пачки (пластинчато-ступенчатый характер роста граней) или сложные переплетающиеся цепочки. Зерна алмаза отличаются неправильной формой, иногда на них наблюдаются реликты граней (рис. 1, В).

Поверхность карбонадо характеризуется гетерогенным строением из-за множества (до 30% от всей поверхности) оксидных включений, вростков и примазок, в особенности оксидов железа и титана. При этом морфология и размеры включений и полостей пор весьма разнообразны. Электронно-микроскопические, микрозондовые исследования выявили тонкочешуйчатые выделения металлического сплава Fe-Cr (рис. 1, Б). В сплаве установлена примесь Ti и Ni (табл. 3 – 0/20). В большинстве случаев подобный сплав покрывает поверхность кристаллитов в виде тонкой пленки, характеризующейся невыдержанностью состава в различных ее точках. В тех участках, где карбонадо имеет крис-

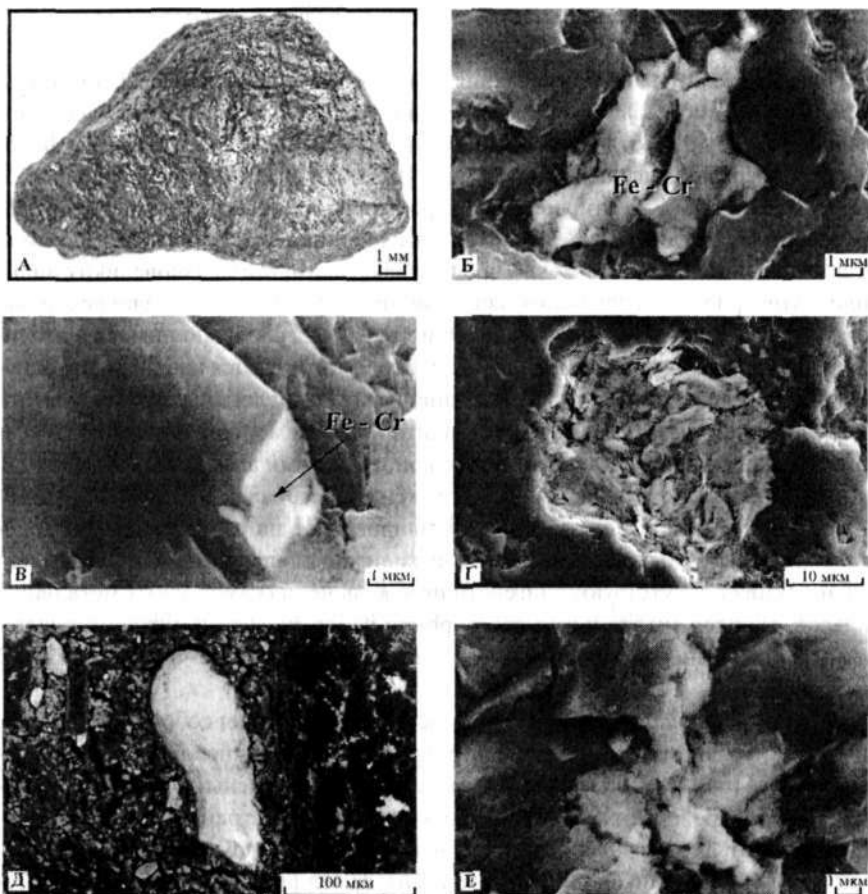


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения включений в карбонадо (обр. МGC0). А – общий вид скрытокристаллического алмазного агрегата; Б – взаимопрорастание алмазного кристаллита и металлического сплава Fe-Cr; В – частичноограненное зерно карбонадо, покрытое металлической Fe-Cr пленкой; Г – полость поры, инкрустированная металлическими чешуйками Fe-Cr-Ti; Д – кристалл циркона в каолините, заполняющем поверхностные поры карбонадо; Е – микрозернистый агрегат циркона, “впаянный” в алмазные кристаллиты.

таллографические очертания, грани нередко покрыты металлической пленкой Fe-Cr толщиной около 0.1 мкм (рис. 1, В; табл. 3 – 0/26). В отдельных полостях встречаются выделения самородного серебра (табл. 3 – 0/13) и сульфида серебра – аргентита Ag_2S (табл. 3 – 0/12, табл. 4 – 0/5). Установлены самородное железо с примесью Ti (табл. 3 – 0/25) и поликристаллические агрегаты цинкистой меди (табл. 4 – 0/76). Иногда поверхность полости может быть выстлана че-

шуйками (толщиной до 1 мкм) твердого раствора Fe-Cr-Ti (рис. 1, Г; табл. 3 – 0/27). В некоторых порах фиксируются выделения Се-фосфата – монацита (CePO_4), содержащего изоморфную примесь Ca, Fe, La и Nd с алюмосиликатом (табл. 5 – 0/30) или окатанные кристаллы циркона в алюмосиликатном субстрате (рис. 1, Д). Встречаются также включения хлоридов натрия и калия (табл. 4 – 0/3).

На свежих сколах карбонадо видно, что агрегат, основная масса которого близка по своим структурным особенностям к классическим образцам карбонадо, описанным в литературе, имеет темно-серый цвет и содержит много неравномерно распределенных пор. Обнаружены включения различного состава, имеющие размеры от десятых долей до десятков микрон в одних участках образца и сопоставимые по величине с кристаллитами, слагающими сам алмазный агрегат, – в других. В межкристаллитном пространстве встречаются микрозернистые агрегаты циркона с примесью иттрия и уранового тория (Th, U), O_2 (рис. 1, Е; табл. 5 – 0/41) или ксенотима (табл. 5 – 0/61).

В некоторых полостях обнаружены шаровидные образования – аморфное ядро, обросшее микрокристаллическими индивидами (как правило, нескольких генераций) железо-циркониевого алюмосиликатно-фосфатного состава с примесью каолинита (рис. 2, А, табл. 5 – 0/82). Установлены включения самородной меди с примесями Zn и P (табл. 4 – 0/84) и фрагменты ее срастания с микрокристалликами железо-циркониевого состава, а также частицы самородного серебра с примесью Cu и Zn (табл. 4 – 0/80). Выявлены пленки самородного алюминия (рис. 2, Б, табл. 4 – 0/79) и самородного железа с примесью Cu и Zn, которые покрывают алмазные кристаллиты (табл. 3 – 0/67).

Обнаружена полость поры с кристаллами рутила, покрытыми корочкой мельчайших выделений гематита (рис. 2, В; табл. 6 – 0/57). Зафиксирована полость, инкрустированная оксидами железа с редкими включениями барита (рис. 2, Г; табл. 6 – 0/59), в подобных полостях часто присутствуют алмазные друзки, образованные хорошо развитыми кристалликами с гладкими гранями.

Кристаллиты карбонадо в некоторых полостях пор покрыты гетероэпитаксиальными пленками: снизу пленкой TiO_2 , а сверху – алюмосиликата (рис. 2, Е; табл. 6 – 0/33, 0/34). Блоки кристаллитов, как правило, окружены каемкой TiO_2 : алмазная фаза $\rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow$ силикат, алмазная фаза $\rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow$ оксид железа. Выделения TiO_2 могут быть и в виде отдельных кристалликов рутила с изоморфной примесью железа и ванадия (табл. 6 – 0/44).

Отдельные поры заполнены силикатной фазой (муассонитом ?) с множественными каналами выщелачивания каких-то минеральных фаз (рис. 3, А; табл. 6 – 0/63) или хорошо ограненными кристаллами рутила, иногда покрытыми коркой каолинита (рис. 3, Б; табл. 4 – 0/77; табл. 6 – 0/45). Были установлены также сложные по составу частицы с широким проявлением изоморфизма и содержащие различные сосуществующие фосфатные минералы:

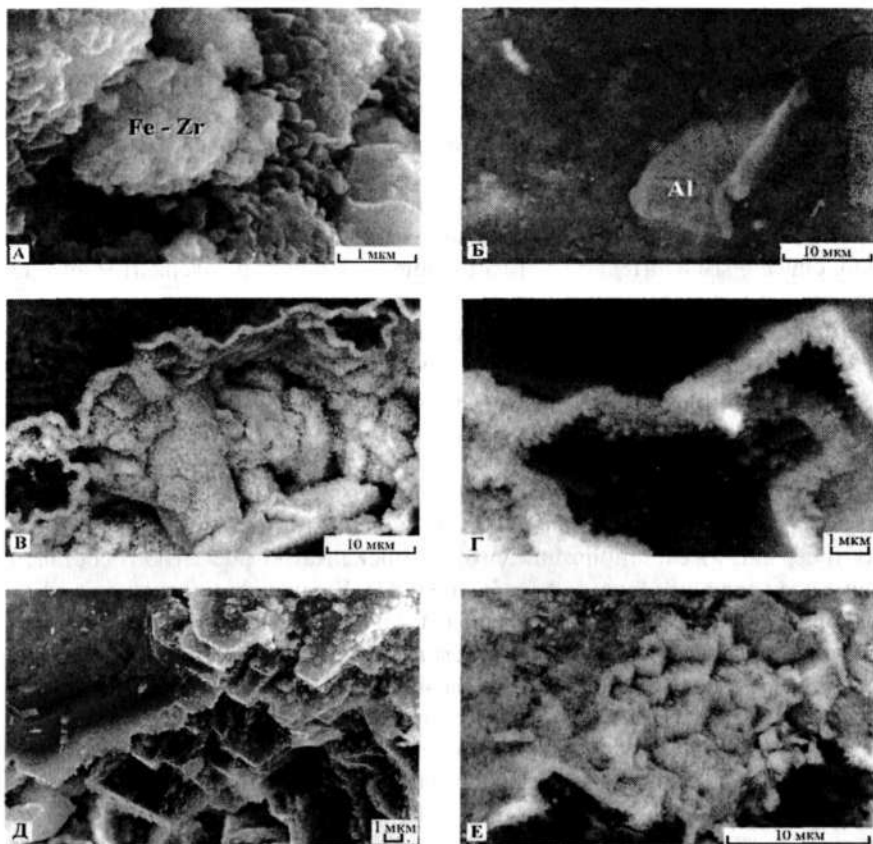


Рис. 2. Включения в бразильских карбонадо (обр. MGC0).

А – шаровидный железо-циркониевый агрегат; Б – фрагмент металлической пленки Al; В – кристаллы рутила, покрытые коркой гематита; Г – алмазные друзки в полости, инкрустированной оксидами железа; Д – зерно и ограненные кристаллики алмаза, заполняющие некоторые полости в образце; Е – алмазные кристаллиты под гетероэпитаксиальной пленкой: снизу (на кристаллите) пленка TiO_2 , сверху – пленка алюмосиликата (общая толщина пленок около 0.2 мкм).

Се-гидроксил-алюмофосфат-флоренсит $\text{SeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, гояцит, а также перовскит (?) CaTiO_3 , галенит, барит, редкоземельные элементы (табл. 5 – 0/47, 0/49, 0/50). Встречены чешуйчато-зернистые агрегаты гематита (табл. 6 – 0/46), содержащие примеси Ti, Al.

В карбонадо обнаружены включения углеродсодержащих фаз. В одних случаях они представляют собой объемные зернистые агрегаты или ксеноморфные

Таблица 3

Химический состав включений в бразильских карбонадо, мас. %

Номер анализа	Fe	Cr	Mn	Ni	Ti	Ag	S	Cl	Ca	Al	Cu	Zn	Si	O	Сумма
0/20	73.46	13.09	0.49	0.42	0.6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.5	0.00	88.77
0/26	78.96	15.25	0.38	0.56	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.32	0.00	95.93
0/23a	54.83	9.25	0.00	0.72	0.86	0.00	0.00	0.00	0.09	0.84	0.00	0.00	1.15	0.00	68.58
0/12	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	89.54	10.28	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.16	0.00	102.26
0/13	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	96.91	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	99.43
0/25	100.14	0.00	0.84	0.00	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.00	1.12	0.00	104.85
0/27	84.14	15.2	0.00	0.6	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	101.68
0/67	78.24	0.26	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.83	1.44	0.42	0.00	82.74
3/20	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	98.92	0.29	0.00	101.14
3/22	1.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	87.27	0.00	0.00	89.13
3/14	0.32	0.00	0.28	14.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	66.65	20.34	0.24	0.00	102.39
3/16	96.59	0.00	0.56	3.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	101.18
3/19	103.35	0.37	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.50	0.00	0.51	0.00	105.44
3/21	59.70	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	28.06	0.46	0.00	89.42
4/2	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.41	0.29	0.30	0.00	0.00	0.43	1.64	3.84
4/1	0.34	0.00	0.00	0.00	58.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.24	39.85	99.35

Таблица 4

Химический состав включений в карбонадо, мас. %

Номер анализа	Al	Si	P	S	Cl	K	Ti	Fe	Na	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	O	Сумма
0/3	2.51	2.71	0.17	0.23	2.30	1.32	0.14	1.83	1.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.70	20.83
0/5	1.95	1.41	0.00	8.06	0.24	0.00	0.00	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	69.92	0.00	83.28
0/84	0.92	0.92	1.33	0.00	0.00	0.25	0.00	0.18	0.00	52.21	1.39	0.78	0.00	0.00	0.00	57.72
0/76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	45.82	34.11	0.00	0.83	0.00	0.00	80.91
0/80	0.00	0.00	0.00	12.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.39	1.75	0.00	0.00	85.67	0.00	103.04
0/79	54.76	0.00	0.00	0.00	0.16	0.20	0.00	0.00	0.00	1.09	0.90	0.00	0.00	0.00	49.4	106.86
0/77	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.44	0.00	0.00	0.85	0.71	0.00	0.00	0.00	36.12	91.06
2/12	1.70	2.49	0.00	0.00	21.55	0.00	4.80	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	67.07	0.00	0.00	98.04
2/28	0.00	0.00	0.00	9.35	0.00	0.00	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	81.04	0.00	91.78
4/15	7.27	1.03	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	42.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.04	79.19

Таблица 5

Химический состав включений в бразильских карбонадо, мас. %

Номер анализа	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sr	Ba	Pb	Cu	Zn	Th	U	Cl	K	Sc	Ti	Y	Zr	O	Сумма
0/30	0.00	5.07	4.72	9.75	0.00	0.15	1.16	13.41	24.07	1.82	7.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	31.15	99.7
0/41	0.00	0.90	7.91	0.00	0.00	0.37	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	1.03	0.23	0.26	0.73	0.19	6.82	31.41	24.04	75.72
0/61	0.51	1.14	6.86	1.75	0.37	0.38	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.73	0.53	4.88	25.74	24.11	71.27
0/82	0.00	6.07	7.48	2.66	0.00	0.25	17.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.33	0.85	0.00	0.00	0.00	0.25	0.40	0.26	0.00	14.38	31.11	82.80
0/78	0.49	0.23	0.58	0.00	0.84	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.41	0.00	0.00	1.75	1.75	0.00	0.00	0.00	0.00	3.34	10.42
0/47	0.00	16.65	2.36	7.50	0.68	0.90	3.28	3.47	5.16	0.00	1.17	1.21	2.20	4.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.29	0.00	4.01	0.00	0.00	18.94	62.68
0/49	0.00	16.75	2.92	7.40	0.49	1.11	3.26	2.89	5.34	0.00	0.93	1.38	1.43	4.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	33.06	82.43
0/50	0.00	16.22	1.68	7.61	0.50	0.89	5.57	3.17	4.88	0.00	0.78	1.67	0.00	4.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	4.23	0.00	0.00	34.76	87.89
2/20	0.00	14.43	0.53	6.31	2.52	0.58	2.42	4.95	3.91	0.00	0.00	1.94	3.44	6.45	0.99	0.55	0.00	0.00	0.00	0.60	0.00	1.56	0.00	0.00	43.39	94.28
2/21	0.00	17.42	2.27	7.26	2.25	0.56	2.02	4.77	3.86	0.00	0.00	2.24	2.63	7.98	1.04	0.88	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	2.28	0.00	0.00	36.90	95.29
2/22	0.00	3.31	7.46	3.18	0.54	0.33	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.57	14.95	0.00	25.85	37.44	101.70
2/23	0.00	21.03	1.03	8.70	3.16	0.64	2.39	5.67	4.43	0.00	0.00	2.50	3.74	8.28	0.80	0.56	0.00	0.00	0.00	0.60	0.00	0.61	0.00	0.00	41.75	107.86
2/25	0.00	17.68	0.77	8.19	2.19	0.84	2.50	4.52	3.94	0.00	0.74	2.06	2.79	8.57	1.43	1.20	0.00	0.00	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	35.67	93.88
4/8	0.00	4.17	1.11	10.07	0.26	0.21	2.64	11.55	20.36	1.88	4.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	26.19	83.28
4/11	0.00	0.00	0.00	10.98	0.00	0.00	0.00	13.35	20.60	0.00	5.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21.28	72.35
4/14	0.00	17.45	0.33	12.62	0.77	1.08	4.49	3.35	3.06	0.00	0.00	3.89	6.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	38.43	92.89

Таблица 6

Химический состав включений в карбонадо, мас. %

Номер анализа	Al	Mg	Na	Si	S	K	Ca	Zr	Ba	P	Ti	P	V	Fe	O	Сумма
0/57	0.62	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	27.34	0.00	0.41	26.72	31.02	86.51
0/59	0.83	0.00	0.00	0.00	3.29	0.17	0.15	0.00	12.67	0.00	0.00	0.00	0.00	25.67	18.94	62.68
0/33	2.88	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	43.33	1.37	0.00	2.50	35.56	86.85
0/34	19.88	0.00	0.00	20.18	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.26	3.76	0.00	0.00	7.90	47.40	100.51
0/44	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	58.93	0.00	0.64	0.39	40.69	101.33
0/63	0.28	0.00	0.00	57.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	66.75	125.93
0/45	4.07	0.00	0.00	3.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	42.33	0.00	0.87	0.40	36.02	86.34
0/46	1.81	0.00	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.15	0.00	0.00	49.23	24.33	76.67
1/1	0.00	0.00	0.00	46.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.86	99.29
1/5	19.76	0.00	0.00	20.95	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	41.73	83.11
1/9	19.52	1.40	0.00	26.11	0.00	5.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	49.85	104.20
2/1	16.08	4.39	3.39	18.73	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	7.54	43.39	94.28
2/3	0.11	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17.38	0.00	0.30	1.16	12.81	32.05
2/17	23.04	0.00	0.00	25.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.13	50.24	100.09
3/15	0.27	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	60.15	0.00	0.63	0.24	41.54	103.29
3/26	5.63	0.00	0.00	16.37	0.00	0.19	0.00	20.13	0.00	0.00	14.62	0.00	0.00	5.74	42.99	105.70
4/4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	50.32	0.00	0.50	0.00	34.29	85.56
4/10	1.05	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	58.22	0.00	0.48	0.24	41.38	102.49

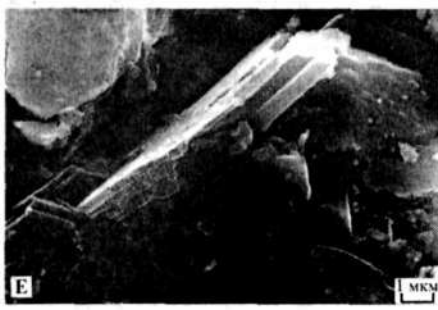
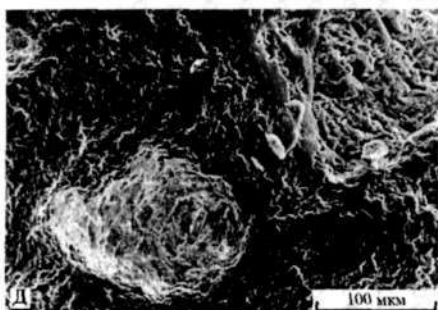
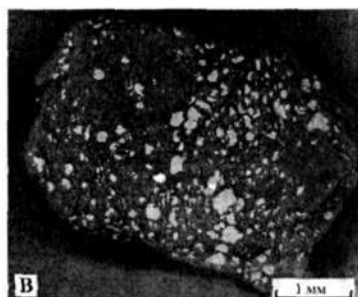
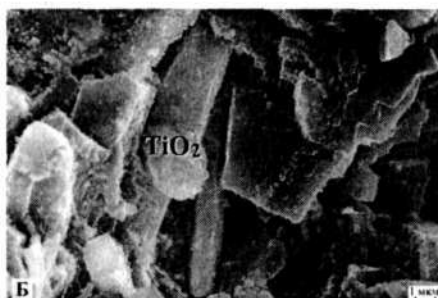
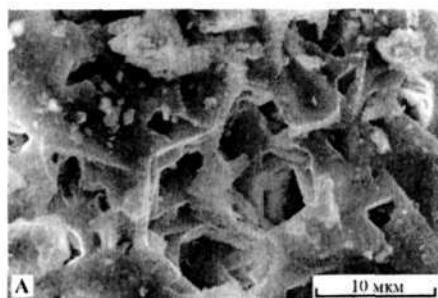


Рис. 3. Карбонадо с фрагментами включений в порах (А, Б: обр. MGC0; В-Е: обр. MGC1). А – силикатная фаза с гексагональными каналами – отпечатками выщелоченных минералов; Б – кристаллы рутила, покрытые пленкой каолинита; В – общий вид образца MGC1, поры заполнены в основном кремниевой фазой; Г – включение Y-фосфата-ксенотима; Д – стенки полости, инкрустированные пленкой ксенотима; Е – пластинчатый (толщина около 1 мкм) калиевый алюмосиликат на грани алмазного кристаллита.

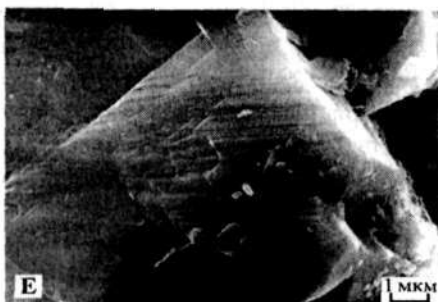
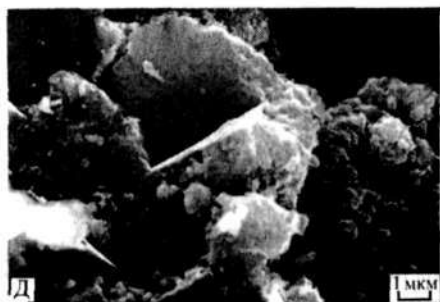
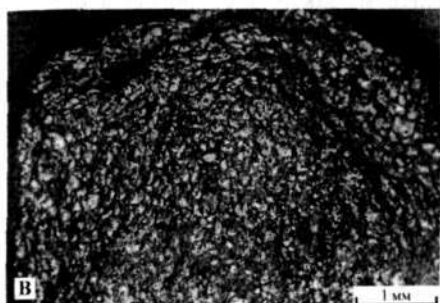
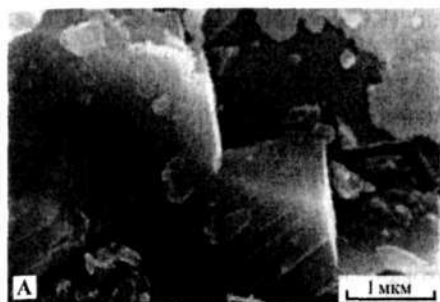


Рис. 4. Морфолого-анатомическое строение поликристаллических агрегатов (А: обр. MGC1; Б: обр. MGC4; В–Д: обр. MGC2; Е: обр. MGC3).

А – октаэдры алмаза с полосчатой внешней структурой граней; Б – вершинные скелетные нарастания на октаэдрическом кристалле алмаза; В – общий вид карбонадо, светлое – поры, заполненные различными минеральными фазами; Г – поры, заполненные каолинитом в метасоматизированной оболочке; Д – отпечаток алмазного кристаллита в окружающей его оболочке смешанного состава; Е – алмазные кубические кристаллиты с поперечной штриховкой.

зерна с вкраплениями кальцита и хлорида (KCl), которые повторяют геометрию пор (полостей) в образце, в других – хорошо ограненные кристаллики прямоугольной формы.

Образец карбонадо MGC1 массой 0.4 карата имеет гладкую поверхность “леденцового типа” с металлическим блеском. Этот агрегат сложен зернами алмаза размером от 0.2 до 10 мкм, составляющими около 30% всего объема карбонадо. В большинстве пор фиксируются хорошо образованные октаэдрические кристаллики алмаза размером от 1 до 5 мкм. Практически все они сильно искажены, часто сросшиеся или сдвойникованные, на некоторых из них наблюдаются признаки скелетных (коробчатых) форм роста. Двойникование кристалликов происходило в основном по шпинелевому закону и сопровождалось уплощением их по тройной оси вплоть до образования плоских таблиц треугольного габитуса, иногда сгруппировавшихся в “слоеный” кристалл октаэдрического облика (рис. 4, А). При этом октаэдрические образования срастаются вершинами вдоль оси четвертого порядка или даже врастают друг в друга. Грани у отдельных кристалликов могут быть закружены.

Часть пор на поверхности образца заполнена кремниевой фазой (рис. 3, В; табл. 6 – 1/1). Во многих порах отмечается Y-фосфат-ксенотим (YPO_4), содержащий изоморфную примесь широкого ряда редкоземельных элементов (рис. 3, Г; табл. 7 – 1/2, 1/3).

На сколах обнаружены пластинчатые агрегаты гексагонального каолинита (табл. 6 – 1/5). Стенки некоторых округлых полостей, возможно от газовых пузырей [54], могут быть инкрустированы иттрий-фосфатной фазой – ксенотимом (рис. 3, Д; табл. 7 – 1/2), а рядом, в других полостях неопределенной формы, кристаллики алмаза инкрустированы алюмосиликатными пленками или обрастают калиевым алюмосиликатом (рис. 3, Е; табл. 6 – 1/9). Отмечено включение Zr-Ti-состава. В целом для образца MGC1 характерно обилие кремниевой фазы и ксенотима.

Образец карбонадо MGC2 массой 1.06 карата конусообразной формы окрашен в темно-серый цвет. С одной стороны агрегат имеет гладкую поверхность (естественная полировка) в форме сегмента, с другой – ноздреватую из-за множества пор, матовую. Карбонадо характеризуется значительной пористостью как на поверхности, так и во внутренних частях образца, и его матрица образована октаэдрическими кристалликами алмаза размером около 5 мкм и алмазны-

Таблица 7

Химический состав редкоземельных включений в карбонадо, мас. %

Номер анализа	Si	Ti	Zr	P	Y	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	O	Σ
1/2	0.00	0.00	0.00	13.35	32.48	2.27	4.34	0.00	3.17	2.40	27.77	85.83
1/3	0.00	0.00	0.00	14.90	34.83	1.51	5.16	1.38	3.62	2.66	30.76	95.14
2/2	8.06	2.41	20.72	9.11	21.95	1.23	2.44	0.00	1.42	1.21	37.38	107.42
3/17	0.00	3.64	0.00	13.72	28.89	1.66	4.58	0.00	2.22	1.33	29.42	85.75

ми зернами величиной 5+10 мкм. Большинство кристалликов уплощены по тройной оси и сдвойничены по шпинелевому закону, образуют в полостях кристаллические гирлянды. В подобные гирлянды сгруппированы и зерна. Шпинелевые двойники алмазных кристалликов имеют в плане шестиугольную форму.

В поверхностных порах встречаются следующие минерализованные фазы: алюмосиликаты (табл. 6 – 2/1) в смеси с ксенотимом с примесью редкоземельных элементов и цирконом – ксенотим-циркониевыми образованиями (табл. 7 – 2/2), оксид титана – рутил (рис. 4, В; табл. 6 – 2/3).

В сколах поры инкрустированы пленкой (TiO_2 + алюмосиликатная фаза) и отдельными кристалликами хлорида свинца (табл. 4 – 2/12), а также сульфидом серебра (аргентитом) с примесью пирита (табл. 4 – 2/28). Установлены также выделения мошелансбергита – Ag_2Hg_2 . Большинство пор заполнено каолинитом (рис. 4, Г; табл. 6 – 2/17) с каемкой смешанного состава (флоренсит, гоацит, перовскит (?), галенит и др.) вокруг него (табл. 5 – 2/20, 2/21, 2/22, 2/23). Подобные метасоматизированные оболочки невыдержанного состава обнаружены также у большинства микрокристалликов данного образца (рис. 4, Д; табл. 5 – 2/25). Стенки некоторых пор инкрустированы пленками оксидов титана или железа либо каолинитом. Встречаются полости, заполненные углеродсодержащими фазами. Самородные металлы в этом образце не обнаружены.

Образец карбонадо MGC3 является агрегатом алмазных зерен размером от 1 до 15 мкм и сильно деформированных с поперечной штриховкой алмазных кристалликов кубической формы величиной от 1 до 5 мкм (рис. 4, Е) с явными признаками скалывания и коррозии (рис. 5, А). Цвет серый. Масса – 4.52 карата. С одной стороны образца под биноклем наблюдается гладкий плоский участок почти без пор, в других местах с разных сторон – множество равномерно распределенных пор.

В порах карбонадо установлены: чешуйчатый агрегат самородного цинка (табл. 3 – 3/20, 3/22) с вкраплениями железа, металлические сплавы Cu-Zn-Ni (рис. 5, Б; табл. 3 – 3/14) и Fe-Ni – комасит (табл. 3 – 3/16), оксид титана – рутил (рис. 5, В; табл. 6 – 3/15), циркон, самородное железо, много ксенотима (рис. 5, Г; табл. 7 – 3/17, табл. 3 – 3/19, табл. 6 – 3/26). При этом в разных точках фазы самородного железа прослеживается непостоянство примесей, в одних случаях это медь (табл. 3 – 3/19), в других – цинк (табл. 3 – 3/21).

Образец карбонадо MGC4 представлен темно-серым пористым обломком неправильной формы (рис. 6, А). Масса образца 1.89 карата. Матрица агрегата сложена алмазными зернами размером от 1 до 10 мкм и сильно искаженными кристалликами (1–5 мкм) октаэдрической формы со следами скелетных (коробчатых) форм роста (рис. 4, Б).

На поверхности скрытокристаллического агрегата выявлены пленка углерода – возможно, графита (рис. 6, Б; табл. 3 – 4/2), изометричные и пластинчатые образования оксида титана (табл. 3 – 4/1), округлая полость, сформировавшаяся при консервации газового пузыря (?) и инкрустированная оксидом титана

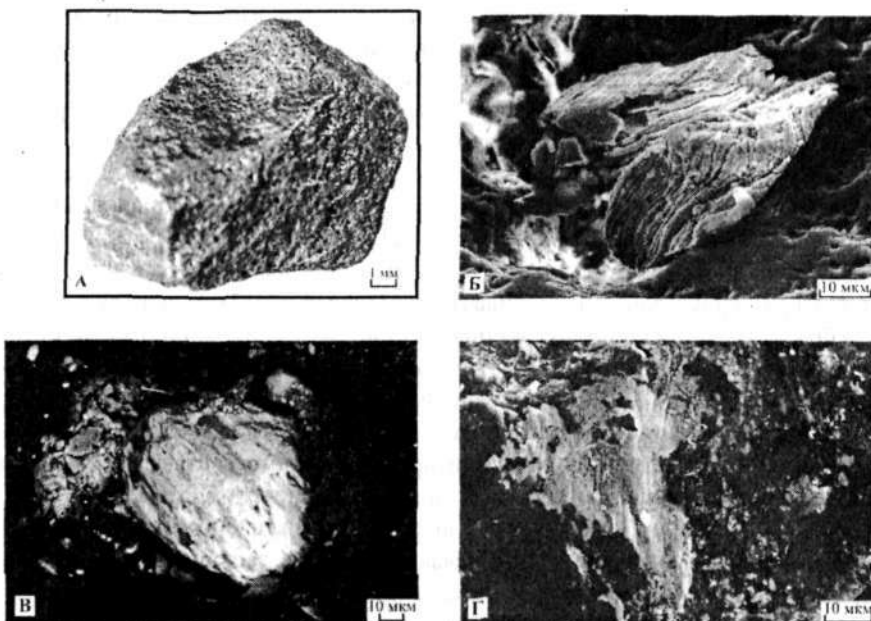


Рис. 5. Металлические пленки в карбонадо (обр. MGC3).

А – общий вид образца; Б – фрагмент металлической пленки Cu-Zn-Ni (толщина пленки около 0.1 мкм); В – фрагмент пленки комсита; Г – фрагмент пленки самородного железа.

(рутилом) с небольшой примесью оксида железа (гематита) и алюмосиликатов (рис. 6, В). Встречаются выделения оксида титана в виде округлых частиц размером до 2 мкм (рис. 6, Г; табл. 6 – 4/4).

На сколах карбонадо установлены: рутил (табл. 6 – 4/10), пластинчатые силикаты, алюмофосфатные включения (каолинита) в обрамлении лантано-цериевого монацита с примесью голяцита (рис. 6, Д). При этом лантано-цериевый монацит содержит изоморфную примесь Ca, Fe, La, Nd, Ce и частично покрыт рутиловой пленкой (рис. 6, Е; табл. 5 – 4/8, 4/11). Обнаружена также пора с кристаллитами карбонадо, покрытыми гетероэпитексиальной пленкой – алюмофосфатной коркой, которая в свою очередь покрыта гематитом (табл. 5 – 4/14, табл. 4 – 4/15). Встречаемость указанных минеральных фаз различная. Наиболее часто фиксируются монацит, смешанные фазы оксидов титана и железа, барита, каолинита. Следует отметить отсутствие в исследуемом образце самородных металлов (табл. 1). Большие площади сколов карбонадо покрыты агрегатами слюды (биотита или вермикулита). Редкоземельный фосфат образуется по слюде.

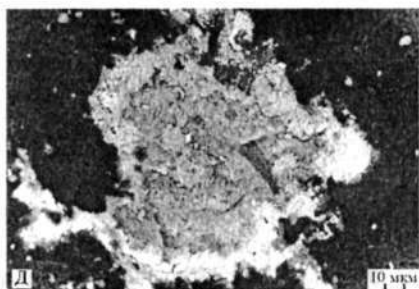
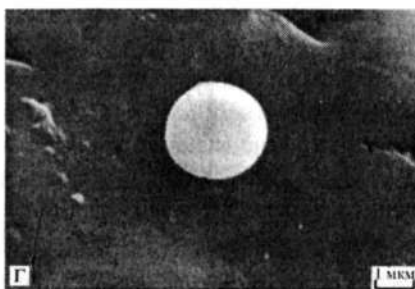
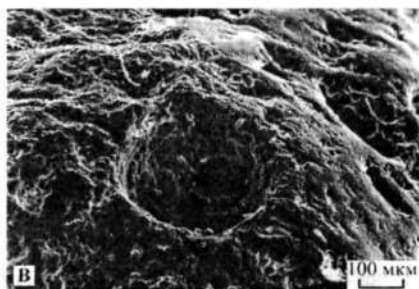
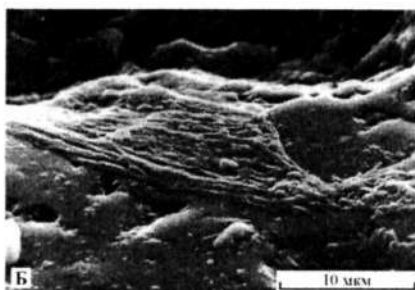
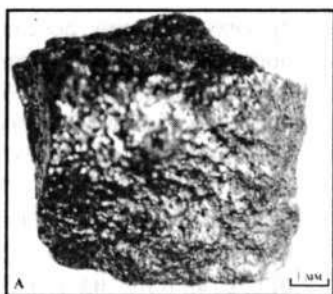


Рис. 6. Включения в карбонадо (обр. MGC4).

А – общий вид скрытокристаллического агрегата; Б – пленка графита на поверхности карбонадо; В – округлая полость в алмазной матрице карбонадо; Г – округлые включения TiO_2 ; Д – полость, заполненная каолинитом в монацитовой оболочке; Е – фрагмент пленки TiO_2 , покрывающей монацитовые выделения.

Спектроскопическая характеристика алмазной фазы карбонадо

Основным примесным дефектом в поликристаллическом алмазе являются так называемые Р1-центры, представляющие собой одиночный атом азота в позиции углерода алмазной решетки. Специфика карбонадо, в первую очередь, присутствие в алмазной решетке большого количества вакансий и, возможно,

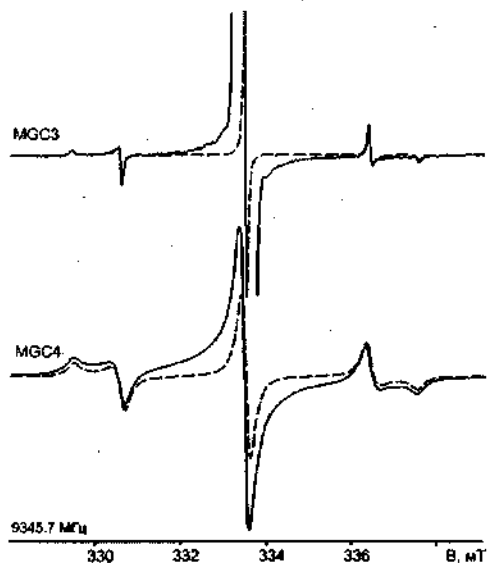


Рис. 7. Спектры ЭПР образцов бразильских карбонадо. Пунктиром показаны вклады спектров Р1-центров, смоделированные по боковым сверхтонким компонентам.

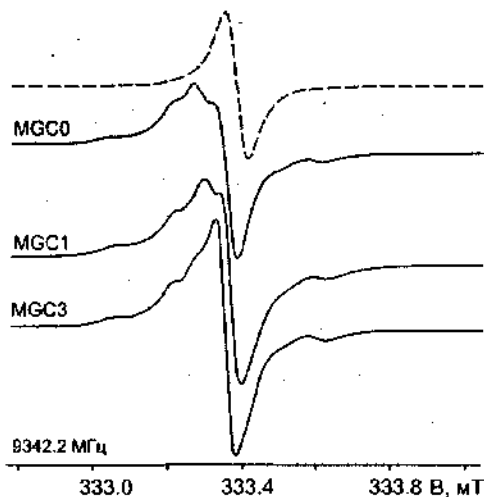


Рис. 8. Формы центрального компонента спектров ЭПР карбонадо Бразилии. Пунктиром показан смоделированный компонент Р1-центров.

других примесей, обуславливает образование в нем агрегатных дефектов, появляющихся в кристаллическом алмазе только после радиационно-термических воздействий [15, 16].

Спектры ЭПР, зарегистрированные на бразильских карбонадо, представлены на рис. 7. Триплетный спектр однозначно указывает на наличие Р1-центров. Для определения параметров Р1-центров нами использовались результаты компьютерного моделирования, наилучшим образом описывающие боковые сверхтонкие компоненты спектра ЭПР. Форма индивидуальных линий зерен алмаза – лоренцева. Вид спектров ЭПР у различных образцов заметно варьирует, но значения g -тензоров Р1-центров совпадают с приведенными в литературе о монокристаллах алмаза (табл. 8). Наиболее существенно варьирует ширина линий. В хорошо разрешенных спектрах образцов MGC0, MGC1, MGC3 линии узкие, а в спектрах образцов MGC2 и MGC4 ширина индивидуальных линий зерен существенно больше, и спектр ЭПР сильно уширен.

Синглетная линия в центре спектра с $g=2.00$ представляет собой суперпозицию сигнала от Р1-центров, соответствующего нулевой проекции спина ядра азота, и сигналов других парамагнитных центров, природа которых не ясна. В спектрах образцов MGC0, MGC1 и MGC3 центральная ли-

ния структурирована, возможно, вследствие неразрешенной сверхтонкой структуры от ядер азота (рис. 8). Вероятно, дополнительный сигнал исходит от агрегатов вакансий с атомами азота в алмазной решетке карбонадо. Форма центральной линии в спектрах разных образцов изменчива, что, в частности, свидетельствует о неодинаковом вкладе в эту линию компонента P1-центров, формирующего высокополевое крыло линии.

Для оценки вклада P1-центров в спектр ЭПР был использован рассчитанный по боковым компонентам полный спектр P1-центров. За меру концентрации P1-центров принято значение двойного интеграла смоделированных спектров. Вклад других парамагнитных центров определялся как разность значения двойного интеграла экспериментального спектра и значения для P1-центров в смоделированном спектре. Данные, представленные в табл. 8, показывают, что содержание как одиночных атомов азота, так и других парамагнитных центров в образцах MGC2 и MGC4 на порядок выше, чем в других образцах карбонадо.

Ранее проведенные исследования карбонадо, в том числе бразильских, показали, что основными центрами люминесценции в них являются ассоциаций вакансий с примесными атомами азота [17 и др.]. Наиболее часто в карбонадо фиксируются T1-центры (бесфононная линия 575 нм), представляющие собой интерстициальный атом азота рядом с вакансией в направлении $\langle 100 \rangle$. Система T1 в спектрах люминесценции природных и синтетических алмазов может проявляться в результате пластической деформации, а также при полировке. Сообщалось также об обнаружении с помощью катодолуминесцентного микрозонда никельсодержащих центров в карбонадо [14]. Однако выделение компонент свечения никелевых центров выполнялось с помощью оригинального подхода, базирующегося на разложении цветовой карты изображений в стандарт-

Таблица 8

Спектроскопические параметры карбонадо Бразилии

Образец	ЭПР						Интенсивность	
	Параметры спектра ЭПР P1-центров						линии 575 нм, у.е.	
	g	A _h , МТ	A _д , МТ	ΔB, МТ	P1-центры	2.0 центры	ФД, 80 К	РД, 300 К
MGC0	2.0021	4.064	2.908	0.05	4.4 · 10 ³	0.4	50	1
MGC1	2.0021	4.053	2.91	0.06	3.2 · 10 ²	0.2	300	2
MGC2	2.0023	4.06	2.91	0.14	4.2 · 10 ¹	4	не обн.	не обн.
MGC3	2.0022	4.062	2.909	0.03	5.4 · 10 ³	0.1	1300	5
MGC4	2.0021	4.06	2.91	0.11	3.5 · 10 ¹	1.7	10	1

* За меру концентрации приняты значения двойного интеграла полного спектра P1-центров и остаточного вклада в линию g=2.00 (2.0 центры).

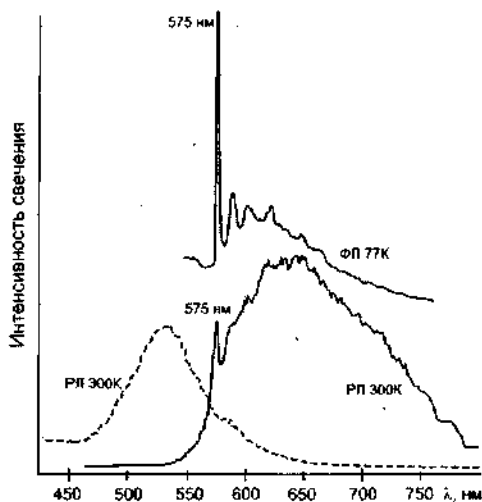


Рис. 9. Спектры фото- и рентгенолюминесценции карбоната Бразилии (сплошные линии – обр. MGC3, пунктир – обр. MGC2).

образцов наблюдается интенсивная бесфононная линия 575 нм и моды фононных повторений в области 580–630 нм системы T1 (рис. 9). В спектрах люминесценции двух последних образцов отмечаются следы этих же линий. В спектре рентгенолюминесценции карбоната MGC2 зафиксирована также широкая полоса в желто-зеленой области, связанная, по-видимому, с примесными фазами на поверхности образца. В спектре ЭПР образца MGC6/2 удалось зарегистрировать только одну очень слабую линию с $g = 2.0024$ ($\Delta B = 0.5$ мТ). Аналогич-

ных графических редакторах, что, конечно, неприемлемо при определении спектрального состава люминесценции. В единственном нашем образце MGC6/2 зарегистрированы НЗ- и Н4-системы с бесфононными линиями 503 и 496 нм соответственно. По сведениям [17], НЗ-система нередко встречается в спектрах карбоната. Система T1 в спектре MGC6/2 не обнаружена.

Образцы бразильского карбоната MGC0, MGC1 и MGC3 под ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами проявляют интенсивную оранжево-красную люминесценцию, а образцы MGC2 и MGC4 люминесцируют очень слабо (табл. 8). В спектрах фото- и рентгенолюминесценции первых трех

Таблица 9

Рентгеноструктурная характеристика карбоната

Образец	Решетка алмаза		Дополнительные фазы
	a , нм	ρ^* , г/см ³	
MGC0	0.3570 _{±0.0002}	3.507	Графит
MGC1	0.3570 _{±0.0002}	3.507	Пломбогуммит
MGC2	0.3574 _{±0.0004}	3.495	Пломбогуммит
MGC3	0.3570 _{±0.0002}	3.507	Глауконит, каоцит
MGC 4	0.3570 _{±0.0001}	3.507	Пломбогуммит
Алмаз	0.35595	3.538	-

* Расчетная плотность

ные сигналы присутствуют и в спектрах других образцов, накладываясь на центральную линию от P1-центров, соответствующую нулевой проекции спина ядра азота. Природа линии с $g = 2.0$ не установлена. Возможно, она происходит от агрегатов вакансий и атомов азота в алмазной решетке карбонадо.

Данные ЭПР и люминесценции указывают на наличие двух существенно различающихся групп образцов. Содержание как одиночных атомов азота, так и парамагнитных центров предположительно вакансионно-азотной природы в образцах MGC2 и MGC4 на порядок выше, чем в других образцах карбонадо. На наличие относительно большого количества вакансий в образце MGC2 указывают данные не только ЭПР (табл. 8, 2.0-центры), но и рентгеновской дифракции (табл. 9, наибольший параметр a). С другой стороны, в этих же образцах фиксируется низкое содержание других простейших агрегатов типа интерстициальный азот-вакансия — T1-центр. Отличие в составах примесных микрофаз двух спектроскопических типов карбонадо заключается, пожалуй, только в том, что в составе примесных фаз в относительно низкоазотистых, по данным спектроскопии, образцах MGC0, MGC1 и MGC3 обнаружены металлические фазы (табл. 1), в то время как в высокоазотистых карбонадо они отсутствуют.

Обсуждение результатов

Таким образом, в изученных нами карбонадо зарегистрированы одиночные атомы азота и их простейшие агрегаты с вакансиями, что соответствует высказанным ранее выводам о присутствии характерного ансамбля примесных и вакансионных дефектов в карбонадо [17]. Наличие в карбонадо примесного азота в низкой степени агрегатизации указывает на относительно невысокую температуру образования карбонадо и его посткристаллизационную историю в сравнении с характерными параметрами для кристаллов кимберлитового алмаза. Вакансионные центры ассоциируются с примесным азотом, что свидетельствует о ростовом механизме образования вакансий. Наличие двух спектроскопических типов карбонадо, различающихся по содержанию металлических фаз, явно указывает на полигенность бразильских карбонадо.

Находки самородных металлов в природных образцах, в том числе и в исследуемых образцах карбонадо MGC0, MGC1, MGC3, свидетельствуют о восстановительной обстановке их кристаллизации [7]. Причем если самородный Ni способен кристаллизоваться при относительно высокой фугитивности кислорода, то для образования самородных Cr и Fe необходимы восстановительные условия, отвечающие буферу JW (Fe-FeO) [18]. Обнаруженные в карбонадо шаровидные выделения Fe-Zr (обр. MGC0) и сплава Zr-Ti (обр. MGC1) свидетельствуют о температурах начала кристаллизации около 1100°C по аналогии с подобными находками в кристаллах алмаза [26]. Переходные металлы (Ni, Fe, Cr, Mn и др.), как показывают наши исследования [48] и работы других авто-

ров, играют значительную роль в формировании природного карбонадо, и, по мнению С. В. Титкова с соавторами [27], могут быть одним из типоморфных признаков природного карбонадо. Рост карбонадо происходил из того же углерода в расплаве (флюиде) с участием металлов-катализаторов, из которого росли монокристаллы, но при очень высоких пересыщениях углеродом и в условиях, достаточно далеких от кривой равновесия графит–алмаз [2]. В подобной системе одновременно появлялось большое количество центров кристаллизации, которые, разрастаясь и тесно срастаясь, образовали поликристаллические агрегаты.

Самородный алюминий (обр. MGC0) в природных условиях встречается очень редко, а в карбонадо до появления работы А. И. Горшкова с соавторами [9] вообще не был известен. Образование этого минерала связывается с газоконденсатными реакциями в потоках восстановительных флюидов [19] и согласуется с предположением о происхождении карбонадо в позднемагматическую или раннюю постмагматическую стадию в результате возникновения в ограниченном объеме пород повышенных концентраций восстановительного углерод-водородного флюида [24]. Вполне вероятно, что появление в карбонадо аморфных самородных железа и титана связано с процессами конденсации металлов из газовой фазы и их последующим резким окислением до рутила и гематита. Ранее появление аморфных фаз самородных алюминия [9] и железа [24] в карбонадо объяснялось кристаллизацией гелеобразных выделений.

Ксенотим (YPO_4) и изоструктурный ему циркон ($ZrSiO_4$) представляют ксенотим-цирконовую фазу без кристаллографических очертаний (обр. MGC0, MGC1, MGC2, MGC3), что может свидетельствовать об их сингенетичном с карбонадо образовании из газовой фазы на постмагматическом этапе эволюции вмещающих пород в условиях относительно высокого давления при температурах не ниже $1600^\circ C$ [1, 34]. Высокое содержание циркониевого компонента во включениях ксенотима указывает, по-видимому, также на относительно высокие температуры процесса кристаллизации. В обр. MGC2 фиксируются сопоставимые количества Zr и Y, что может свидетельствовать о присутствии двух тесно сросшихся самостоятельных минеральных фаз – ксенотима и циркона.

Рутил – полиморфная модификация TiO_2 , формирующаяся при высоких температурах и давлении, характерных, в частности, для кимберлитов [34]. Точка плавления рутила равна $1825^\circ C$. Установлено, что в карбонадо рутил является сингенетичным алмазу минералом [43]. Обнаруженный нами в карбонадо анатаз, возможно, является результатом низкотемпературного ($600-915^\circ C$ [34]) преобразования рутила.

Микровключения флоренсита и каолинита имеют эпигенетическое происхождение, о чем свидетельствуют форма их выделения и нахождение в порах карбонадо. Ранее флоренсит – редкоземельный алюмофосфат (Ce-гидроксил-

алюмофосфат $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ – был обнаружен в карбонадо из области Убанги в Центральной Африке [53] и в других образцах карбонадо неизвестного происхождения [36]. В исследованных нами образцах MGC0 и MGC2 установлены скопления данного алюмофосфата – мелкие микрокристаллики кубического или близкого к нему габитуса. Состав микрокристаллов варьирует от частицы к частице. Подобные колебания состава свидетельствуют о широком изоморфизме и позволяют отнести эти индивиды к серии алюмофосфатных соединений переменного состава со структурами крандаллитового типа [9], в которую входят плюмбогуммит, флоренсит, сванбергит, гоацит, вудхаузеит, крандаллит, горсейксит, вейлерит. Поскольку хорошо развитые микрокристаллы крандаллитового типа всегда располагаются в порах образца карбонадо (что свидетельствует о кристаллизации в свободном пространстве и обрастании ими алмазных кристаллитов), можно сделать вывод об их более позднем (по сравнению с карбонадо) эпигенетическом образовании при гидротермально-метасоматической обработке карбонадо в ходе вулканического процесса при взаимодействии с кимберлитовой магмой, богатой флюидами [54, 27]. Эти минералы – парастерические спутники алмаза, они устойчивы до 500°C [31] и являются типоморфными минералами, отражающими различный (эрозийный) срез алмазоносной колонки [29]. Однако метасоматические оболочки окаймляют не только алмазные микрокристаллики (рис. 4, Д). Они оказались парагенетичными включениям каолинита и кремниевой фазы. Так, например, практически все минеральные включения в исследованном нами участке образца MGC2 находятся в окружении метасоматизированных оболочек. Каолинит, очевидно, образовался в наиболее поздний период геологической истории карбонадо, когда определяющая роль принадлежала экзогенным процессам.

Вместе с тем, выявленная масштабность вторичных изменений карбонадо может отражать ход и несколько иных процессов. Так, из первичных, возможно, остались минералы титана и циркония. Что касается пленок металлов, то на одних образцах они есть, на других – нет. Возможно, что это тоже вторичное вещество, являющееся результатом локального восстановления оксидов и силикатов в контактах с углеродом, который работает как локальный восстановительный агент. Что-то подобное в своих экспериментах наблюдал профессор ИЭМ РАН Ю. А. Литвин (устное сообщение). Существуют также представления [11], что металлы-катализаторы в алмазообразующей системе находятся в виде тех или иных промежуточных газообразных химических соединений, например в виде карбониллов или карбонилгидридов. Газообразные карбонилы или карбонилгидриды могут одновременно служить источником металла для образования пленки на заключительном этапе кристаллизации. В этом направлении нами ведутся целенаправленные исследования.

Форма и строение поверхности некоторых карбонадо весьма схожи с поверхностями зерен граната, оливина, ильменита и других глубинных ксеноморф-

ных минералов [12]. Установлено, что поверхности карбонадо формировались в процессе транспортировки алмазного агрегата с больших глубин с одновременным дроблением, растворением, коррозией и окатыванием [27]. Морфологические нарушения, выявленные в образцах, являются также отражением высокой скорости роста поликристаллических агрегатов в весьма подвижной среде, динамическая активность которой определялась разными перепадами как литостатического, так и флюидного давления. Нестабильная обстановка кристаллизации не характерна для условий алмазной фации метаморфизма и проявляется в области метастабильности алмаза [24]. Смена быстрого (грануломорфного) роста на идиоморфный (рис. 2, Д) отражается в строении микропор, а также характеризует смену источников углерода. Возможно, что данные $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 2) представляют средние значения разных видов флюида.

В пользу кристаллизации карбонадо из расплава/флюида свидетельствует также наличие полостей в агрегате, выполненных алмазными друзками (например, обр. MGC0) и сингенетичными алмазу зернами (кристаллитами) других фаз (рис. 2, Г). Роль флюидов в процессах алмазообразования в последнее время активно обсуждается [39, 35]. Так, наличие углеродсодержащего флюида может объяснить многие противоречия. Экспериментально установлено, что в большинстве систем при мантийных РТ-условиях наблюдается полная смесимость расплав/флюид [49]. Вопрос состоит в том, какой флюид (метановый, углекислый или водно-углекислый [23, 13, 52, 32]) определяет процесс алмазообразования. Установленные нами составы включений в карбонадо указывают в рамках гипотезы [35, 44, 45, 52], на образование алмазов в процессе внедрения и взаимодействия глубинных восстановительных флюидов системы C-H-O-S с различными породами литосферы.

Относительно высокоазотистые, не содержащие металлических фаз образцы (MGC2, MGC4) могут иметь другой генезис, в том числе и ударно-метаморфогенный. Необходимы дополнительные данные, и в первую очередь о вариациях изотопного состава двух выделенных разновидностей карбонадо и о наличии включений воды и твердой фазы CO_2 в кристаллитах, позволяющие определить термодинамические параметры карбонадообразования. Возможно также, что отличия свойств карбонадо обусловлены их кристаллизацией на разной глубине и/или разной посткристаллизационной историей. Нами не исключается образование этой разновидности поликристаллического алмазного агрегата в ростовой системе "углерод-углеводород". Известно, что углеводороды при высоких РТ-параметрах играют роль катализаторов превращения графита в алмаз (при температуре 1800–1900 К) без металлических включений. Отметим, что тип связи атомов углерода в углеводороде не играет решающей роли при образовании алмаза [30]. Это могут быть углеводороды с sp^2 и sp^3 связями как у нафталина и антрацена, со связью sp^3 как у адамантана и алканов, со смешанными sp^2 и sp^3 связями как у дифинила и др. При этом принимается во внимание, что в бразильских карбонадо ранее были обнаружены алканы [6].

Чаоит, природная аллотропная форма углерода, был открыт в ударно-расплавных гнейсах кратера Рис [37]. Находки чаоита редки, и изучен он недостаточно. Ряд исследователей [4] рассматривает его в качестве репера высоких температур расплава (более 2600 К). Успешно осуществлен синтез чаоита путем прямого нагрева графита в вакууме, т.е. путем трансформации графита [55]. Предполагается, что чаоит частично замещает графит или алмаз-лонсдейлитовые параморфозы по графиту при резком падении давления и высоких остаточных температурах в волне разгрузки [3]. Однако чаоит, обнаруженный в обр. MGC3 (табл. 1), вероятно, отражает полигенность его образования. Описанные нами карбонадо отличаются от импактных алмазов прежде всего намного большими размерами, отсутствием лонсдейлита и текстурированности, более “грубозернистой” структурой и большей “цементированностью”.

Выводы

Алмазная фаза карбонадо из россыпей бассейна р. Макаубас (штат Минас Жерайс, Бразилия) в виде растворенных примесей содержит одиночные атомы азота и их простейшие агрегаты с вакансиями — характерный ансамбль примесных и вакансионных дефектов карбонадо, указывающий на ростовой механизм их формирования при относительно низкой температуре кристаллизации и его посткристаллизационной истории, что, возможно, реализовывалось в приповерхностных условиях.

Данные ЭПР и люминесценции указывают на наличие в россыпях карбонадо двух типов, контрастно различающихся по уровню содержания примесных и вакансионных дефектов. При этом относительно высокоазотистые карбонадо характеризуются более низким содержанием металлических фаз в агрегате. Существенно различные композиции дефектной структуры алмазной фазы карбонадо и фазовых включений в нем указывают на полигенность исследованных нами карбонадо.

В карбонадо из бассейна р. Макаубас (Бразилия) впервые установлены сингенетические микровключения графита, чаоита, циркона, рутила, гематита, выделения металлов Fe, Cu, Ag, Zn, Al и их сплавов Fe-Zr, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ti, Fe-Cu-Zn, Ti-Cu-Zn, Cu-Zn-Ni, Fe-Zn, Cu-Zn-Pb, Cu-Zn. Значительная концентрация металлов свидетельствует о восстановительной обстановке минералообразования в условиях высоких температур и давлений, скорее всего в декомпрессионной обстановке в термодинамически крайне неравновесных условиях.

Включения в карбонадо отражают, по-видимому, разные этапы геологической истории минерала. Ксенотим-цирконовая минерализация указывает на высокие температуры и давления образования карбонадо, а флоренсит — на его гидротермально-метасоматическую обработку при более низких физико-химических параметрах.

Результаты изотопно-геохимических исследований свидетельствуют о разных условиях формирования алмазов и карбонадо из аллювиальной россыпи р. Макаубас. Однако, основываясь на литературных и наших данных, можно предположить, что ассоциация алмаз–карбонадо могла образоваться на разных стадиях эволюции алмазообразующей системы из маловязкого флюида, богатого летучими углеводородными компонентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03-05-64382; НШ: 2250-2003-5), гранта для молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2003 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аргунов К. П., Зинчук Н. Н., Зуев В. М. и др. Карбонадо и дефектные кристаллы среди мелких алмазов из кимберлитов // Минералогический журнал, 1985. Т. 7. № 2. С. 95–98.
2. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 222 с.
3. Вальтер А. А., Еременко Г. К., Квасница В. Н. и др. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наукова думка, 1992. 172 с.
4. Вальтер А. А., Мельничук Е. В., Ракитская Р. Б. Графит и чаоит в породах астроблем Украинского щита // Минералогический журнал, 1985. Т. 7. № 2. С. 43–47.
5. Виноградов А. Н., Кропотова О. И., Орлов Ю. Л. и др. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо // Геохимия, 1966. № 12. С. 1395–1397.
6. Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Кодина Л. А. Новые данные об изотопном составе углерода карбонадо // Геохимия, 1985. № 5. С. 723–726.
7. 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.
8. Горшков А. И., Бершов Л. В., Винокуров С. Ф. и др. Карбонадо из округа Леншойш, штат Бая (Бразилия): минеральные включения, физические свойства, геохимические особенности и условия образования // Геология рудных месторождений, 1997. Т. 39. № 3. С. 269–277.
9. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В. и др. Редкоземельные минералы в карбонадо из Якутских алмазных месторождений // Геохимия, 1996. № 6. С. 501–506.
10. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В. и др. Первые находки самородных металлов. Сг, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии // Геохимия, 1995. № 4. С. 588–591.
11. Дигонский В. В., Дигонский С. В. Закономерности образования алмаза. СПб.: Недра, 1992. 223 с.

12. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 302 с.
13. Кадик А. А., Луканин О. А., Латин И. В. // Физико-химические условия эволюции базальтовых магм в приповерхностных очагах. М.: Наука, 1990.
14. Макеев А. Б., Иванух В., Обыден С. К. и др. Минералогия, состав включений и катодолюминесценция карбонадо из штата Байя, Бразилия // Геология рудных месторождений, 2002. Т. 44. № 2. С. 99–115.
15. Минеева Р. М., Сперанский А. В., Бершов Л. В. и др. Дефекты карбонадо: стабильный парамагнитный центр – аналог радиационного центра W15 в алмазе // Докл. АН, 1999. Т.364. №2. С.238–241.
16. Минеева Р. М., Сперанский А. В., Егоров Б. Л. и др. Дефекты в карбонадо: аналог радиационного центра R1 в алмазе // Докл. АН, 1999. Т. 367. № 2. С. 238–240.
17. Минеева Р. М., Сперанский А. В., Егоров Б. Л. и др. ЭПР и катодолюминесценция примесных вакансионных центров в карбонадо // Геохимия, 2000. № 2. С. 147–156.
18. Новгородова М. И. Кристаллохимия самородных металлов и природных интерметаллических соединений // Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. Т. 29. М.: ВИНТИ, 1994. 153 с.
19. Новгородова М. И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 286 с.
20. Орлов Ю. Л., Каминский Ф. В. “Карбонадо” с лонсдейлитом – новая (IX) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза // Докл. АН, 1981. Т. 259. № 2. С.459–461.
21. Петровский В. А., Мартинс М., Каблис Г. Н. и др. Поликристаллические алмазные образования из бассейна р.Макаубас (Бразилия) // Вестник Института геологии № 9. Сыктывкар, 2003. С. 2–6.
22. Петровский В. А., Ракин В. И., Карфункель И. и др. Алмазы в современных россыпях бассейна реки Макаубас (Бразилия) // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. № 33. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.115). С. 13–40.
23. Рябчиков И. Д., Грин Д. К., Уолл В. Дж. и др. Состояние окисления углерода в пределах зоны понижения скоростей // Геохимия, 1981. № 2. С. 221–232.
24. Селиверстов В. А., Горшков А. И., Щека С. А. и др. Алмазы и карбонадо Приморья: минералогия, кристаллохимия, генезис // Геология рудных месторождений, 1996. Т. 38. № 6. С. 485–499.
25. Смелова Г. Б. Морфология борта из кимберлитовых трубок Якутии // Минералогический журнал, 1991. Т. 13. № 3. С.83–90.
26. Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Поспелова Л. Н. // Геология и геофизика, 1981. № 12. С. 25.
27. 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.

28. Францессон Е. В., Каминский Ф. В. Карбонадо – разновидность алмаза некимберлитового генезиса // ДАН СССР, 1974. Т. 219. № 1. С. 187–189.
29. Чайковский И. И. Редкоземельные алюмофосфаты из алмазных месторождений Урало-Тиманской провинции // Записки ВМО, 2003. № 1. С. 101–109.
30. Яковлев Е. Н., Воронов О. А., Рахманина А. В. Синтез алмазов из углеводородов // Сверхтвердые материалы, 1984. № 4. С. 8–11.
31. Burt D. M. Compositional and phase relations among rare earth element minerals // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Washington: The Mineralogical society of America, 1989. V. 21. P. 259–307.
32. Chinn I. L., McCallum M. E., Harris C. et al. CO₂-bearing diamonds in eclogite xenoliths from the Sloan 2 kimberlite, Colorado // *Ext. Abstracts of the 7th International Kimberlite Conference*, Cape Town, South Africa, 1998. P. 155.
33. Chopin C., Sobolev N. V. *Ultrahigh pressure metamorphism*. Cambridge University: Press, 1995.
34. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. *Rock-forming minerals*. V.1. Ortho- and ring silicates. London: Longmans, 1962.
35. Deines P., Harris J. W. Sulphide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995. V.59(15). P.3173–3188.
36. Dismures I. P., Gaines P. R., Witzke H. et al. // *Mater. Sci. and Eng. A.*, 1988. V.106. № 1–2. P. 555–563.
37. El Goresy A., Donney G. A new allotropic form of carbon from the Ries crater // *Science*, 1968. V. 161. № 38–39. P. 363–364.
38. Fetteke C. R., Sturge's F. C. Structure of carbonado or black diamond // *Amer. Miner.*, 1933. V. 18. P. 172–174.
39. Galimov E. M. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991. V. 55. P. 1697–1708.
40. Jeynes C. Natural polycrystalline diamond // *Industrial Diamond Review*, 1978. № 1. P. 14–23.
41. Kaminsky F. V. Genesis of carbonado – polycrystalline aggregate of diamond // *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 1987. V. 291. P. 439–440.
42. Leonardos O. H. *Diamante e carbonado do Estado da Bahia*. Rio de Janeiro, 1937. DNPM-SFPM. Avulso № 19.
43. Meyer H. O. A. Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths*. Chichester: J.Wiley, 1987. P. 501–522.
44. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // *Nature*, 1991. V. 353. P. 746.
45. Navon O., Hutcheon I. D., Rossman J. R. et al. Mantle derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988. V. 303. P. 791–792.
46. Netar D., Villafranca J. J. A program for ESR powder spectrum simulation // *Journal of Magnetic Resonance*, 1985. V. 64. P. 61–65.

47. Orlov Y. L. The mineralogy of the diamond. New York: John Wiley & Sons, 1977. 235 p.
48. Petrovsky V. A., Karfunkel J., Filippov V. N. et al. Alternative models of carbonados formation // Proceedings of the III International mineralogical seminar "New ideas and conceptions in mineralogy". Syktyvkar, 2002. P. 174–175.
49. Shen A. H., Keppler H. Direct observation of complete miscibility in the albite- H_2O system // Nature, 1996. V.385. P.710-712.
50. Shibata K., Kamioka H., Kaminsky F. V. et al. Rare earth element patterns of carbonado and yakutite: evidence for their crustal origin // Mineral. Mag., 1993. V. 57. P. 607–611.
51. Smith V. J., Dawson J. B. Carbonado: Diamond aggregates from early impacts of crustal rocks? // Geology, 1985. V. 13. P. 342–343.
52. Taylor W. R., Green D. H. The role of the reduced C-O-H fluids and mantle melting // Proc. 4th Int. Kimberlite Conf., Geol. Sci. Soc. Aust., Spec. Publ., 1989.
53. Trueb L. F., de Wys E. C. Carbon from Ubangi: a microstructural study // Amer. Mineralogist, 1971. V. 56. № 7–8. P. 1252–1256.
54. Trueb L. F., de Wys E. C. Carbonado – natural polycrystalline diamond // Science, 1969. V. 165. № 3895. P. 799–802.
55. Whittaker A. G., Hills W. Process for making chooite /Pat. USA, 1970. №3733394.

АЛЛЮВИАЛЬНОЕ ЗОЛОТО РАЙОНА ЕНГАНЕПЭ

С. К. Кузнецов, А. В. Спири

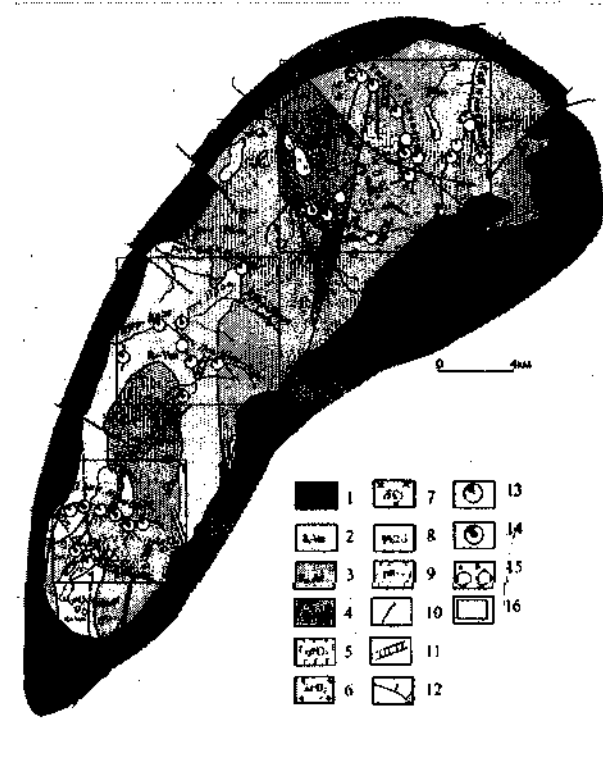
Хребет Енганепэ находится на западном склоне севера Полярного Урала и по сути представляет собой предгорную часть. Хребет вытянут с юга на север на расстояние около 30 км, ширина его составляет 5–10 км. Максимальные высотные отметки здесь не превышают 1200 м. Характерна довольно разветвленная речная сеть. Наиболее крупными водотоками являются руч. Изъявож, Шервож, Камашор, Манюкуяха, Тальбейяхакоче, Хабыктайоган. Они относятся к бассейну р. Усы и имеют западное и северо-западное направления течений.

Первые сведения о наличии золота в аллювиальных отложениях в районе Енганепэ получены в ходе геологической съемки масштаба 1:200000, проведенной в 1939 г. под руководством Г. П. Сафронова. Позднее в 1979–1982 гг. при геологическом доизучении Кара-Елецкой площади Б. Я. Дембовским, Н. Н. Хорошкевым и их коллегами получены более обстоятельные сведения о золотоносности района, выделены перспективные участки. В конце 80-х гг. А. П. Ермоленко выполнен большой объем картировочного бурения с опробованием кернового материала. Само золото района Енганепэ изучалось рядом авторов, в частности Н. В. Повонской, А. А. Малогиным, В. И. Силаевым, Т. П. Майоровой [5, 6 и др.]. Ими дана характеристика формы, величины, окатанности золота, состава и содержания элементов-примесей. При анализе золота ряда северных водотоков отмечено присутствие в нем ртути. Высказаны различные предположения о коренных источниках золота, которые пока не обнаружены. В настоящее время Пачвожской партией ОАО Полярноуралгеология проводится геологическое доизучение территории Енганепэ, включающее прогнозную оценку золотоносности. Нами опробованы аллювиальные отложения всех основных водотоков, выделены монофракции золота и выполнено его изучение с использованием методов электронной микроскопии и микрозондового анализа.

В геологическом отношении район Енганепэ приурочен к осевой зоне Урала. Основная его площадь сложена отложениями докембрия (рис. 1). Они делятся на две свиты: бедамельскую и енганепэйскую, возраст которых оценива-

Рис. 1. Геологическое строение района Енганепэ и особенности состава золота.

1 – манитаньрдская и малопайтудинская свиты (E_3-O_3): кварцевые конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты; 2 – енганепэйская свита (R_4-V_m): метаандезиты, андезитобазальты и их туфы, алевропсамитовые сланцы, туфопесчаники, туфоалевролиты; 3 – бедамельская свита (R_2): эффузивы среднего состава; 4 – манюкяхская толща (R_{man}): метаалевропесчаники, углеродисто-кремнисто-глинистые сланцы; 5 – габбро-долериты леквожского комплекса; 6 – риолиты, граниты пайтудинского комплекса; 7 – диориты; 8 – пикриты сывьягинского комплекса; 9 – габбро-долериты малоусинского комплекса; 10 – дизъюнк-



тивные нарушения; 11 – зоны пиритизации; 12 – зона межформационного контакта: позднемембрийские терригенные предположительно золотоносные отложения; 13 – диаграмма состава золота: содержание Au (светлый сектор) и Ag (серый сектор), мас. %, сумма приведена к 100%; 14 – золото с Hg (черный центр); 15 – умеренно высокопробное, высокопробное и весьма высокопробное (а), низкопробное (б) золото; 16 – золотоносные участки: 1 – Изъявожский, 2 – Шервожский, 3 – Широкий.

ется как позднерифейско-вендский. Бедамельская свита представлена в основном эффузивами среднего состава, енганепэйская – кислыми эффузивами и сменяющими их выше по разрезу алевролитами, песчаниками, гравелитами. По периферии района докембрий перекрывается породами манитаньрдской свиты, относящейся к позднему кембрию – раннему ордовика. Это красноцветные песчаники, алевролиты, конгломераты. Из интрузивных образований в районе известны небольшие тела габбро-долеритов, перидотитов, риолитов. Широко

распространены четвертичные, прежде всего флювиогляциальные, отложения. На склонах коренные породы перекрыты делювием и коллювием (глыбами, щебнем). Вдоль водотоков прослеживаются аллювиальные песчано-гравийные и валунно-галечниковые отложения.

Согласно результатам наших исследований золото присутствует в аллювии всех водотоков, что подтверждает известные данные. Можно выделить три основных золотоносных участка: Изъявожский, Шервожский и Широкий. Содержание золота при объеме проб 0.02–1.00 м³ колеблется от следов до 450 мг/м³ (ранее на Изъявожском участке отмечались более высокие содержания золота – до 5250 мг/м³). В шлихах в ассоциации с золотом нами установлены магнетит, ильменит, гематит, эпидот, гранаты, ставролит, хромшпинелиды, циркон, рутил, лейкоксен, брукит, анатаз, киноварь, апатит, кианит, турмалин, силлиманит, монацит, ксенотим, бадделейт, сенаит, перовскит, пирит и некоторые другие минералы.

Морфология золота. По данным granulometрии золото относится преимущественно к весьма мелкому и мелкому (табл. 1). Величина золотинок обычно не превышает 0.5–1.0 мм. В аллювии руч. Левый Изъявож и Камашор отмечается крупное золото – до 4.5 мм (рис. 2). Преобладают чешуйчатые и пластинчатые золотины, реже встречаются комковатые частицы (табл. 2). На Шервожском участке на некоторых золотилах наблюдаются ровные участки, похожие на гранные формы. Золото всех водотоков характеризуется достаточно высокой степенью окатанности (табл. 3). Есть слабоокатанное и неокатанное золото. Наиболее часто неокатанные золотины отмечаются на Шервожском участке (до 7 %). В основном это частицы, относящиеся к тонкому классу крупности.

Цвет золота преимущественно желтый, светло-желтый, иногда зеленовато-желтый. На многих золотилах имеются радужные, буроватые, красноватые пленки, представленные, вероятно, гидроксидами железа. Часто присутствует серый налет. Из минеральных включений изредка отмечаются кварц, хлорит, альбит, ортоклаз, мусковит, ильменит, магнетит, гранат, серпентин, пирротин. К сожалению, некоторые из этих включений из-за небольших размеров не поддаются точной диагностике.

Таблица 1

Гранулометрический состав россыпного золота района Енганепэ, %

Участок	Число золотинок	Фракция, мм				
		Тонкое, 0.05–0.1	Весьма мелкое, 0.1–0.25	Мелкое, 0.25–1.0	Среднее, 1–2	Крупное, 2–4
Изъявожский	252	4	37	55	3	1
Шервожский	148	3	39	55	1	1
Широкий	300	13	40	46	1	0

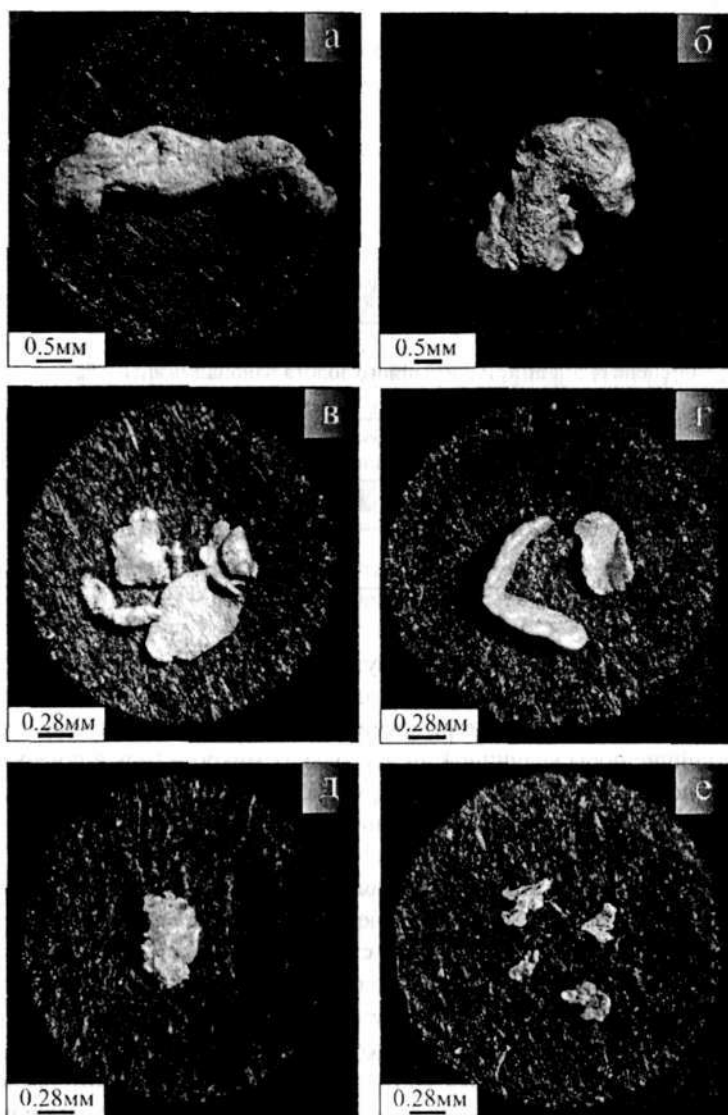


Рис. 2. Морфологические особенности золота: а, б – наиболее крупные золотины (руч. Изъявож и Шервож); в, г – хорошо окатанные золотины с шагреновой поверхностью и иногда с загнутыми краями (руч. Правый Изъявож, Манюкуяха); д, е – слабоокатанное золото (руч. Тальбейяхакоче и Правый Шервож).

Таблица 2

Соотношение морфологических типов россыпного золота района Енганепэ, %

Участок	Число золотин	Идиоморфные выделения	Ксеноморфные выделения		
		Кристаллы	Комковидные	Стержневидные	Пластинчатые, чешуйчатые
Изявовожский	215	0	19	5	76
Шервожский	132	2	25	2	72
Широкий	286	0	30	1	69

Таблица 3

Степень окатанности россыпного золота района Енганепэ, %

Участок	Число золотин	Неокатанное	Слабоокатанное	Среднеокатанное	Хорошо окатанное	Совершенно окатанное
Изявовожский	252	4	16	18	45	17
Шервожский	148	4	15	16	41	24
Широкий	300	7	16	21	31	25

На рис. 3 показаны особенности внутреннего строения частиц золота, наблюдающиеся в полированных срезах под электронным микроскопом. Хорошо видны различные минеральные включения, весьма характерны многочисленные мельчайшие поры величиной до нескольких микрометров в поперечнике. Поры обычно имеют изометричную форму, неровные края и часто выполнены кварцем. У многих золотин обнаруживаются узкие более светлые каемки шириной до 10–15 мкм.

Химический состав золота. Нами получено около 120 микрозондовых определений состава золота (табл. 4). Основными элементами-примесями в нем являются серебро и ртуть, в единичных случаях установлены медь и палладий.

Частота встречаемости серебра в золоте составляет 84 %, в том числе по Изъявовожскому участку 84, Шервожскому 82, Широкому 85 %. В золоте Изъявовожского участка содержание Ag варьирует от 0 до 29,1, но обычно не превышает 15 мас. % (рис. 4). Наиболее часто отмечаются значения в интервале 5–10 мас. %. Самое высокое содержание Ag установлено в золоте верховьев руч. Левый и Правый Изъявож, а также в золоте среднего течения руч. Правый Изъявож в 150–200 м ниже от места впадения в него правого притока. Здесь были отобраны пробы со щеток, ориентированных поперек течения ручья. Золото Шервожского участка похоже на золото Изъявовожского участка. Содержание Ag варьирует от 0 до 28,1 мас. %. Чаще всего встречается золото с концентрацией Ag 5–10 мас. %. Золото, в котором содержание Ag достигает максимальных зна-

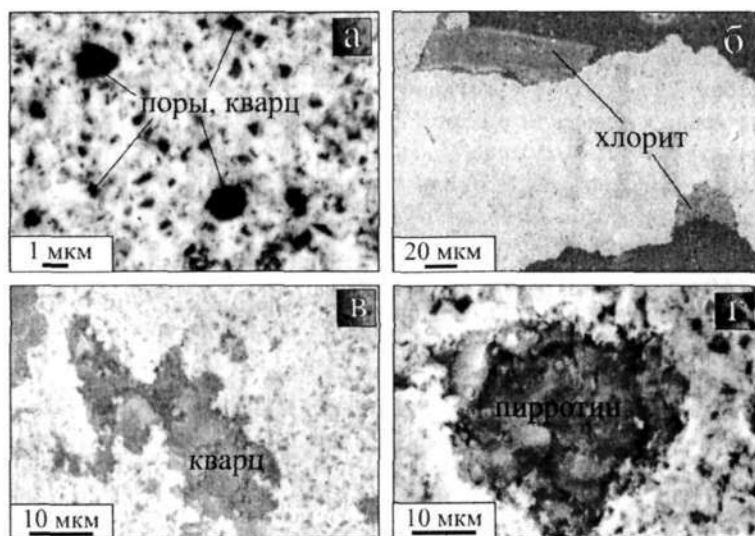


Рис. 3. Внутреннее строение частиц золота: а – микропоры и микровключения кварца (темные участки); б, в, г – включения хлорита, кварца, пирротина. JSM-6400 (Jеol).

Таблица 4
Состав золота из аллювиальных отложений района Енганепэ

Участок	Количество анализов	Состав золота, мас. %					Пробность, %
		Au	Ag	Hg	Cu	Pd	
Изявовжский	38	89	8	0.3	—	—	913
		55-100	0-29	0-1.8			642-1000
Шервожский	22	88	8	0	(0.8)	(1.3)	919
		56-100	0-28	0-2.5			781-1000
Широкий	40	86	10	1	—	—	893
		59-100	0-36	0-8			612-1000
Всего	100	87.3	9	0.3	—	(1.3)	906
		55-100	0-36	0-8			612-1000

Примечания: Над чертой – среднее; под чертой – пределы значений. В скобках даны значения на пределе чувствительности метода. Анализы выполнены В.Н. Филипповым в ИГ Коми НЦ УрО РАН на растровом электронном микроскопе JSM-6400 с энергетическим рентгеновским спектрометром фирмы Link.

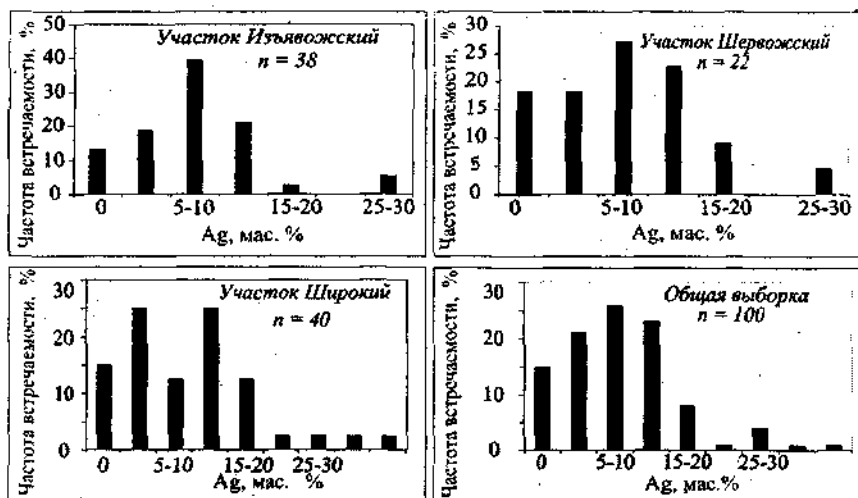


Рис. 4. Распределения содержаний Ag в золоте района Енганетс.

чений отмечается, в аллювии руч. Левый Шервож. Здесь были найдены довольно хорошо окатанная чешуйка, а также зерно сложной дендритовидной формы. В золоте участка Широкого содержание Ag колеблется от 0 до 36.3 мас. %. Намечается две моды – в интервалах 0–5 и 10–15 мас. %. Золото с высоким содержанием Ag (более 20 мас. %) встречается в аллювии всех ручьев участка: Манюкуя, Тальбейяхакоче, Хабыктайюган. В целом по району содержание Ag в золоте обычно не превышает 15 мас. %, но иногда встречаются золотины с более высоким содержанием Ag – до 36.3 мас. %. Распределение значений имеет двухмодальный характер. Наиболее часто отмечаются содержания 5–10 мас. %. Вместе с этим проявляется относительно более слабый частотный максимум 25–30 мас. %. Заметим, что золото с высоким содержанием Ag встречается в аллювии всех основных водотоков района: Изъявож, Шервож, Тальбейяхакоче и др. При этом отчетливой связи между содержанием Ag в золоте и его цветом, величиной зерен, окатанностью нами не обнаружено. Тем не менее средне окатанные и плохо окатанные золотины часто отличаются высоким содержанием серебра.

Частота встречаемости ртути в золоте значительно ниже, чем серебра, в среднем 23%; на Изъявозжском участке – 21, Шервожском – 27, Широком – 23%. Ртуть всегда сопутствует серебру. Содержание Hg в золоте Изъявозжского участка колеблется от 0 до 1.8 мас. %. Она отмечается в золоте из аллювия руч. Левый и Правый Изъявож как в их верховьях, так и в среднем течении. В золоте Шервожского участка содержание Hg составляет 0–2.5 мас. %. Наиболее высокие содержания Hg характерны для золота с повышенным содержанием

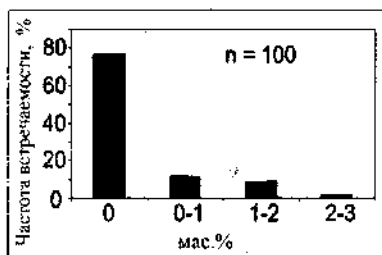


Рис. 5. Распределение Hg в золоте района Енганепэ.

серебра. В золоте участка Широкого содержание Hg примерно такое же, как на других участках, и достигает 2.2 мас. %. Золото с ртутью встречается здесь в аллювии руч. Манокуяха, Тальбейяхакоче, Хабьктайюган. В некоторых золотилах с довольно высоким содержанием серебра ртуть отсутствует. Рассматривая район в целом, можно отметить, что содержание Hg в золоте обычно не превышает 2 мас. %, максимальное ее содержание составляет 2.5 мас. % (рис. 5).

На рис. 6 показано соотношение концентраций Ag и Hg в золоте отдельных участков и всего района. Как мы уже отмечали выше, эти элементы взаимосвязаны. Самые высокие содержания Hg характерны для золота с высоким содержанием Ag. Вместе с тем в некоторых случаях, особенно на участке Широком, в золоте с повышенным содержанием Ag ртуть отсутствует.

Пробность золота определяется в основном содержанием Ag и колеблется от 612 до 1000 ‰. Преобладает весьма высокопробное золото (рис. 7). На Изъявожском участке наиболее часто отмечается высокопробное золото (900–950 ‰). Средние значения пробности золота различных участков близки. Самое низко-

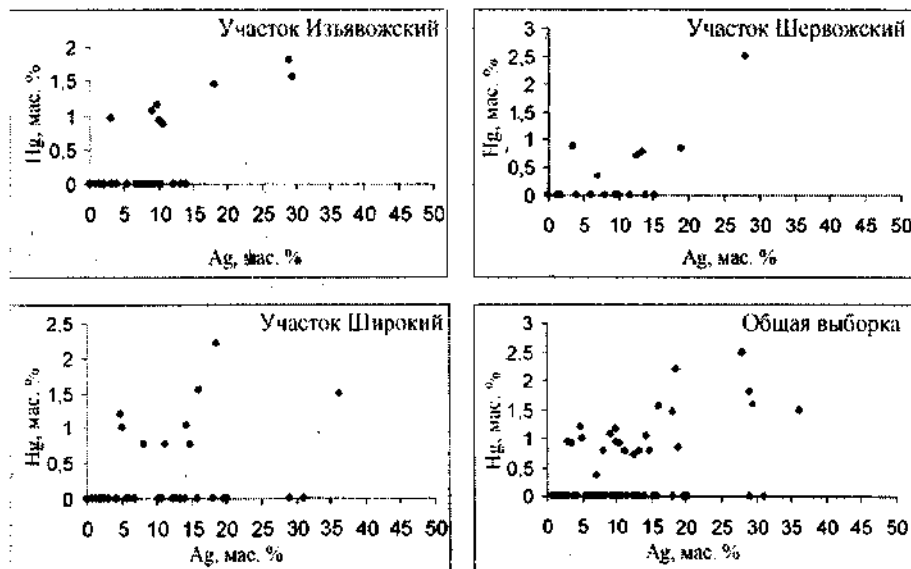


Рис. 6. Соотношения содержаний Ag и Hg в золоте района Енганепэ.

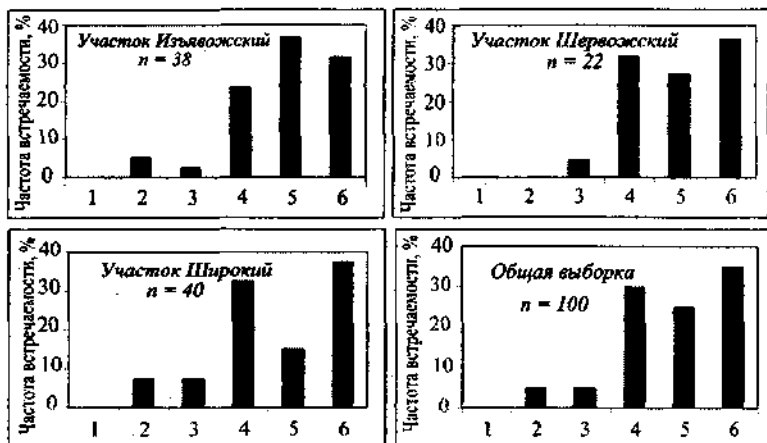


Рис. 7. Гистограммы распределения золота по классам пробности (%): 1 – весьма низкопробное (менее 600), 2 – низкопробное (600–699), 3 – относительно низкопробное (700–799), 4 – умеренно высокопробное (800–899), 5 – высокопробное (900–950), 6 – весьма высокопробное (951–1000).

пробное золото (менее 700 ‰) в единичных случаях встречается на Изъявожском (руч. Правый Изъявож) и Широком (руч. Манюкуяха, Тальбейяхакоче) участках. Частицы такого золота существенно не отличаются от других. Обычно они имеют чешуйчатую или пластинчатую форму, хорошо окатаны.

Медь в количестве 0.8 мас. % обнаружена лишь в одной золотине с верховья руч. Камашор на участке Шервожском. Это довольно хорошо окатанная золотина чешуйчатой формы. Содержание Ag в ней составляет 13.3 мас. %, ртуть отсутствует. Палладий установлен также в одной из золотин, найденной на этом же участке в верховье левого притока руч. Правый Шервож. Данная золотина отличается зеленоватым цветом, сложной дендритовидной формой, слабой окатанностью, высоким содержанием серебра (28.1 мас. %) и ртути (2.5 мас. %).

При изучении и сопоставлении состава центральных и краевых частей (кайм) золотин почти всегда обнаруживается, что последние обладают более высокой пробностью. Ширина кайм, как мы уже отмечали, достигает нескольких микрометров. Иногда они визуально не наблюдаются. При переходе от центра к краям происходит резкое понижение содержания Ag и других элементов-примесей (рис. 8). Иногда содержание Ag понижается в 10–30 раз, например от 36.3 до 3.6 или от 29.5 до 0.9 мас. %. В некоторых случаях Ag исчезает. Полностью выносятся Hg, Cu, Pd, в краевых частях зерен эти элементы отсутствуют. В подавляющем большинстве случаев пробность кайм близка к 1000 ‰ (рис. 9). Соотношение пробности кайм и центральных частей золотин изменяется от 1 (при равной пробности) до 1.6 (при возрастании пробности от 612 до 964 ‰).

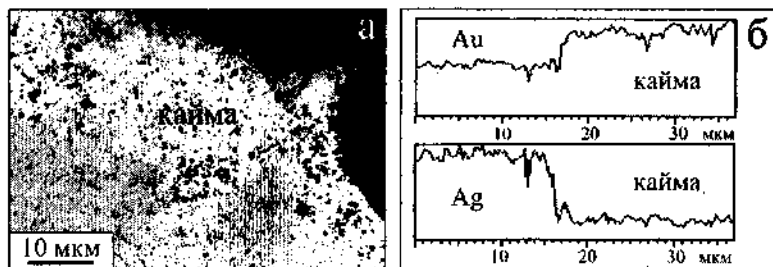


Рис. 8. Фрагмент частицы золота с высокопробной каймой (а), изменение содержания Au и Ag в направлении от центра к периферии (б).

На рис. 7 показано изменение состава и пробности золота на площади района Енганепэ. Хорошо видно, что в пределах каждого из водотоков и участков золото неоднородно. Большой интерес представляет выявление пространственных закономерностей, имеющих отношение к возможным коренным источникам. В качестве потенциально золотоносных мы выделяем терригенные отложения позднего кембрия – раннего ордовика (кварцевые конгломераты, гравелиты), в которых по аналогии с Кожымским районом Приполярного Урала может находиться рассеянное золото [1, 3 и др.]. Аллювиальное золото в верховьях руч. Изъявож, Камашор, Шервож и других водотоков вблизи зоны межформационного контакта не отличается от золота нижерасположенных точек опробования. Пробность золота колеблется, но направленного ее изменения вниз по течению водотоков не происходит. При явном преобладании высокопробного золота заслуживают внимания находки низкопробных золотин (менее 800 ‰) в аллювии руч. Правый Изъявож, Правый Шервож, Тальбейяхакоче, Хабыктаюган. Столь существенное различие пробности, вероятно, обусловлено поступлением золота из коренных источников разных генетических типов. Хорошая окатанность частиц золота, высокопробные каймы свидетельствуют об их длительном пребывании в экзогенных условиях и дальнем сносе. Очень важно отметить присутствие редко встречающихся золотин средней и слабой окатаннос-

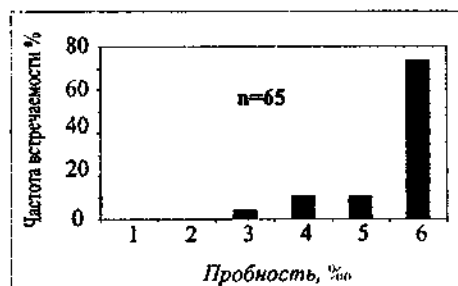


Рис. 9. Гистограмма распределения краевых частей (кайм) золота по классам пробности: 1 – весьма низкопробное (менее 600), 2 – низкопробное (600–699), 3 – относительно низкопробное (700–799), 4 – умеренно высокопробное (800–899), 5 – высокопробное (900–950), 6 – весьма высокопробное (951–1000).

ти, отличающихся от других зеленоватым цветом (руч. Шервож, Манюкуяха, Тальбейяхакоче, Хабыктайюган). Эти признаки, даже при различии пробности (775–954 ‰), указывают на существование близко расположенных коренных источников. К таковым, возможно, относятся зоны пиритизации, прослеживающиеся в рифейских породах.

Изявовжский участок, находящийся в южной части района, отличается от Шервожского и Широкого присутствием тел субвулканических риолитов. С этим согласуется наиболее высокое содержание золота в аллювиальных и аллювиально-делювиальных отложениях, особенно в долине руч. Левый Изъявовж. Однако золото Изъявовжского участка похоже на золото других участков, что ставит под сомнение его генетическую или парагенетическую связь с риолитами, хотя внедрение последних могло инициировать процессы перераспределения золота во вмещающих породах.

Особое значение имеет присутствие ртути в золоте. Заметим, что согласно данным, полученным нами и другими авторами, Hg отмечается в золоте далеко не всех проявлений севера Урала, но для золота Енганепэйского района она характерна. Кроме того, ртуть присутствует в аллювиальном золоте Манитаньрдского района, хотя в золоте находящегося там же месторождения Нияюского она не обнаруживается. Следовательно, последнее вряд ли можно рассматривать в качестве прямого аналога возможных коренных проявлений района Енганепэ. Коренные проявления с ртутьсодержащим золотом известны в Лемвинском районе. Они связаны с зонами прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации, наложенными на породы основного состава, прорванными многочисленными дайками габброидов. Согласно существующим представлениям, Hg имеет мантийную природу и привносилась ювенильными флюидами, поступавшими по глубинным разломам [2, 4, 6]. Можно предположить, что ртутьсодержащее золото каким-то образом связано с проявившимися в Енганепэйском районе процессами пикритового магматизма и гидротермально-метасоматическими процессами с участием ртути и отложением киновари.

Таким образом, аллювиальное золото района Енганепэ характеризуется как преимущественно мелкое, хорошо окатанное, высокопробное и весьма высокопробное. Основными элементами-примесями в нем являются серебро и ртуть, между содержаниями которых существует прямая корреляционная связь. Большинство золотин имеет пористое строение, при этом их краевые части более плотные и относительно высокопробные. В аллювии ряда ручьев встречаются слабоокатанные золотины зеленоватого цвета с относительно низкой пробностью. Согласно результатам наших исследований, несмотря на определенные вариации окатанности, состава и пробности, золото основных участков – Изъявовжского, Шервожского и Широкого – существенно не различается. Ртутьсодержащее золото присутствует в аллювии не только северных, как отмечалось ранее, но и южных (руч. Изъявовж и др.) водотоков района.

Правомерно предположить, что накопление золота в аллювиальных отложениях происходило за счет разрушения различных коренных источников, в том числе зон прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации, хотя при опробовании таких зон пока не удалось выявить участки повышенной золотоносности. Ртуть и киноварь могут рассматриваться в качестве поисковых признаков на золото. В связи с этим целесообразна постановка ртутьметрической съемки с выявлением ртутных аномалий и их заверкой. Важное значение, как это уже отмечалось многими авторами, имеет систематическое изучение вероятных промежуточных коллекторов золота, в частности терригенных отложений позднего кембрия – нижнего ордовика, в которые оно могло поступать со смежных территорий, а также моренных отложений.

Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефанова Л. И. Алыкесвожская толща на севере Урала. Стратиграфия, литология, металлоносность: Автореф. дис... канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар, 2001. 19 с.
2. Мурзин В. В., Покровский П. В., Молошаг В. П. Ртуть в самородном золоте Урала и ее типоморфное значение // Геология рудных месторождений, 1981. Т. XXIII. № 4. С. 86–91.
3. Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 28–38.
4. Сазонов В. Н., Огородников В. Н., Коротеев В. А., Поленов Ю. А. Месторождения золота Урала. Екатеринбург, 2001. 622 с.
5. Силаев В. И., Майорова Т. П. Типохимизм самородного золота Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1986. 14 с. (Научные доклады / Коми фил. АН СССР; Вып. 159).
6. Силаев В. И. Кременная золотоносность Полярноуральского региона // Руды и металлы, 1998. № 5. С. 5–17.

ЗОЛОТО АЛЬКЕСВОЖСКОГО УЧАСТКА НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

С. К. Кузнецов, Л. И. Ефанова, Г. В. Чупров

Алькесвожский участок является одним из наиболее перспективных и интересных в минералогическом отношении. Здесь развита золоторудная минерализация с платиноидами и редкими землями. Участок расположен в юго-западной части хребта Малдынырд, охватывает площадь от верховья руч. Алькесвож до кара Грубепендиты и протягивается далее на юго-запад на расстояние около 5 км. В пределах участка выявлены коренные проявления золота: Чудное, Нестеровское, Самшитовое и другие. Золото присутствует также в аллювиальных и аллювиально-делювиальных отложениях. В нижнем течении руч. Алькесвож находится довольно богатая золотоносная россыпь. Геологическое строение различных проявлений, золото, вмещающие породы, особенности рудогенеза описаны в ряде опубликованных работ [2, 7, 8] и отчетах (А. В. Малюгин, 1985 г.; В. С. Озеров и др., 1997 г.). Нами проведены более широкие исследования и получены новые данные о золоте ряда проявлений: Балбанты, Самшитового, Альбовского.

Алькесвожский участок приурочен к осевой зоне Малдинской антиклинали, ориентированной в северо-восточном направлении (рис. 1). Значительная его часть сложена вулканитами основного и кислого составов, относящимися к саблегорской свите позднего рифея – венда. Они перекрываются позднекембрийско-раннеордовикскими терригенными отложениями алькесвожской толщи и обеизской свиты. Это преимущественно кварцевые конгломераты, гравелиты, песчаники. Выше по разрезу залегают серицит-кварцевые сланцы и алевролиты саядской свиты раннего-среднего ордовика. Вулканыты саблегорской свиты прорываются субвулканическими риолитами вендского возраста. В поле развития метабазитов этой свиты по развалам прослеживаются дайкообразные тела сильно измененных габбро. В зоне межформационного контакта отмечаются линзы и прослои пиррофиллитовых, хлоритондных сланцев, диаспоритов, рассматривающихся рядом геологов как метаморфизованные коры выветривания кембрийского возраста [7].

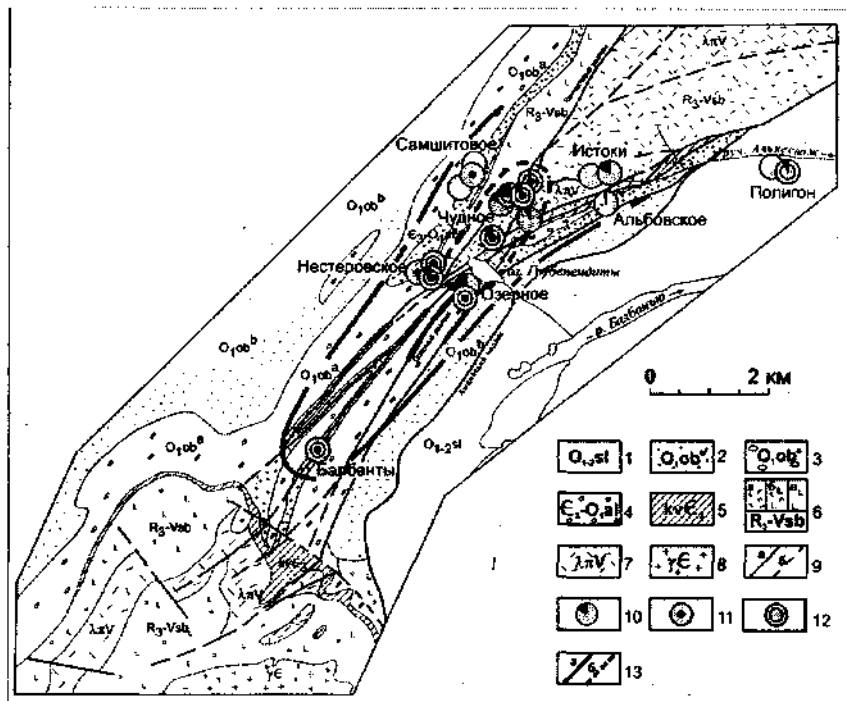


Рис. 1. Схема геологического строения и состав золота Алькесовожского участка.

1 – раннесреднеордовикские отложения саледской свиты: песчаники, алевролиты, алевросланцы; 2 – раннеордовикские отложения средней подсвиты обенизской свиты: кварцевые сероцветные и вишневые песчаники; 3 – раннеордовикские отложения нижней подсвиты обенизской свиты: кварцевые конгломераты от мелкогалечных до мелковалунных; 4 – позднекембрийско-раннеордовикские отложения алькесовожской толщи: вишнево-серые массивные и тонкослоистые песчаники от мелко- до крупнозернистых с прослойками темно-серых апоалевроглинистых сланцев ("полосатиков"), гравелиты, конгломераты; 5 – позднекембрийские метаморфизованные коры выветривания – пиррофиллитовые, диаспор-пиррофиллитовые, гематит-серицитовые с порфиробластами хлоритоида сланцы, апориолитовые сланцы с диаспоритами; 6 – позднерифейско-венские метаморфизованные вулканогенные породы саблгорской свиты: туфы и лавобрекчии риолитового состава (а), туфы основного состава (б), базальты (в); 7 – венские риолитовые порфиры: порфиоровые, флюидалные; 8 – граниты; 9 – разломы установленные (а) и предполагаемые (б). Состав золота: 10 – содержание Au (серое поле) и Ag – черный сектор (сумма приведена к 100 %); 11 – присутствие Cu; 12 – присутствие Pd; 13 – поля развития высокопробного и весьма высокопробного золота (а), относительно низкопробного и умеренно высокопробного золота (б). Золото участков Истоки и Полюгон получено из аллювиально-делювиальных отложений.

Через участок проходят крупные дизъюнктивные нарушения, пересекающие как доордовикские, так и ордовикские породы. Прежде всего это Малдинский разлом и сопряженные с ним разломы северо-восточного простирания: Контактный, Озерный, Зеленый и др. В пределах участка, особенно в зонах упомянутых нарушений, все породы сильно рассланцованы, местами брекчированы. Относительно массивными являются лишь кварцевые конгломераты, гравелиты и кварцитопесчаники обейской свиты.

Вдоль зон рассланцевания породы метасоматически изменены, в частности риолиты осветлены и серицитизированы, базиты хлоритизированы, эпидотизированы. Осветление и серицитизация характерны также для кварцевых гравелитов, песчаников и других пород ордовикского возраста. Имеется большое количество кварцевых жил, залегающих в основном согласно сланцеватости вмещающих пород. Особенно много таких жил в рассланцованных гравелитах, песчаниках, алевролитах алькесвожской толщи. Форма жил линзовидная, линзовидно-плитовидная. Мощность обычно не превышает 0,3–0,5 м, но иногда достигает 3 м и более. На некоторые жилы наложены хрусталенозные гнезда.

Минеральный состав жил сильно зависит от состава вмещающих пород. Основными жильными минералами кроме кварца являются серицит, хлорит, гематит, эпидот, кальцит, альбит. Отмечаются пирофиллит, хлоритоид, ортит, монацит, сфен, турмалин, рутил, лазулит, бирюза и др. В риолитах и реже в базитах наблюдаются многочисленные ориентированные в разных направлениях сдвоенные жилы (полосы) мощностью до 2–3 см, насыщенные тонкочешуйчатым гематитом. В риолитах и гравелитах на некоторых участках развиты тонкие (до 1–1,5 см) фукситовые прожилки. Иногда встречаются линзы крупночешуйчатого гематита, пирофиллита, крупнокристаллического хлоритоида.

Сульфидная минерализация развита слабо. В кварцевых жилах и метасоматитах в виде единичных зерен присутствуют пирит, халькопирит, галенит, борнит. В верховье руч. Алькесвож в сильно рассланцованных и измененных риолитах отмечается вкрапленность крупнокристаллического пирита (зоны пиритизации). В ассоциации с ним в одном случае нами обнаружены мельчайшие зерна акантита. В северо-восточной части кара Грубепендиты в зоне контакта базитов с риолитами имеются кварцевые жилы с пиритом, халькопиритом, молибденитом, пирротинном. В базитах здесь в большом количестве развиты новообразованные сфен, магнетит.

Проявления золота на Алькесвожском участке находятся в породах различного состава и возраста. Проявление Чудное (участки Славный, Людный, Лидер и др.) локализовано в риолитах. Золото сосредоточено в основном в фукситовых прожилках. Содержание его в штучных пробах достигает сотен граммов на тонну. Вместе с фукситом в прожилках обычно присутствует ортит. Кроме того, золото отмечается вне связи с фукситом в серицитизированных трещинах рассланцевания риолитов (участок Людный), в черных серицит-гема-

титовых (апобазитовых) сланцах, залегающих в риолитах в зоне Малдинского разлома (участок Серый). Можно также заметить, что в осветленных и серицитизированных риолитах содержание золота в некоторых случаях немного выше, чем в темно-серых слабоизмененных породах.

В зоне разлома Озерного золото известно в апоориолитовых пиррофиллитовых сланцах. Недавно оно было обнаружено в находящихся здесь же гематит-диаспор-пиррофиллитовых конкрециевидных желваках [3].

Интересно, что кварц-сульфидные жилы и зоны пиритизации характеризуются весьма слабой золотоносностью. Вместе с этим в участках скопления сульфидов в кварцевых жилах северо-восточной части кара Грубепендиты отмечаются повышенные содержания серебра (А. В. Вознесенский и др., 1982 г.).

В терригенных отложениях золото тяготеет к кварцевым гравелитам и песчаникам алькесвожской толщи позднего кембрия – раннего ордовика, залегающей в основании палеозойского разреза. К наиболее крупным относится проявление Нестеровское [2 и др.]. Распределение золота в породах крайне неравномерное. Его повышенные содержания характерны для участков фукситизации и осветления гравелитов, контролируемых трещинами, шарнирами мелких складочек, слоистостью, сланцеватостью. Иногда золото отмечается в относительно слабо измененных гравелитах. Это позволяет предполагать, что наряду с новообразованным золотом в гравелитах присутствует кластогенное. Кроме Нестеровского в алькесвожской толще известны проявления Самшитовое и Альбовское. В последнее время площадь с находками золота значительно расширилась. Оно обнаружено в гравелитах к юго-западу от проявления Нестеровского и на плато в гравелитах проявления Самшитового (А. Ф. Карчевский, 2001 г.).

В ассоциации с золотом отмечаются серицит, фуксит, ортит, гематит, сфен, монацит, ксенотим, лейкоксен, иногда в виде единичных мелких зерен встречаются пирит, галенит, а также самородные медь, серебро, цинк и др. Известны находки цинкохромита в фуксите [6, 10]. С. А. Онищенко в гравелитах проявления Нестеровского обнаружен теллурид золота – калаверит, И. Х. Шумиловым описано олово в рыхлых отложениях в зоне контакта риолитов и базитов. Важнейшей особенностью Алькесвожского участка является наличие минералов платиновых металлов [8, 9 и др.]. Это мертиит, атенент, стибнопалладинит, сперрилит, стиллуотерит, самородные палладий и платина (?). Платиноиды отмечаются в золотоносных фукситовых и серицитовых прожилках в риолитах на проявлении Чудном, в гравелитах на проявлении Нестеровском, в апоориолитовых пиррофиллитовых сланцах на проявлении Озерном. Согласно полученным нами данным нейтронно-активационного анализа, содержание палладия в штучных пробах риолитов с золотоносными фукситовыми прожилками достигает 9.0 г/т, платины – 3.0, родия – 0.1 г/т [5]. Осмий, ирридий и рутений фиксируются в значительно меньшем количестве. Фукситовые прожилки

в риолитах сильно обогащены редкоземельными элементами преимущественно за счет ортита. Их максимальное суммарное содержание в фукситовой массе составляет 1700 г/т. Преобладают легкие лантаноиды.

Золото в пределах участка очень неоднородно по морфологическим характеристикам и составу. Форма золотинок чешуйчатая, изометричная, сложная. В основном золото мелкое и тонкое. Изредка встречаются золотины до 5 – 7 мм по удлинению. В делювии на Нестеровском плато и в россыпи руч. Алькесвож найдены два самородка плоской формы величиной до 2 см. Цвет золота из риолитов проявления Чудного светло-желтый, зеленовато-желтый. На проявлении Озерном золото темное (серое), зеленовато-желтое. Золото из гравелитов алькесвожской толщи проявлений Нестеровского, Самшитового, Балбанты, Альбовского ярко-желтое с красноватым оттенком.

В таблице приведены полученные нами данные микрозондового анализа золота различных проявлений. Основными элементами-примесями являются серебро, медь и палладий. Частота встречаемости Ag и Cu составляет около 60 %, Pd отмечается реже, при этом распределение содержаний различных элементов имеет сложный полимодальный характер (рис. 2, 3).

Серебро чаще всего устанавливается в золоте проявлений Чудного и Озерного. Его содержание достигает 28 мас. % [1]. В золоте участка Людного на проявлении Чудном отмечены еще более высокие содержания Ag – до 45 мас. %. На проявлениях Нестеровском и Альбовском Ag в золоте устанавливается лишь в единичных случаях и не превышает 2 мас. %. Тем не менее на проявлении Нестеровском в одной из точек в фукситовых прожилках в гравелитах отмечается золото с довольно высоким содержанием Ag – до 12 мас. %, что сопоставимо с содержанием серебра в золоте проявления Чудного. В золоте проявления Балбанты и Самшитового серебро нами не обнаружено.

Медь почти всегда присутствует в золоте проявлений Нестеровского и Балбанты. Ее содержание достигает 3.2 мас. %. Она отмечается также в золоте проявления Самшитового – до 6.5 мас. %.

Что касается проявления Чудного, то золото с Cu (до 4.7 мас. %) развито здесь на участках Славном и Лидер, а на участке Людном Cu в золоте обычно не устанавливается. Кроме того, медь не обнаружена нами в золоте участка Серого на проявлении Чудном и в золоте проявления Озерного. Обращает на себя внимание определенный антагонизм Cu и Ag, выражающийся в том, что в золоте с высоким содержанием Ag медь отсутствует.

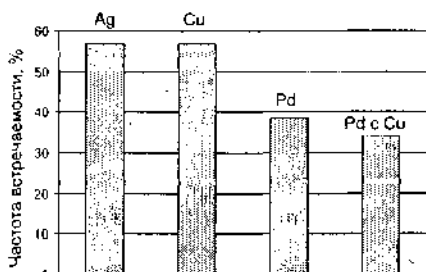


Рис. 2. Частота встречаемости Ag, Cu и Pd в золоте Алькесвожского участка.

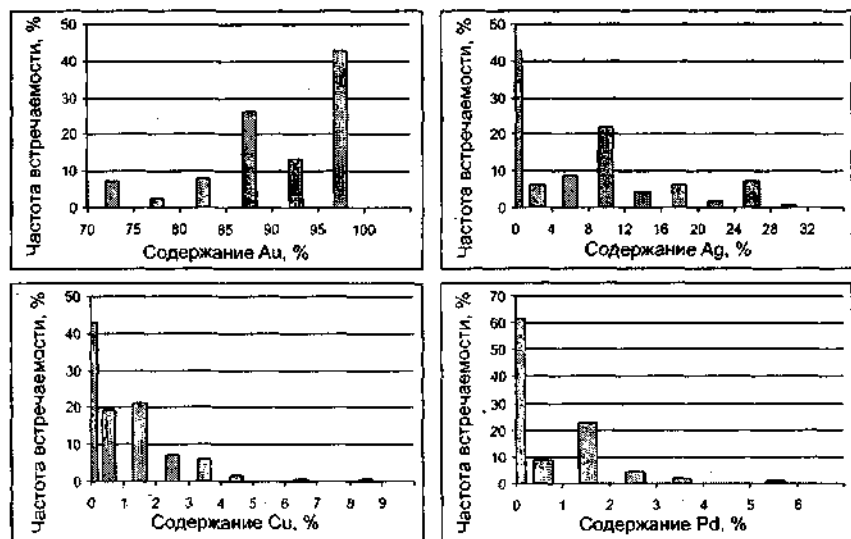


Рис. 3. Гистограммы распределения содержаний Au, Ag, Cu и Pd в золоте Алькесвожского участка (по 114 пробам).

Палладий очень часто встречается в золоте проявлений Чудного (участки Славный, Лидер), Нестеровского, Балбанты. Содержание его достигает 5 мас. %, но в большинстве случаев не превышает 2 мас. %. Важно отметить, что Pd фиксируется преимущественно в золоте с примесью Cu (рис. 2), то есть Pd сопутствует Cu. В золоте участков Людного, Серого, проявлений Озерного, Самшитового палладий выявляется далеко не всегда, либо вовсе отсутствует.

Ртуть в золоте обнаружена нами только в пробе 1611с проявления Чудного (восточная стенка кара Грубепендиты). Однако по данным других авторов она отмечается довольно часто. В золоте участка Славного ее содержание достигает 1.3 мас. %. Наиболее высокие содержания Hg установлены в золоте проявления Озерного – до 13 мас. % (Б. А. Богатырев, 1996 г.).

Пробность золота изменяется от 712 до 1000 ‰ (рис. 4). Самым низкопробным из-за высокого содержания Ag является золото участка Людного и проявления Озерного. Для проявлений Самшитового, Нестеровского, Балбанты характерно весьма высокопробное золото (950–1000 ‰).

Рассматривая золото Алькесвожского участка в целом, можно отметить следующие закономерности (рис. 1). В риолитах проявления Чудного, включая участки Славный, Людный, Лидер и восточную часть кара Грубепендиты, развито низкопробное, относительно низкопробное и умеренно высокопробное золото – до 899 ‰. Основной примесью является Ag, присутствуют Cu и Pd. При этом

Состав золота Алькесвожского участка, мас. %

Номер пробы	Число анализов (золотин)	Характеристика золота	Au	Ag	Cu	Pd	Hg	Пробность, ‰	Сростки
Проявление Чудное, участок Славный (риолиты)									
5384	10	Светло-желтое часто пористое	81.3-88.4 (84.9)	6.4-10.5 (8.4)	1.3-4.5 (2.7)	0-1.6 (1.0)	-	867-886 (876)	Мертнит, атенит, стибнопалладинит
	1	Медистые пластинки в золоте	86.0	3.0	8.2	0.9	-	877	
	3	Мелкие зерна и каймы вокруг более крупных золотинок	95.0-99.3 (96.9)	0-1.7 (0.9)	0.5-1.1 (0.8)	0-1.4 (0.9)	-	971-995 (975)	
Участок Любный (риолиты)									
1501 (301857)	5	Зеленовато-желтое часто пористое	67.1-75.6 (70.9)	24.6-27.0 (25.6)	-	0-1.0	-	720-74 (734)	То же
1502	7	Зеленовато-желтое (более светлое, чем в пробе 1501)	73.8-85.1 (79.3)	14.6-21.6 (17.8)	-	-	-	773-847 (817)	
Участок Лидер (риолиты)									
БК-135012	11	Светло-желтое часто пористое	83.9-89.7 (87.0)	9.3-10.4 (9.9)	0.7-2.4 (1.3)	0-1.6 (0.9)	-	861-886 (878)	
Участок Грубеводиты (риолиты)									
1611	4	Светло-желтое часто пористое	83.3-88.9 (85.6)	10.8-12.9 (11.6)	1.4-2.5 (1.6)	0-1.2 (0.6)	0-0.7	845-863 (860)	Мертнит
Участок Серый (апобазитовые серпидин-гематитовые сланцы)									
1617-1, Г-717907	6	Желтое, внешняя часть зерен часто плотная, центральная - пористая	85.6-97.1 (91.5)	6.5-12.6 (8.0)	-	-	-	872-945 (919)	Халькопирит (с относительно низкопробным золотом)
Проявление Нестеровское, участок Нестеровский-кар (гравелиты с фукситом)									
1572 (2028)	7	Желтое с красноватым оттенком часто пористое	94.5-100 (97.8)	0-0.8	0-1.3 (0.8)	-	-	987-1000 (990)	Мертнит
1573, 1606	8	То же	93.8-100 (99.6)	-	0-1.0 (0.7)	0-1.3	-	960-1000 (992)	
Участок Нестеровский-кар (осветленные гравелиты)									
ЗП-350, 318 и др.	7	Желтое с красноватым оттенком	95.8-100 (98.3)	0-1.0	0.8-1.2 (1.1)	0-1.7	-	965-992 (979)	
Участок Нестеровский - плато (гравелиты с фукситом)									
1605	2	Желтое с красноватым оттенком	93.8-96.0 (94.9)	-	0-0.48 (0.24)	-	-	995-1000 (998)	
Проявление Балбанты (гравелиты с фукситом)									
161701, 161704	11	Желтое с красноватым оттенком часто пористое	88.0-100 (94.6)	-	0-3.2 (1.6)	0.8-5.0 (2.5)	-	938-992 (957)	
Проявление Самшиновое (гравелиты)									
160603, 160701		Желтое с красноватым оттенком	85.6-97.4 (93.9)	-	0-6.5	-	-	935-1000 (986)	
Проявление Альбовское (гравелиты)									
132078/1	1	Желтое с красноватым оттенком	99.7	1.5	-	-	-	986	
Проявление Озерное (апорилитовые пироксилитовые сланцы)									
1610	5	Темное зеленовато-желтое	71.3-78.2 (75.1)	18.1-27.8 (25.0)	-	-	-	712-815 (749)	Атенит
Руч. Алькесвож, аллювиально-делювиальные отложения									
ВР-III 402	1	Светло-желтое без следов окатанности	78.3	19.4	-	-	-	802	Мертнит, атенит
	1	То же	92.4	6.9	-	-	-	930	
	1	Желтое с красноватым оттенком хорошо окатанное	95.7	-	-	-	-	1000	
	1	То же	97.7	-	-	-	-	1000	
	1	Светло-желтое с красноватыми пещками на поверхности	88.9	5.4	1.9	0.9	-	915	

Примечания. Анализы выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на растровом электронном микроскопе JSM-6400 с энергетическим рентгеновским спектрометром фирмы Link. Оператор В. Н. Филлипов. В скобках - среднее значение.

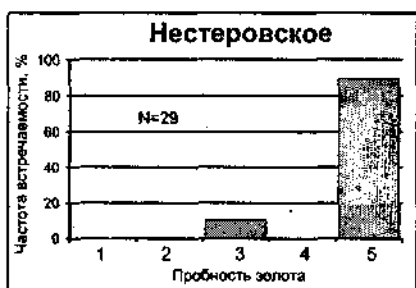
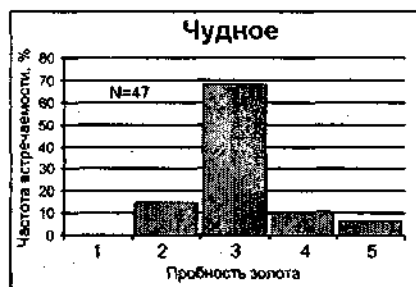
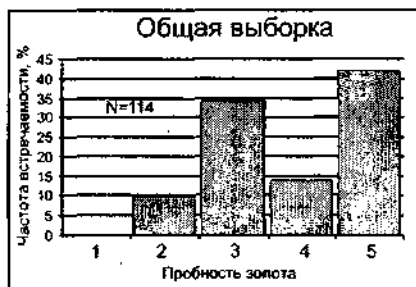


Рис. 4. Гистограммы распределения золота Алькесвожского участка по пробности: 1 – весьма низкопробное (600–699 ‰), 2 – низкопробное (700–799 ‰), 3 – умеренно высокопробное (800–899 ‰), 4 – высокопробное (900–950 ‰), 5 – весьма высокопробное (951–1000 ‰). N – количество проб.

золото участка Людного отличается наиболее низкой пробностью и высоким содержанием Ag. Медь и палладий здесь могут отсутствовать. Умеренно высокопробное золото с Ag, Cu и Pd, похожее на золото участков Славный и Лидер, обнаружено нами в одной точке на проявлении Нестеровском в каре Грубепендиты в фукситовых прожилках, секущих гравелиты алькесвожской толщи. В поле низкопробного и относительно низкопробного попадает также золото из околосильных апориолитовых пироксилитовых сланцев проявления Озерного с высоким содержанием Ag. Его отличительной особенностью является большая концентрация ртути.

Широко распространено высокопробное и весьма высокопробное золото (более 900 ‰). Такое золото характерно

для проявлений в гравелитах алькесвожской толщи (Нестеровского, Самшитового, Альбовского, Балбанты). Оно отличается отсутствием или весьма низким содержанием Ag. Основными примесями являются Cu и Pd. Палладий чаще всего отмечается в золоте проявления Балбанты. На этом проявлении встречаются золотины только с Pd. Иногда примеси в золоте этих проявлений практически отсутствуют. Следует заметить, что высокопробное золото с Cu, Pd и незначительным содержанием Ag в виде мельчайших зерен отмечается на проявлениях Чудном (участок Славный) и Озерном [3].

В аллювиально-делювиальных отложениях руч. Алькесвож (участки Истоки и Политон) присутствует и высокопробное (алькесвожское), и относительно низкопробное (чуднинское) золото. Внешне оно хорошо различается по цвету и форме. Иногда зерна низкопробного зеленовато-желтого золота покрыты тон-

чайшими красноватыми пленками. Наши данные хорошо согласуются с данными А. В. Малюгина (1985 г.), также обнаружившего здесь разное золото и отметившего существование коренных источников двух типов.

Результаты проведенных нами исследований дают представление об особенностях золота всех проявлений и позволяют выделить в пределах Аلكсеевского участка поля развития разного золота, занимающие определенное геологическое положение. Для риолитов характерно относительно низкопробное золото с примесями Ag, Cu и Pd ($Au+Ag+Cu+Pd$ или $Au+Ag$), иногда с Hg. Поле высокопробного золота наиболее обширное. Оно охватывает гравелиты алексеевской толщи на значительной площади – от проявления Балбанты на юго-западе до проявления Самшитового на северо-востоке – и может быть еще шире. Золото в качестве примесей содержит Cu и Pd ($Au+Cu+Pd$ или Au). В пределах каждого из полей золото обладает собственной, но уже не столь контрастно выраженной неоднородностью. Палладий, вероятнее всего, генетически связан с медью и часто устанавливается как в относительно низкопробном, так и в весьма высокопробном золоте в разных породах. Золото и минералы платиновых металлов встречаются не только в фукситовых прожилках, но и в участках осветления, серицитизации пород и в других эпигенетических образованиях. Интересно, что в ряде случаев на проявлении Озерном и участке Людном при срастании золота с меркитом и атенитом в нем самом палладий и ртуть отсутствуют.

Причины столь существенного различия золота в риолитах и более молодых терригенных отложениях позднего кембрия – раннего ордовика не вполне ясны. Результаты детального изучения проявления Нестеровского позволяют предполагать, что гравелиты алексеевской толщи обогащены осадочным золотом, поступавшим, по мнению ряда авторов, при разрушении в кембрийское время более древних золоторудных проявлений, в том числе Чудного [2, 7 и др.]. В экзогенных условиях произошли существенные изменения состава и возрастания пробности золота. Наложение гидротермально-метасоматических процессов обусловило его мобилизацию и переотложение с образованием богатых участков [2]. Вместе с тем пока нет убедительных подтверждений докембрийского возраста золоторудной минерализации проявления Чудного. Имеющиеся изотопно-геохронологические данные противоречивы. При Rb-Sr анализе фуксита из золоторудных прожилков нами получены даты 250–280 млн. лет [4]. Не исключено, что все золото Аلكсеевского участка связано главным образом с позднепалеозойской гидротермально-метасоматической деятельностью при подчиненном значении кластогенного золота, находящегося в терригенных отложениях в рассеянной форме. Вполне вероятно обнаружение золота в зонах тектонических нарушений, пересекающих раннеордовикские породы обенизской свиты. В случае гидротермального привноса золота его неоднородность можно связывать с эволюцией растворов, существованием

вертикальной зональности и влиянием вмещающих пород. В соответствии с этим в направлении снизу вверх происходит смена низкопробного золота высокопробным, изменяется состав примесей.

Ассоциация золота с фукситом, минералами платиновых металлов, присутствие в золоте Cu, Pd, Hg, преобладание среди элементов группы платины Pd, Pt, Rh свидетельствуют об участии мантийных источников вещества, о связи рудообразования с базальтоидным магматизмом, что уже отмечалось ранее [8 и др.]. Важная роль здесь принадлежит Малдинскому разлому, неоднократно подвижки вдоль которого сопровождались гидротермальными процессами и, возможно, поступлением глубинных флюидов. Конечно, золото, платиноиды, хромшпинелиды могли накапливаться в кембрийских корах выветривания, в том числе переотложенных, в зоне межформационного контакта [7], однако даже сильно измененные реликты кор, обогащенные этими компонентами, пока не установлены.

Неоднородность золота в аллювиальных и аллювиально-делювиальных отложениях обусловлена тем, что снос его происходил из различных коренных проявлений, локализованных как в риолитах (проявление Чудное), так и в гравелитах алькесвожской толщи. Последние заслуживают более детального изучения не только на юго-западе Алькесвожского участка, но и на всей площади хребта Малдынырд.

Исследования проведены при поддержке Грантом для ведущих научных школ НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галанкина О. Л. Особенности минералогии палладий-золотых проявлений Приполярного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. СПб, 2001. 22 с.
2. Ефанова Л. И. Алькесвожская толща на севере Урала: стратиграфия, литология, рудоносность: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар, 2001. 19 с.
3. Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Золото в глиноземистых и железистых стяжениях Озерного разлома, Приполярный Урал // Докл. РАН, 2001. Т. 377. № 6. С. 817–820.
4. Кузнецов С. К., Андреичев В. Л. Возраст золото-фукситовой минерализации в риолитах хребта Малдынырд // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всероссийской конференции. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 18–19.
5. Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Моралев Г. В. и др. Золото-платиноидная минерализация на Приполярном Урале // Там же. С. 13–14.
6. Макеев А. Б., Ефанова Л. И., Филиппов В. Н. Манганоцинкохромит и манганоцинкоалюмохромит Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический журнал, 2002. Т. 2. № 1. С. 10–14.

кий сборник. Сыктывкар, 1999. № 28. С. 165–170. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 101).

7. Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1966. № 4. С. 28–38.

8. Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К., Моралев Г. В. и др. Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала // Геология рудных месторождений, 1966. Т. 38. № 1. С. 15–30.

9. Шумилов И. Х., Остащенко Б. А. Минералого-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 104 с.

10. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Иванова Т. И., Швецова И. В. Геохимия и минералогия хрома в осадочных толщах севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1999. 73 с.

ПРИМЕСНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Г. В. Чупров, Е. Н. Котова, С. К. Кузнецов

В жильном кварце известны разнообразные парамагнитные центры, связанные с вакансиями и примесными элементами, находящимися в узлах кристаллической решетки или иных позициях. К таким примесям относятся Al, Ti, Ge, H, Na, K, Li и другие, изоморфно замещающие ионы кремния и компенсирующие избыток или недостаток заряда. Состав и содержание структурных элементов-примесей в кварце варьирует в широких пределах, что обусловлено физико-химическими условиями минералообразования: составом растворов, пересыщением, температурой, кислотностью-щелочностью и другими параметрами. Имеется ряд работ, касающихся структурных дефектов, в частности парамагнитных центров, в кварце золоторудных жил [1, 3, 5, 6 и др.]. Отмечается, что во многих случаях между содержанием алюминиевых центров и золотом существует прямая связь. Это открывает возможности для использования парамагнитных центров не только в качестве индикаторов рудогенеза, но и поисковых признаков на золото.

На Приполярном Урале широко развиты кварцевые жилы, различающиеся по условиям локализации, минеральному составу, возрасту и другим особенностям. На многие из них наложены хрусталеносные гнезда, сульфидная или золото-сульфидная минерализация. Ранее были детально изучены парамагнитные центры в кварце безрудных жил, включая гигантозернистый, мелкозернистый, гранулированный кварц, горный хрусталь, дымчатый кварц, цитрин, амethyst [2]. Нами впервые получены сведения о парамагнитных центрах в жильном кварце основных золоторудных проявлений региона, кратко уже обсуждавшиеся ранее [4].

Образцы жильного кварца отбирались с трех золоторудных проявлений – Синильга, Караванное и Нестеровское. Опробовались жилы, сложенные крупно- и мелкозернистым кварцем, как рудные, так и безрудные. Изучение примесных парамагнитных центров проводилось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на серийном радиоспектрометре SE/X 2547 в порош-

ковых препаратах кварца. Спектры ЭПР алюминиевых и германиевых центров записывались при температурах 77 и 300 К соответственно. Содержание золота в жильном кварце определялось атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным методами.

Золоторудное проявление Караванное расположено в верховье руч. Южного в центральной части Росомахинской рудной зоны. Здесь в кварц-хлорит-серицитовых сланцах пуйвинской свиты среднего рифея развита вкрапленная и прожилково-вкрапленная сульфидная минерализация. Имеются кварцевые и сульфидно-кварцевые жилы, залегающие преимущественно согласно сланцеватости пород. Форма жил линзовидная, седловидная или извилистая. Мощность колеблется от первых сантиметров до 1.5 м. Одни жилы, как правило маломощные, сложены мелкозернистым серым кварцем, другие — крупнозернистым сильно катаклазированным. Последние, вероятно, являются более молодыми. Сульфидная минерализация наложена в основном на жилы крупнозернистого кварца и представлена сфалеритом, галенитом, пиритом, пирротинном, халькопиритом, борнитом. Золото связано с сульфидами. Его содержание в богатых участках достигает нескольких граммов на тонну.

Рудопоявление Синильга находится в верховье руч. Сюрасьрузьвож, приблизительно в 4 км юго-западнее проявления Караванного, и локализовано в тех же кварц-хлорит-серицитовых сланцах пуйвинской свиты. В пределах проявления развиты согласные и секущие (субширотные) кварцевые жилы. Согласные жилы имеют линзовидную форму, мощность их колеблется от нескольких сантиметров до 0.7–1.0 м. Они сложены мелкозернистым серым и крупнозернистым часто в разной степени гранулированным кварцем. Такие жилы, как правило, безрудные, лишь в некоторых из них отмечается вкрапленность пирита. Секущие жилы отличаются плитовидной формой, их мощность не превышает 0.5 м. Жильный кварц крупнозернистый. На многие секущие жилы наложена сульфидная минерализация иногда с видимым золотом. Среди сульфидов преобладает галенит, отмечаются пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, сфалерит и др. Содержание золота в участках скопления сульфидов достигает десятков граммов на тонну. Наблюдаемые пересечения жил указывают на то, что к наиболее ранним можно отнести согласные жилы мелкозернистого серого кварца, позднее образовались согласные жилы крупнозернистого кварца. К самым молодым относятся секущие жилы крупнозернистого кварца с золото-сульфидной минерализацией.

Рудопоявление Нестеровское расположено в пределах Малдинской рудной зоны. Оно существенно отличается от предыдущих. Площадь проявления сложена кварцевыми гравелитами, конгломератами и песчаниками алькесвожской толщи позднего кембрия — раннего ордовика. Золотоносными являются тонкие фукситовые прожилки и участки метасоматического изменения пород. Наряду с ними широко развиты кварцевые жилы, выполняющие трещины, со-

гласные сланцеватости вмещающих пород, сложенные крупнозернистым кварцем. Сульфидная минерализация для них не характерна. Золото иногда отмечается в рассланцованных и фукситизированных околожильных породах.

Согласно полученным нами данным, из примесных парамагнитных центров в жильном кварце золоторудных проявлений присутствуют Al- и Ge-центры (см. - таблицу). Наличие алюминиевых центров устанавливается всегда. Как известно, ионы алюминия в структуре кварца занимают позиции ионов кремния. Избыточный отрицательный заряд в таких тетраэдрах компенсируется, вероятнее всего, ионами натрия. При радиационном облучении ионы кислорода захватывают «дырку», а компенсирующие щелочные ионы диффундируют к другим дефектам, в результате чего образуются $[AlO_4e']^0$ парамагнитные центры. В кварце в его естественном состоянии содержание Al-центров невелико и составляет 1.6–11.4 ppm. Очевидно, это лишь часть центров, образовавшихся под действием природного облучения. После отжига и искусственного облучения дозой 30 Мрад содержание Al-центров возрастает (алюминиевые дефекты переходят в парамагнитное состояние) и колеблется в пределах 5.1–23.4 ppm. Отжиг при температуре 1000°C приводит к тому, что содержание Al-центров возрастает в несколько раз и достигает 66.3 ppm. Данный факт обусловлен переходом в парамагнитное состояние алюмоводородных центров и образованием новых центров за счет ионов алюминия, слабо связанных со структурой кварца. По сути, при такой обработке проб фиксируется почти весь алюминий, находящийся в структуре кварца.

Наиболее высокие содержания Al-центров характерны для крупнозернистого кварца в секущих жилах проявления Синильга (31.3–66.3 ppm). В крупнозернистом кварце согласных жил этого проявления содержание Al-центров заметно ниже (26.9–56.8 ppm). Примерно такие же концентрации Al-центров отмечаются в крупнозернистом кварце согласных жил проявлений Караванного и Нестеровского. В мелкозернистом кварце согласных жил проявления Караванного содержание Al-центров самое низкое – не превышает 33.3 ppm.

Германиевые центры в жильном кварце фиксируются далеко не всегда. Они представлены Ge/Li-центрами, которые образуются при замещении ионами германия ионов кремния по схеме простого изовалентного изоморфизма: $Ge^{4+} \rightarrow Si^{4+}$. Ионы германия диамагнитны, но при радиационном воздействии они захватывают электроны и переходят в парамагнитное состояние с компенсацией избыточного заряда ионами лития.

Содержание Ge-центров в жильном кварце значительно ниже, чем алюминиевых, и не превышает 0.07 ppm. Они наиболее характерны для крупнозернистого кварца секущих жил проявления Синильга, в котором отмечаются почти во всех пробах. Содержание колеблется от следов до 0.05 ppm. В крупнозернистом кварце согласных жил этого же проявления Ge-центры не устанавливают или выявляются на уровне следов. На проявлении Караванном в крупнозер-

**Содержание примесных парамагнитных центров и золота (ppm)
в жильном кварце золоторудных проявлений Приполярного Урала**

Номер пробы	Рудная минерализация	Западание жил. Характеристика кварца	Al-центры			Ge- центры	Содержание Au	
			C	Cy	CyT		AAA	NAA
Скандыга	4202	Галенит	5.1	11.0	31.3	0.00	0.52	
	4204		6.6	14.0	51.4	0.04	24.5	
	4208	Галенит, видимое золото	4.1	11.4	50.0	0.01	0.09	
	4211		7.2	13.6	50.5	0.05	125	
	4323		6.5	14.1	56.6	0.00	20.8	
	4315		5.5	15.3	59.7	0.01	0.009	
	4328	Отсутствует	5.5	10.8	49.7	0.00	0.024	
	4367		5.3	10.6	65.1	0.00	0.023	
	73-1		4.7	8.0	48.7	0.02	0.002	0.002
	73-2		4.8	11.2	60.0	0.04		
	73-3	Секунное Крупнозернистый кварц	5.6	13.1	51.8	0.01	0.004	0.003
	73-5		7.4	20.5	49.1	0.00		
	73-6		5.2	15.0	Не отп.	0.01	0.032	0.045
	73-7	Гидроксиды железа в залябанях	6.0	12.7	51.0	Сл		
	73-8		3.6	12.1	45.1	0.01	0.004	<0.01
	73-9		5.8	12.7	45.1	0.01		
	73-10		8.3	23.4	60.9	0.00	0.004	<0.01
	73-11		7.3	17.2	59.4	Сл		
	73-12		5.5	15.0	60.3	Сл		
	74-1-1		7.7	15.2	40.8	0.05		
	74-2-1		8.8	12.6	66.3	0.02	0.006	<0.01
	74-3-1		6.5	15.8	66.3	0.01		
	81-2		6.1	8.6	26.9	0.00		
	81-6		11.4	18.5	44.9	Сл		
	84a-1	Отсутствует	5.4	11.8	56.8	0.00	0.002	<0.01
	84a-4		7.9	11.9	42.3	0.00	0.008	<0.01
	84a-6		7.7	17.2	44.9	0.00		
	81-1	Согласное. Крупнозернистый кварц	6.1	6.9	32.3	Сл		
Караганское	115-3-1	Сфалерит, галенит	4.3	7.4	15.0	0.00		
	113-5		3.4	6.0	45.6	0.07	0.124	0.028
	118-2		1.8	5.6	37.2	0.01		
	118-3	Отсутствует	4.4	6.5	30.0	0.00		
	118-4		4.0	6.7	26.4	0.00		
	118-5		5.9	9.1	26.4	0.00		
	118-6		4.3	4.5	32.3	0.00		
	118-7		5.0	5.9	25.6	0.00		
	118-8		3.4	7.4	31.1	0.00		
	113-4		3.2	7.3	18.9	0.00	<0.002	<0.01
	114-2	Сфалерит, галенит	3.9	6.0	33.3	0.00	0.8	0.89
	115-3-2		4.0	10.2	16.2	0.00		
	116		3.9	7.1	20.0	0.00		
	113-6		5.0	7.1	18.9	0.00		
	118-1		1.6	5.1	23.8	0.04		
	118-9	Отсутствует	3.6	5.4	Не отп.	0.00		
	118-10		4.3	8.0	14.4	0.00		
	118-11		5.1	8.0	18.5	0.00		
	118-12		5.1	7.0	17.3	0.00		
	118-13		6.0	8.8	22.8	0.00		
	118-14		4.9	5.2	20.4	0.00		
	118-15		3.9	6.0	16.2	0.00		
Нестеровское	65		6.5	13.2	36.0	0.00		
	67	Отсутствует	5.6	8.3	33.0	0.00		
	68		6.6	7.2	29.7	0.00		
	69		5.6	6.7	29.7	0.00		
	70		6.9	8.2	28.3	0.00		

Примечание. C – содержание Al-центров в исходных пробах; Cy – содержание Al-центров в пробах после облучения дозой 30 Мрад; CyT – содержание Al-центров в пробах после отжига в течение 1 часа при температуре 1000°C и облучения дозой 30 Мрад. AAA – атомно-абсорбционный анализ, NAA – нейтронно-активационный анализ.

нистом кварце согласных жил Ge-центры обнаружены только в двух пробах (в одной из них зафиксировано максимальное содержание центров – 0,07 ppm). В мелкозернистом кварце согласных жил этого проявления данный тип центров выявлен лишь в одной пробе. В крупнозернистом кварце согласных жил проявления Нестеровского наличие Ge-центров нами не установлено.

На рис. 1 показано соотношение концентраций Al- и Ge-центров в жильном кварце изученных нами рудопроявлений. Проявляется тенденция возрастания содержания Ge-центров с увеличением содержания Al-центров. Это в значительной мере обусловлено повышенной концентрацией примесных центров в крупнозернистом кварце секущих жил проявления Синильга. При отдельном же рассмотрении крупнозернистого кварца секущих жил этого проявления связь между Al- и Ge-центрами становится менее определенной. Анализ выборки крупнозернистого кварца согласных жил показывает, что связь между различными центрами здесь также выражена довольно слабо, хотя их максимальные содержания совпадают.

Разновозрастность кварцевых жил золоторудных проявлений позволяет проследить изменение содержания примесных центров от наиболее ранних жил к поздним. Очевидно, что при смене согласных жил, сложенных мелкозернистым серым кварцем, согласными жилами с крупнозернистым кварцем и далее при переходе к секущим жилам крупнозернистого кварца содержание Al- и Ge-центров возрастает. Заметим, что ранее аналогичная тенденция отмечалась при более широком изучении безрудных кварцевых жил региона [2].

Большой интерес представляет соотношение примесных парамагнитных центров и золота в жильном кварце. На проявлении Синильга наиболее высокие содержания золота (до 125 г/т) устанавливаются в крупнозернистом кварце секущих жил, для которого в общем характерно высокое содержание Al- и Ge-центров. При этом во многих случаях в крупнозернистом кварце с высоким содержанием примесных центров золото практически отсутствует. В крупно-

и мелкозернистом кварце согласных жил содержания и примесных центров, и золота низкие. На проявлении Караванном золото отмечается в небольших количествах в крупнозернистом и мелкозернистом жильном кварце, который по содержанию примесных центров существенно не отличается от незолотоносного кварца. В жильном кварце проявления Нестеровского золото отсутствует, хотя по содержанию примесных центров он подобен крупнозернистому

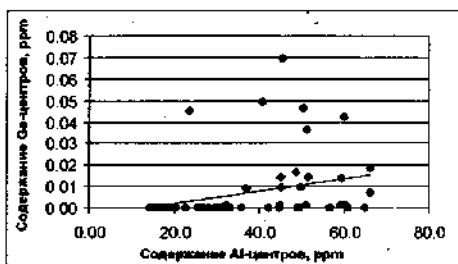


Рис. 1. Соотношение содержаний Al- и Ge-парамагнитных центров в жильном кварце.

кварцу согласных жил золоторудных проявлений Караванного и Синильги. На рис. 2 показано соотношение содержаний золота и примесных центров в общей выборке по всем изученным проявлениям. Видно, что корреляционной связи между ними нет. Тем не менее наиболее высокие содержания золота в кварце согласуются с высокими содержаниями примесных центров (проявление Синильга).

Отмеченная в работах других авторов прямая положительная корреляция содержаний Al-центров и золота в жильном кварце объясняется тем, что отложение золота и кварца происходило из одной и той же порции гидротермальных растворов [6 и др.], при этом указывается на вхождение золота непосредственно в структурные каналы кварца. Установленное нами отсутствие четкой положительной связи между содержаниями примесных центров и золота в жильном кварце позволяет предполагать о длительном разрыве во времени между образованием кварцевых жил и наложением на них золоторудной минерализации. При этом отложение собственно «рудного» кварца происходило в весьма незначительном количестве. Исключением, возможно, являются секущие золоторудные кварцевые жилы проявления Синильга, отличающиеся от других рядом особенностей, в том числе высоким содержанием золота и примесных центров.

Результаты наших исследований позволяют сделать следующие выводы. В жильном кварце золоторудных месторождений Приполярного Урала присутствуют алюминиевые и германиевые парамагнитные центры, причем последние фиксируются значительно реже. Содержание этих центров возрастает от ранних жил к поздним, что согласуется с известными региональными закономерностями. Золоторудные кварцевые жилы по текстурно-структурным особенностям, составу и содержанию примесных центров подобны широко распространенным в регионе безрудным жилам. Образование кварцевых жил и отложение золото-сульфидной минерализации происходило с перерывом и

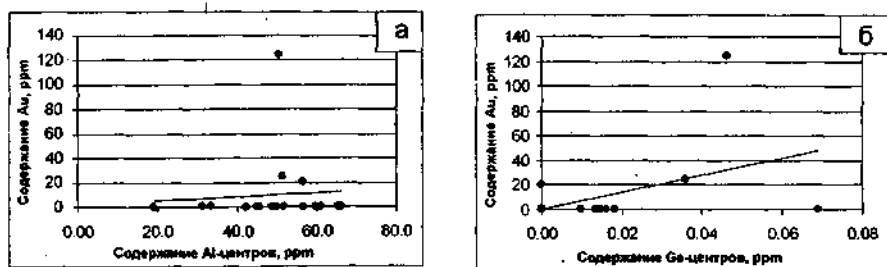


Рис. 2. Соотношение содержаний Au и парамагнитных Al-центров (а) и Ge-центров (б) в жильном кварце.

из различных гидротермальных растворов. При отсутствии положительной корреляции между содержаниями примесных центров и золота наиболее продуктивными в пределах рудных участков являются секущие жилы, сложенные крупнозернистым кварцем с высоким содержанием алюминиевых и германиевых центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-05-64747, МАС 03-05-06196) и грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бершов Л. В., Марфунин А. С., Сперанский А. В. Типы радиационных центров в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений // Геология рудных месторождений, 1981. Т. 23. № 3. С. 80–86.
2. Кузнецов С. К., Лютоев В. П. Закономерности распределения примесных парамагнитных центров в кварце гидротермальных жил. Сыктывкар, 1993. (Научные доклады / Коми науч. центр УрО Российской АН; Вып. 309). 16 с.
3. Мятяш И. В., Брик А. Б., Монахов В. И., Дерский Л. С. Об образовании самородного золота в кварце по данным ЭПР // Геохимия, 1982. № 7. С. 1048–1051.
4. Чупров Г. В., Котова Е. Н. Парамагнитные центры и золотоносность жильного кварца // Новые идеи и концепции в минералогии: Материалы III Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 78–79.
5. Щербакова М. Я., Сотников В. И., Проскуряков А. А. и др. Об использовании спектров ЭПР кварца при оценке рудоносности (на примере золоторудной и медно-никелевой минерализации) // Геология рудных месторождений, 1976. Т. 18. № 5. С. 63–69.
6. Юргенсон Г. А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. 149 с.

ПЕРВАЯ НАХОДКА ПЛАТИНЫ В БАЗАЛЬНЫХ СРЕДНЕЮРСКИХ ОСАДКАХ В РАЙОНЕ БЕЗДУБОВО (РЕСПУБЛИКА КОМИ)

*Ю. В. Глухов, В. Н. Филиппов, Б. А. Макеев, С. И. Исаенко,
В. П. Лютюев, В. Н. Бушенев*

Более 15 лет назад геологами Вычегодской ГРП (ПГО Полярноуралгеология) на водоразделе р. Сысолы и ее притока р. Лэбью (нежилая деревня Бездубово, Койгородский район Республики Коми) в чехле осадочных пород Восточно-Европейской платформы был выявлен специфичный в минералогическом отношении псефитовый интервал на границе триаса и юры, в котором были найдены золото, пиропы, хромшпинелиды, хромиты и уваровит [1]. Позднее в шлиховом материале большеобъемной пробы (20 м³), взятой в том же районе В. А. Дударом, был обнаружен один небольшой алмаз [3]. В связи с нерешенностью вопросов алмазоносности Тимано-Уральского региона интерес к базальным среднеюрским псефитам юга Республики Коми довольно высок, поскольку они вскрыты в условиях территориальной близости к положительной структуре платформенного кратона – Сысольскому своду. Согласно общеизвестному эмпирическому правилу Клиффорда, платформенные блоки, имеющие возраст консолидации не менее 1.6 млрд. лет, могут обеспечивать перспективы обнаружения коренных источников промышленных алмазов. По мнению Б. А. Малькова и его соавторов [2], находки алмаза и ряда специфичных минералов в среднеюрских базальных осадках в районе д. Бездубово позволяют прогнозировать предсреднеюрскую (древнекиммерийскую) активность кимберлитового магматизма на Русской платформе.

В ряду ранее добытых важных сведений о минералогии юга Республики Коми появилась еще одна новость. Авторами настоящей работы в процессе минералогического изучения мезозойских осадочных отложений на юге Республики Коми был обнаружен единичный сросток платины в глинисто-песчано-гравийно-галечном слое среднеюрских базальных отложений в районе все той же деревни. О единственной находке платины в современном аллювии р. Аныбью в

регионе до этого было известно из работ геологов Вычегодской ГРП (Отчет об аэрофотогеологическом картировании масштаба 1 : 200 000 листов Р-39 XXII XXIII XXVIII XXXIV, авт. С. Н. Митяков и др., 1987 г.).

Разрез мезозойских отложений (рис. 1, снизу вверх) в борту закопушки в пункте находки платины (приметная большая сосна справа у старой дороги, примерно в 100 м вниз от развилки старой и новой дорог, идущих с сенокосного луга, располагающегося на месте бывшей д. Бездубово) начинается с желто-коричневых выветрелых слоистых глинисто-песчано-алевритовых пород нижнего триаса с сильновыветрелой и ожелезненной неровной кровлей (прослежены от кровли вглубь на 70–75 см). В кровельной части пород нижнего триаса (плотике) содержится повышенное количество кварцевого песка и мелкого древеснистого гравия. Содержание золота в задранным на 10 см слое кровли составило 2–4 знака на 0.01 м³ породы.

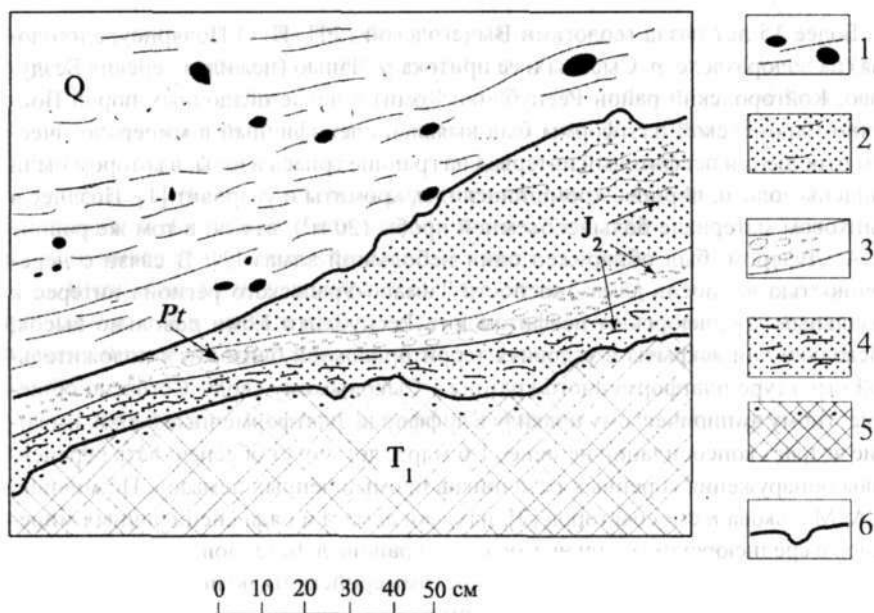


Рис. 1. Схема размещения Pt-Au-содержащих грубообломочных базальных среднеюрских осадков в разрезе мезозойских и четвертичных отложений в районе н. д. Бездубово.

1 – ледниковые и водно-ледниковые осадки (Q), 2 – микроритмичные белые слюдястые пески (J₂ss), 3 – кварцит-кварцевые псефиты (J₂ss), 4 – слоистые белые слюдястые пески (J₂ss) с темными прослоями, 5 – сильновыветрелые глинисто-песчано-алевритовые отложения (T₁), 6 – межвозрастные границы.

Отложения триаса перекрыты нелитифицированными неоднородными плотными слоистыми среднеюрскими песчаными и грубообломочными осадками мощностью от 25 до 45 см. На эродированной поверхности триаса залегают белые слюистые кварцевые пески (мощность 10–15 см) с двумя-тремя центральными слоями распространения темных эквидистантных слабоизогнутых тонких линз-прослоев ($0.2\text{--}0.4 \times 10\text{--}15$ см), имеющих сходство с текстурами, создаваемыми чередованием светлого песчаного и темного шлихового материалов в пологих прибрежных волноприбойных зонах (встречаемость золота – 10 знаков на 0.01 м^3 , золото тонкое).

Выше расположен слой слабосослоистого изменчивого по латерали разнообломочного материала – от глинисто-песчаных до глинисто-песчано-гравийно-галечных аллювальных фаций мощностью до 10 см. Крупнообломочный материал в своей основе существенно кварцевый (кремнистый). Он сложен щебенчатými и полукатанными гальками жильного кварца (молочно-белого, иногда дымчатого и прозрачного), черных и светло-коричневых кремней, темно- и светло-серых кварцитов. Реже встречаются обломки серых и коричневых кварцито-песчаников, светло-серых и серых глиноземистых песчаников, яшм, неплотных белых опокоподобных биолитов (радиоляритов?), крайне редко – окатанные комки пород кровли нижнего триаса и яшмы. Сверху и снизу слой псефитов обрамлен тонкой «рубашкой» ожелезненной глины. Для пласта характерна очень высокая встречаемость знаков ($60\text{--}70$ знаков на 0.01 м^3) мелко-го золота. Именно из этого слоя было отобрано восемь равновесных проб с суммарным объемом около 0.08 м^3 . При просмотре под бинокулярным микроскопом тяжелого немагнитного шлихового («проходнушечного») концентрата одной из этих проб вместе с золотом был обнаружен тусклый серебристый сrostок двух зерен платины размером около 0.1 мм с четкими гранными формами (рис. 2).

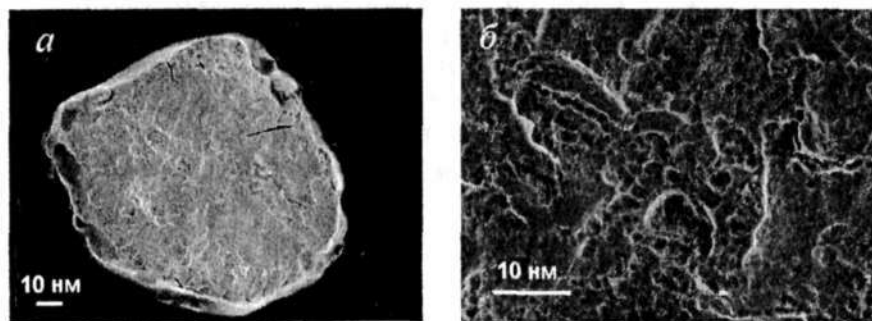


Рис. 2. Общий вид (а) и детали неровной ямчатой поверхности (б) основания сrostка платины.

Слой псефитов перекрыт белыми слюдыстыми слоистыми песками мощностью от 10 до 30 см. Для этих песков характерна «микроритмичность», выраженная в неоднократном чередовании светлых и темных «микроритмов» (мощность – доли и первые сантиметры). Темные участки содержат больше тонкого глинистого и алевроитового материала и декорированы ожелезнением. Кровля песков эродированная, местами отчетливо перемятая, сплошная.

Происхождение текстур пород в ряде случаев можно объяснить не только сменой фациальных обстановок осадконакопления, но и глициодислокациями, на что указывает широкое развитие покровов мощных ледниковых и водноледниковых осадков в районе полевых работ. В данном разрезе мощность несогласно перекрывающих отложений ледниковой природы – валунных глин, песчаных суплинков и других пород – составляет 1.3–2.2 м (встречаемость золота 1–2 знака на 0.01 м³).

При помощи ручного шнекового бурения (ручной бур, шаг 15–30 м, семь скважин глубиной 2–2.5 м) в полевых условиях было установлено, что грубообломочные среднеюрские осадки достаточно выдержанны по простиранию. Их топографию можно охарактеризовать полигоном с минимальными размерами 15 × 30 м (по пересечениям) и 25 × 50 м (экстраполяция); глубина залегания кровли 1.2–1.8 м.

При помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link Isis-300 (напыление углеродом) было проведено изучение состава и поверхности сростка зерен платины с трещинными образованиями и ямчатым рельефом (рис. 2). В элементном составе нешлифованной поверхности платинового сростка (см. таблицу, рис. 3) помимо самой пла-

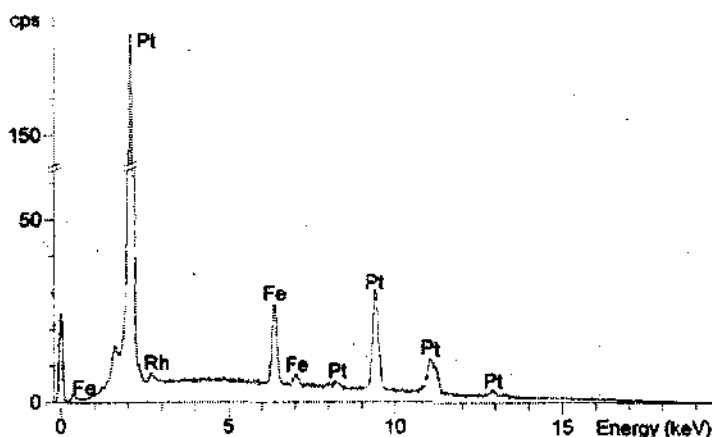


Рис. 3. Линии характеристического рентгеновского излучения различных элементов платинового сростка.

Элементный состав платинового сростка (%)

Fe	Rh	Pt	Сумма
10.34	1.25	86.58	98.17
9.67	1.1	91.34	102.11

тины обнаружено железо (9–10 %) и небольшое количество родия (около 1%).

Находка платины, несомненно, роднит базальный среднеюрский интервал псефитов в разрезе близ д. Бездубово с золото- и алмазосодержащими россыпями Урала и, разумеется, не столько неизвестностью коренных источников, сколько сходством видового минерального многообразия. Вполне допустимо, что присутствующие в шлихе вместе с платиной хромшпинелиды и уваровиты некогда могли быть минералами одного и того же ультрабазитового парагенезиса. Наравне с версией дальнего привноса в данном случае уместно также предположить, что платина могла быть вымыта из подстилающих пород нижнего триаса, для которых перечисленные высокохромистые минералы тоже характерны. Дальнейшее минералогическое изучение базальных среднеюрских отложений, несомненно, перспективно на обнаружение других минеральных видов и разновидностей, являющихся важными в вопросах минералогии и алмазонасности региона.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ 02-05-64747 и НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митяков С. Н. О россыпных полезных ископаемых в мезозойских отложениях на юге Коми АССР // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Европейского Северо-Востока СССР: Тез. Всесоюз. геол. конф. Т. II. Сыктывкар, 1988. С. 120–121.
2. Проблемы алмазонасности юга Коми АССР / Б. А. Мальков, Б. А. Голдин, Б. И. Гуслицер и др. Сыктывкар, 1988. 40 с. (Сер. препринтов “Науч. рекомендации – нар. хоз-ву” / Коми НЦ УрО РАН).
3. Щербаков Э. С., Митяков С. Н. Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения: Материалы Третьей Всероссийской научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 96–97.

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Cr^{3+} КИАНИТОВ ПЕСЧАНЫХ ПОРОД МЕЗЕНСКО-СЫСОЛЬСКОЙ РАВНИНЫ

А. В. Лютоев, Ю. В. Глухов, В. П. Лютоев

Данная работа проводилась с целью апробации подходов спектроскопической кристаллохимии в рамках инициативного проекта РФФИ «Кристаллохимические характеристики породообразующих минералов как основа расчленения и геологической корреляции сложных полиминеральных комплексов пород».

В качестве объекта изучения использовался аксессуарный кианит из юрских и четвертичных песчаных отложений юга Республики Коми. Кианит – минерал, сравнительно неустойчивый в процессах выветривания. Присутствие кианита в составе сложных полиминеральных комплексов среднеюрских осадочных пород региона, по-видимому, не связано с наследованием материала из подстилающих пород, когда он геологически длительно и постепенно перемывался на месте. В моменты среднеюрской трансгрессии скорее всего происходило сравнительно быстрое поступление извне инородного кластического материала. И то, и другое делают кианит удобным минералом для отработки подходов в определении географического расположения областей питания среднеюрского бассейна седиментации в регионе. В случае с четвертичными осадками на примере кианита может быть отработана другая схема, когда формирование отложений могло происходить по механизму унаследования матерного материала.

По опубликованным данным содержание кианита в тяжелой фракции песков сысольской свиты (J_{ss}) доходит до нескольких десятков процентов [3], что гарантирует получение по крайней мере десятков зерен минерала из сравнительно небольших по объему навесок исследуемых проб. По внешним признакам кианит достаточно неоднороден. Его призматические кристаллы характеризуются различным удлинением, могут быть разного цвета (синего, голубого) или бесцветными, в них могут содержаться или отсутствовать минеральные включения. В данной работе приводятся предварительные результаты изучения люминесценции кианита как источника количественных характеристик вещественно-структурной однородности-неоднородности минерала.

Кианит является типичным представителем алюмосиликатов. Минерал кристаллизуется в триклинном пинакоидальном классе симметрии с точечной группой C_1 . Единственным элементом симметрии в кристалле является центр инверсии. Пространственная группа кианита $P\bar{1}$. В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы Al_2SiO_5 . Структура кианита может быть представлена октаэдрическими алюмоокислородными полиэдрами, образующими путем соединения по одному ребру цепочки вдоль оси $[001]$. Эти цепочки объединяются в структуру другими октаэдрическими алюмоокислородными полиэдрами и кремнекислородными тетраэдрами (рис. 1). Всего в структуре кианита имеется четыре неэквивалентных типа алюмоокислородных октаэдров и два типа кремнекислородных тетраэдров. Четыре структурно неэквивалентных типа алюмоокислородных октаэдров отличаются друг от друга степенью триклинной искаженности. Средняя длина алюмоокислородной связи в четырех типах октаэдров заметно различается и составляет: $Al1-O - 1.902$, $Al2-O - 1.912$, $Al3-O - 1.918$, $Al4-O - 1.896 \text{ \AA}$.

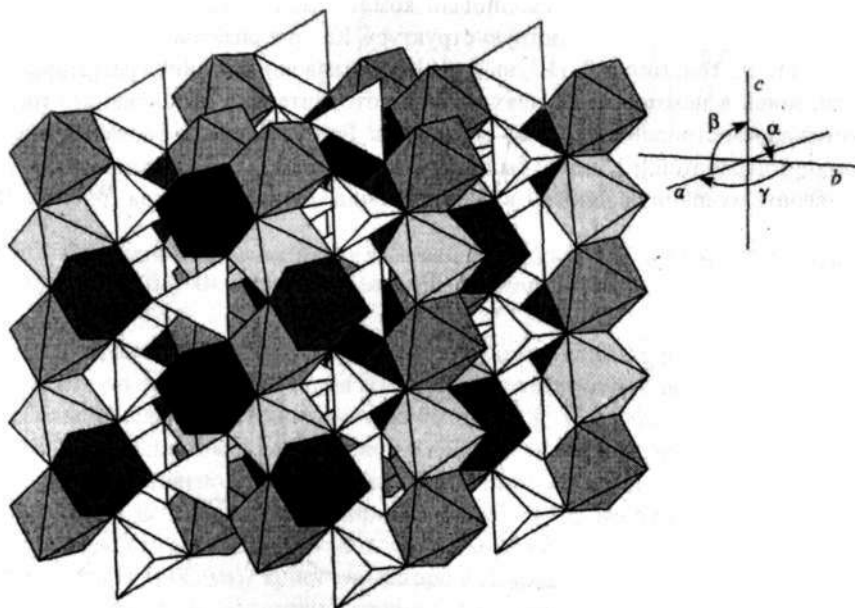


Рис. 1. Структура кианита. По отношению к параметрам элементарной ячейки масштаб осей уменьшен в два раза. $a = 7.1262 \text{ \AA}$, $b = 7.852 \text{ \AA}$, $c = 5.5724 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 9'$, $\beta = 101^\circ 11'$, $\gamma = 106^\circ 03'$ [9].

В природных кристаллах кианита присутствуют примеси железа, хрома, марганца и других переходных металлов. Сине-голубая окраска природного кианита обусловлена наличием в его структуре примесей трехвалентных ионов хрома и железа, изоморфно замещающих ионы алюминия во всех четырех типах структурных октаэдров [8]. Ионы Cr^{3+} являются типичными люминогенами кианита. Все типы алюмоокислородных полиэдров имеют равное представительство в структуре минерала, но существенно различается степень их искажения, что предопределяет возможность неравномерного заселения примесными ионами.

Люминесценция кианита

Спектры рентгеностимулированной (РЛ) и фотостимулированной (ФЛ) люминесценции кианита представляют собой систему узких резонансных неэлементарных линий с широкими структурированными крыльями, связанных с переходами в ионах Cr^{3+} (рис. 2, 3). Рассмотрим примеры спектров ФЛ монокристалликов кианита, извлеченных из тяжелой немагнитной фракции проб.

При комнатной температуре в спектрах обычно регистрируются две пары линий в области 690 и 705 нм. Положение этих линий согласуется с результатами ряда работ [1, 5, 6]. Длинноволновый компонент во всех спектрах имеет отчетливо разрешенную дублетную структуру. Как и в спектрах, приведенных в работе Н. А. Толстого и Лю Шунь-фу [6], коротковолновая линия разрешается плохо, лишь в некоторых случаях на фоне относительно интенсивного пика удается зарегистрировать слабый компонент. Для удобства, в соответствии с упомянутой работой [6], линии были обозначены как λ_1 , λ_2 , λ_3 и λ_4 в порядке их следования из длинноволновой в коротковолновую часть спектра (рис. 3). В

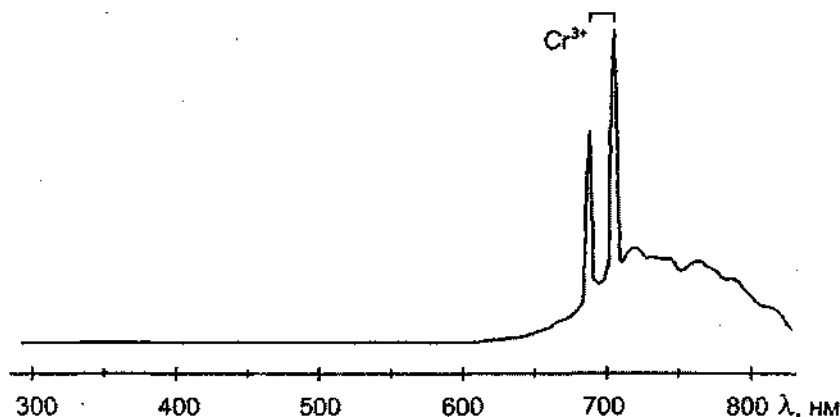


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции кианита при 300 К. Образец 1814-БЕЗ-02, базальные среднеюрские отложения.

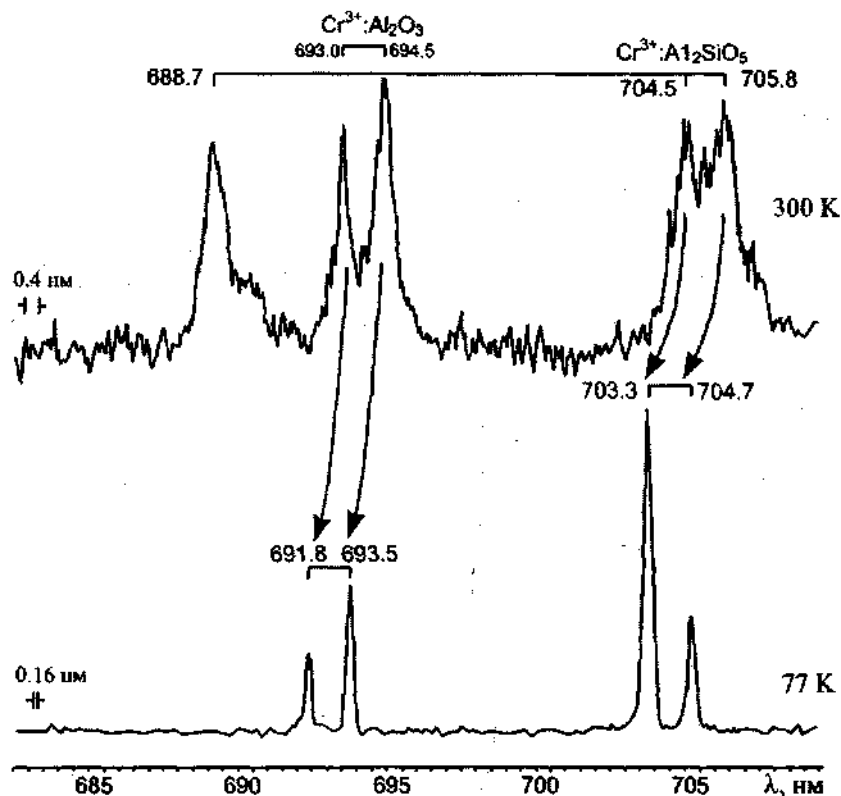


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристалла кианита и рубина при 300 и 77 К. Свечение возбуждалось излучением ртутной лампы (длина волны 365 нм).

табл. 1 приводятся наши экспериментальные данные по спектральному положению линий и сведения из других литературных источников. Виден небольшой сдвиг по сравнению с данными Н. А. Толстого и Лю Шунь-фу [6], которыми очень точно определено положение линий в спектрах, записанных в условиях комнатной температуры. По-видимому, сдвиг в нашем примере обусловлен использованием широких щелей (из-за необходимости усиления интенсивности спектра). Тем не менее положение узких R-линий Cr^{3+} в спектре ФЛ корунда (рубина), кристалл которого также был помещен на подложку вместе с кианитом, достаточно хорошо согласуется с литературными данными (рис. 3, табл. 1, 2).

При охлаждении кристалла до 77 К коротковолновые линии λ_3 и λ_4 полностью исчезают из спектра, а длинноволновые сильно сужаются и несколько изменяют свое положение, их интенсивность возрастает. Положение

Таблица 1

Положение R-линий Cr^{3+} в спектрах ФЛ кианита

T, K	λ_1 , nm	λ_2 , nm	λ_3 , nm	λ_4 , nm	Данные
77	704.5	703.3	—	—	Наши данные
	704.9	703.4	689.3	687.6	[5]
300	705.8	704.5	690	688.7	Наши данные
	704.93	703.45	689.35	687.63	[6]
	705	—	—	687.6	[1]

Таблица 2

Положение R-линий Cr^{3+} в спектрах ФЛ рубина

Линии спектра ФЛ	Температура, K	Спектральное положение, nm		Литературный источник
		Наши данные	Литературные данные	
R_1	77	691.8	691.7	[7]
	300	693.0	692.7, 692.9	[2, 7]
R_2	77	693.5	693.2	[7]
	300	694.5	694.2, 694.3	[2, 7]

линий в спектре при этом близко к описанным в литературе (табл. 1). Обращает на себя внимание резкая смена относительной интенсивности линий λ_1 и λ_2 по сравнению со спектральными регистрами, записанными при комнатной температуре. Следует отметить, что в наших спектрах не обнаружены N-линии, связанные с парами Cr-Cr (димерами), что, по-видимому, указывает на низкую концентрацию (менее 0.5%) примесей хрома в исследованных кианитовых монокристалликах. Это не противоречит утверждению, что кианиты данных объектов являются химически чистыми [3].

На рис. 4 представлены спектры ФЛ монокристалла кианита, записанные при комнатной температуре и температуре кипения азота при возбуждении ультрафиолетовым излучением (365 nm) или зеленым светом (546 nm) ртутной лампы. С учетом известных спектров поглощения кианита [4], при возбуждении ФЛ ультрафиолетовым излучением реализуется заброска электронов на 4T_1 -уровень ионов Cr^{3+} , а при возбуждении зеленым светом – на более низкий 4T_2 -уровень. С последнего происходит более эффективная перекачка электронов на близко расположенные излучательные уровни 2E . При комнатной температуре различия в форме коротковолнового компонента ФЛ (λ_3 , λ_4) в зависимости от длины волны возбуждающего монохроматического излучения

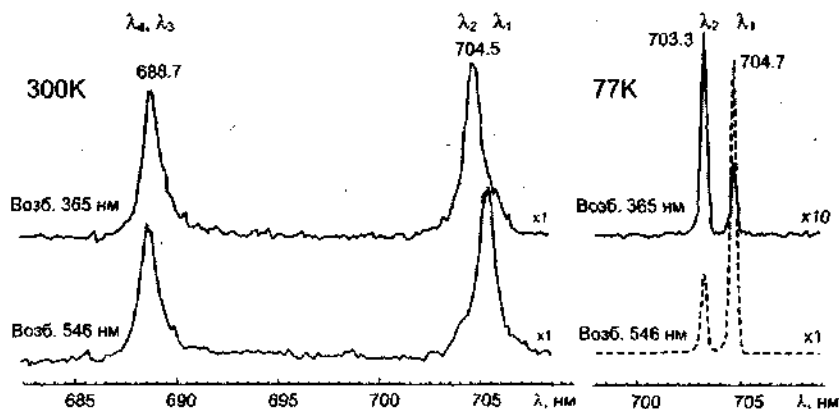


Рис. 4. Различные спектры ФЛ кянита, полученных при разных длинах волн возбуждающего монохроматического излучения. Проба 1713/12-НБД-02, грубообломочный современный аллювий.

не наблюдались, что, возможно, связано с низким спектральным разрешением при использовании широких щелей регистрирующего монохроматора. Изменения заметны у длинноволновых линий ФЛ: при смене возбуждения с 365 на 546 нм возрастает интенсивность длинноволнового плеча линии. Более четко данные изменения прослеживаются в спектрах ФЛ, полученных при 77 К. Общая интенсивность спектра при возбуждении зеленым светом возрастает примерно на порядок по сравнению с интенсивностью при ультрафиолетовом облучении. Кроме того, при возбуждении зеленым светом ртутной лампы (546 нм) соотношение интенсивностей линий λ_2 и λ_1 обратное в сравнении с результатом возбуждения, произведенного ультрафиолетовым излучением (365 нм).

Приведенные наблюдения можно объяснить, предположив, что λ_1 - и λ_2 -линии являются длинноволновыми компонентами (R_1 -линиями) двух разных R-дублетов и относятся к различным структурным положениям ионов хрома, что согласуется с выводами Н. А. Толстого и Лю Шунь-фу [6]. Перераспределение интенсивностей этих линий при смене длины волны возбуждения связано с различным спектральным размещением полос поглощения-возбуждения для разных типов октаэдрических положений хрома.

Температурные зависимости характеристик ФЛ кянита

С данными заключениями согласуются результаты изучения термического поведения линий ФЛ ионов хрома. Если λ_1 - и λ_2 -линии являются длинноволновыми R_1 -линиями двух разных R-дублетов, а коротковолновые λ_3 - и λ_4 -линии соответствуют R_2 -компонентам дублетов, то 2E -уровень ионов трехвалентного

хрома у кианита должен быть расщеплен на величину около 300 см^{-1} . С другой стороны, если названные пары линий представляют собой R-дублеты разных типов ионов хрома, ожидаемое расщепление должно быть приблизительно таким же, как у ионов трехвалентного хрома в структуре рубина – 29 см^{-1} . В первом случае выравнивание заселенности уровней и связанное с ними выравнивание интенсивностей линий R-дублета будут наблюдаться при температурах выше комнатной, а во втором случае – при температурах ниже температуры кипения жидкого азота.

Изучение температурных зависимостей спектров ФЛ кианита проводилось на двух кристалликах в температурном интервале 77–300 К. В обоих случаях поведение линий оказалось одинаковым. В первом эксперименте использовался кристаллик с низкой интенсивностью свечения, поэтому запись спектра производилась при широких щелях монохроматора. Во второй серии опытов был выбран кристаллик с высокой интенсивностью ФЛ, спектры записывались при узких щелях (0.08 нм). Для возбуждения ФЛ использовался зеленый свет ртутной лампы (546 нм), дающий более интенсивную люминесценцию.

На рис. 5 показан характер изменения спектров ФЛ кианита с возрастанием температуры кристалла. При повышении температуры кристалла происходит смещение положений линий люминесценции, увеличение их ширины и снижение интенсивности. На рисунке видно, что выравнивание интенсивностей линий ФЛ происходит при высоких температурах, что соответствует рассмотренному случаю расщепления 2E -уровня трехвалентного иона хрома на величину около 300 см^{-1} .

Температурное уширение линий ФЛ начинается примерно с 100 К (рис. 6, а). Ширина линий увеличивается с повышением температуры линейно, в согласии с теорией С. И. Пекаря формы линий чисто электронных переходов, к которым относятся R-линии хрома. При более низких температурах (случай низкотемпературного предела) она не изменяется. Для наиболее интенсивной линии спектра ФЛ, возбуждаемой излучением с длиной волны 546 нм, была установлена следующая экспериментальная зависимость полуширины линии:

$$\delta(\lambda_l)[\text{см}^{-1}] = \begin{cases} 5.3, & T < 100\text{K} \\ 0.079 \pm 0.003 \cdot T - 2.9 \pm 0.5, & 130\text{K} < T < 300\text{K} \end{cases} \quad (1)$$

На рис. 5 хорошо видно, что линии спектра с понижением температуры кристалла сдвигаются в область коротких длин волн. Обработка результатов изме-

рений положений линий в спектре показала, что сдвиг всех линий носит линейный характер (рис. 6, б):

$$\begin{aligned}\lambda_1[\text{нм}] &= (0.0056 \pm 0.0003)T + (704.33 \pm 0.06), \\ \lambda_2[\text{нм}] &= (0.0065 \pm 0.0005)T + (702.79 \pm 0.09), \\ (\lambda_3, \lambda_4)[\text{нм}] &= (0.0051 \pm 0.0005)T + (687.11 \pm 0.09).\end{aligned}\quad (2)$$

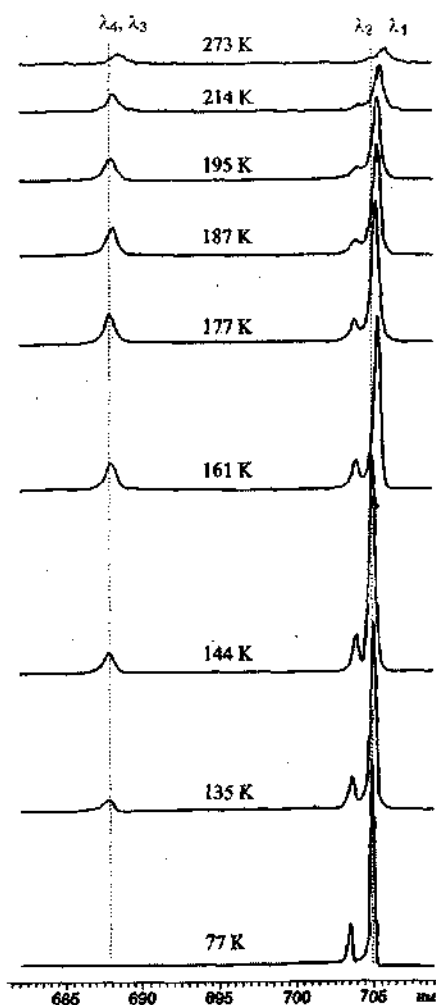


Рис. 5. Термическое поведение спектра ФЛ кyanита. Длина волны возбуждающего излучения 546 нм.

Так как термическое уменьшение среднего расстояния Cr-O приводит к смещению центра тяжести дублета в сторону более коротких волн, можно заключить, что R-дублет с более коротковолновым положением соответствует октаэдрическим позициям с меньшим расстоянием Cr-O. R-дублет линий λ_2, λ_3 сдвинут по отношению к дублету λ_1, λ_4 при одинаковых температурах примерно на 0.7 нм в сторону коротких длин волн, поэтому первый должен быть отнесен к октаэдрам с меньшим средним расстоянием Cr-O, т.е. к октаэдрам с Al1 и Al4 (средняя длина связи Al-O около 1.90 Å). Два других октаэдра с Al2 и Al3 имеют заметно большую длину связи (1.91–1.92 Å), ионы хрома в этих позициях могут быть соотносены с R-линиями излучения λ_1, λ_4 .

На рис. 6 (в) приведены значения расщеплений уровня 2E , определяемых по спектрам как расщепления компонент в двух R-дублетах ФЛ – $\Delta E_1 = (1/\lambda_4 - 1/\lambda_1)$ и $\Delta E_2 = (1/\lambda_3 - 1/\lambda_2)$ – в зависимости от температуры кристалла. В пределах погрешности измерений величины ΔE в температурном интервале 77–300 К можно считать постоянными. В среднем в данном температурном интервале значения расщеплений составляют $\Delta E_1 = 329 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_2 = 357 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с опубликованными данными (327.1 и 356.9 см^{-1} [6]).

Если пренебречь различиями в спектральном положении компонент R-дублетов различных позиций ионов в кианите (т.е. $\lambda_1 \approx \lambda_2$, $\lambda_4 \approx \lambda_3$), то температурный ход отношения интегральной интенсивности коротковолнового (λ_3, λ_4) и длинноволнового (λ_1, λ_2) компонент ФЛ можно описать простым Больцмановским соотношением:

$$\frac{S(\lambda_3, \lambda_4)}{S(\lambda_1, \lambda_2)} \approx F \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где ΔE – величина расщепления R-дублета, F – константа. Если в качестве ΔE использовать среднюю для двух R-дублетов величину 343 см^{-1} , то уравнение (3) удовлетворительно воспроизводит экспериментальную зависимость (рис. 7), что,

с одной стороны, подтверждает принятую интерпретацию четверки R-линий, а с другой – позволяет предложить использовать кристаллы кианита в качестве бесконтактного датчика температуры в интервале $77 - 300 \text{ К}$.

Вариации заселенности ионами хрома структурных позиций в кианитах песчаных осадков

Усредненную характеристику пробы кианита можно получить либо по спектрам ФЛ каждого кристаллика, либо по одному спектру ФЛ порошка из всех кристалликов. На рис. 8 приведены результаты контрольного эксперимента. Сначала был записан спектр одного кристаллика, а затем была произведена запись спектра приготовленного из него порошка. Спектр ФЛ кристалла оказался более интенсивным. В спектре порошка линии заметно уширились из-за возникновения при растирке дополнительных дефектов. Результаты обработки спектров даны в табл. 3. Отношение площадей под λ_1 - и λ_2 -линиями

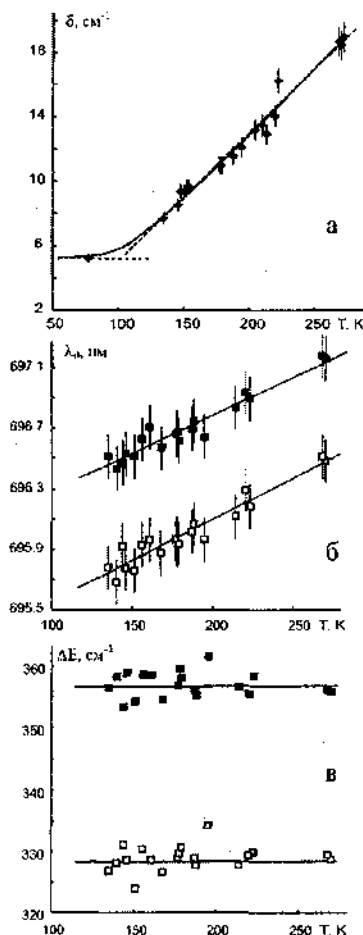


Рис. 6. Температурные зависимости полуширины линии (а), положения центра (б) и расщепления (в) в R-дублетах ФЛ кианита. Заливка черным цветом (б, в) – параметры для линий λ_1 и λ_2 , белым – параметры линий λ_3 и λ_4 .

ми в спектре порошка изменилось слабо, а отношение пиковых интенсивностей претерпело существенные изменения из-за уширения линий. Очевидно, что в случае применения порошковой методики регистрации спектров ФЛ кианитов необходимо использовать по возможности одинаково подготовленные препараты.

По спектрам нескольких кристалликов кианита был оценен динамический диапазон люминесцентных характеристик. Положения и ширины линий во всех спектрах ФЛ оказались практически постоянными. Значительные вариации значений были зафиксированы у пиковых интенсивностей линий $I_1^{(1)}$ (704.5 нм) и $I_2^{(1)}$ (703.3 нм) при 77 К. Поскольку размеры кристалликов кианита влияют на интенсивность свечения, значения пиковых интенсивностей нормировались на вес кристаллов ($I_1^{(1)}/m$ и $I_2^{(1)}/m$). Установлено также изменение значений соотношения между пиковыми интенсивностями (табл. 4).

Параметр, выводимый через соотношения интенсивностей линий от разных центров свечения, является более надежным, так как менее всего подвержен действию трудноконтролируемых аппаратных факторов. Значения параметра $I_2^{(1)}/I_1^{(1)}$ лежат в интервале от 0.18 до 0.33 (т.е. интенсивность линии I_1 может быть больше интенсивности линии I_2 в 3-5 раз). Численные характеристики $I_2^{(1)}/I_1^{(1)}$ зависят от концентрационного отношения со-

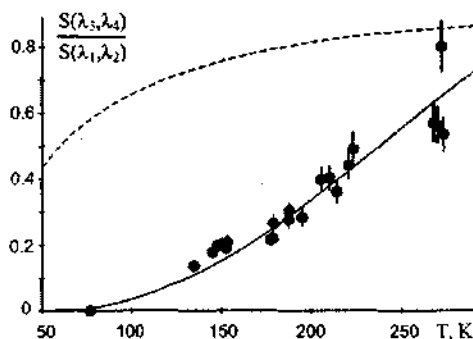


Рис. 7. Зависимость отношения суммарных площадей под ФЛ-линиями хрома R_1 и R_2 от температуры кристалла кианита. Сплошной линией показана теоретическая зависимость при $\Delta E = 343 \text{ см}^{-1}$, пунктиром – при $\Delta E = 30 \text{ см}^{-1}$.

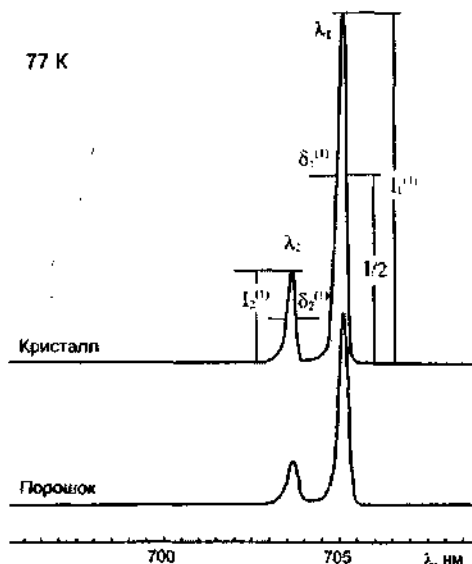


Рис. 8. Монокристалльные и порошковые спектры люминесценции кианита. Длина волны возбуждающего излучения 546 нм. Спектральная ширина щели монохроматора 0.16 нм. Обр. 1700(1)-ВАЙ-01, современный аллювий.

Таблица 3

Параметры R_1 -компонентов Cr^{3+} в спектрах кристаллика (0,4 мм) и порошка кианита, обр. 1700 (1)-ВАЙ-01

Препарат	$\delta_1^{(1)}$ нм	$\delta_1^{(2)}$ нм	$I_1^{(1)}$	$I_2^{(1)}$	$I_2^{(1)}/I_1^{(1)}$	$S_2^{(1)}/S_1^{(1)}$
Кристалл	$0,27_{\pm 0,01}$	$0,29_{\pm 0,01}$	$143_{\pm 1}$	$38_{\pm 1}$	$0,267_{\pm 0,002}$	$0,28_{\pm 0,02}$
Порошок	$0,32_{\pm 0,01}$	$0,36_{\pm 0,01}$	$81_{\pm 1}$	$19_{\pm 1}$	$0,229_{\pm 0,001}$	$0,25_{\pm 0,021}$

Примечание. $\delta_1^{(n)}$, $I_1^{(n)}$, $S_1^{(n)}$ – полуширина, интенсивность и площадь λ_1 -линии спектра ФЛ (рис. 8).

Таблица 4

Характеристики люминесценции ионов хрома в кристаллах кианита из аллювиальных отложений

Образец	Облик кристалла	Цвет	Масса, мг	$I_1^{(1)}$	$I_2^{(1)}$	$I_1^{(1)}/\text{нм}$	$I_2^{(1)}/\text{нм}$	$I_2^{(1)}/I_1^{(1)}$
1701/1-ВАЙ-01	коротко-призматический	бесцветный	0,5	69	13	$139_{\pm 16}$	$25_{\pm 3}$	$0,18_{\pm 0,01}$
1713/1-НВД-01	удлинено-призматический	бледно-голубой	1,8	78	17	$43_{\pm 2}$	$9,4_{\pm 0,5}$	$0,22_{\pm 0,01}$
1713/9-НВД-01	уплощенный, удлинено-призматический	бледно-голубой	0,7	83	22	$119_{\pm 10}$	$31_{\pm 3}$	$0,259_{\pm 0,006}$
1713/10-НВД-01	удлинено-призматический	бесцветный	0,2	6	2	$30_{\pm 8}$	$10_{\pm 2}$	$0,33_{\pm 0,01}$
1713/12-НВД-01	уплощенный, удлинено-призматический	бледно-голубой	1,1	58	18	$52_{\pm 2}$	$17_{\pm 1}$	$0,315_{\pm 0,005}$

ответствующих центров люминесценции при допущении, что общая концентрация Cr^{3+} достаточно низка (менее 0,5%), что в свою очередь не должно приводить к существенно искажающей спектральный состав реабсорбции.

Концентрационное соотношение центров, ответственных за свечение, обусловлено термобарическими характеристиками среды, в которой формировались кианиты. Для кианитов этой средой являются процессы метаморфизма, превращающие при высоких температурах и давлениях условно глинистые породы в метаморфические. Строго говоря, нет полной ясности в том, с чем связана заселенность разных структурных позиций Cr^{3+} . Но можно предположить, что равномерному заселению позиций должна была способствовать высокая температура процесса метаморфизма. Следовательно, вариация параметра $I_2^{(1)}/I_1^{(1)}$ скорее всего связана с различным происхождением кианитов и является типоморфным признаком.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных с литературными сведениями показывает, что спектры люминесценции кианитов из осадочных песчаных отложений представляют собой систему узких линий и широких структурированных сателлитных полос, связанных с переходами в Cr^{3+} . Узкие линии (R-линии) λ_1 (706 нм), λ_2 (705 нм), λ_3 (690 нм), λ_4 (689 нм) обусловлены резонансным механизмом свечения.

Характеры изменения положения полуширины, интенсивности и соотношения R-линий в зависимости от температуры, а также изменения соотношения R-линий в зависимости от длины волны возбуждающего света позволяют утверждать, что дублетными являются соответствующие пары линий λ_1 , λ_4 и λ_2 , λ_3 . Разбиение R-линий на две дублетные пары является проявлением структурно-неэквивалентных октаэдрических позиций Cr^{3+} в решетке кианита.

Температурно-зависимый характер ширины, интенсивности и положения R-линий позволяет использовать кианит в качестве материальной основы для создания бесконтактного датчика температуры в области 77–300 К.

Распределение ионов хрома по структурно-неэквивалентным позициям в структуре кианита может быть оценено по спектрам фотолюминесценции длинноволновой группы R-линий хрома (705–706 нм). Оптимальными условиями записи спектров являются возбуждение люминесценции в полосе поглощения ${}^4\text{T}_2$ при температуре регистрации спектров 77 К.

Отчетливо варьирующее соотношение интенсивностей линий ионов Cr^{3+} , заселяющих разные структурные позиции, является, по-видимому, типоморфным признаком, если исходить из предположения о связи структурного упорядочения в распределении Cr^{3+} с температурой кристаллизации кианита. Контраст в отношении интенсивностей линий люминесценции от структурно-неэквивалентных ионов Cr^{3+} должен возрастать с понижением температуры кристаллогенеза кианита (метаморфизма пород).

Кианиты песчаных отложений юга Республики Коми неоднородны по спектрам люминесценции Cr^{3+} , что может указывать, по крайней мере, на существование разных типов (фаций) исходных метаморфических пород, разрушение которых обеспечило поступление кластического материала в осадочный бассейн территории в среднеюрское время.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ 02-05-64747 и НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: Изд-во ВИМС, 2001. 312 с.
2. Грум-Гржимайло С. В., Пастернак Л. Б., Свиридов Д.Т. и др. Спектры рубина // Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 168–194.
3. Дедеев В. А., Молин В. А., Розанов В. И. Юрская песчаная толща Европейского Севера России. Сыктывкар, 1997. 80 с.
4. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
5. Тарашан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
6. Толстой Н. А., Лю Шунь-фу. Релаксационный спектр кианита // Оптика и спектроскопия, 1960. Т. IX. Вып.6. С. 787-791.
7. Толстой Н. А., Лю Шунь-фу, Лapidус М. Е. Кинетика свечения хромовых люминофоров // Оптика и спектроскопия, 1962. Т. XIII. Вып. 2. С. 243–249.
8. Troup G. J., Hutton D. R. Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in kyanite // Brit. J. Appl. Phys., 1964. V. 15. P. 1493–1499.

О ПОПУТНОЙ ДОБЫЧЕ ЗОЛОТА ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЕСКОВ И ПЕСЧАНО-ГРАВИЙНЫХ СМЕСЕЙ

Е. П. Калинин

Источником золота в природе являются месторождения трех геолого-промышленных типов: собственно золотые коренные (рудные), золотосодержащие месторождения цветных металлов (комплексные) и золотоносные россыпи.

За рубежом почти все золото добывается из коренных и комплексных месторождений и только несколько процентов – из россыпей. Основными объектами разработки в России всегда были и пока остаются россыпи, добыча золота из которых ведется более 250 лет. Однако тенденцией сегодняшнего дня является переход к добыче коренного золота, которая считается более экономической и экологичной.

В настоящее время в 28 субъектах Российской Федерации разведано более 200 коренных и 114 комплексных месторождений золота. При этом четверть коренных месторождений представлена мелкими объектами. Преобладающая часть запасов рудного золота приходится на крупные и весьма крупные (уникальные) месторождения (58% запасов), такие, как Сухой Лог, Куранахское, Нежданинское, Наталкинское, Олимпиадинское, Многовершинное, Аметистовое, Майское и др. [1]. Основные запасы золота в комплексных рудах сосредоточены в медно-колчеданных и медно-никелевых месторождениях Урала и Норильского района. В структуре сырьевой базы золота России коренные месторождения занимают 54% – по запасам, 80% – по прогнозным ресурсам и 33% – по добыче. Степень промышленного освоения запасов рудного золота пока невысока. Это объясняется несколькими факторами: отсутствием эффективных и экологически безопасных технологий переработки относительно бедных руд крупнейших месторождений, содержащих соединения мышьяка; неудовлетворительным проведением реконструкции и поддержания действующих производственных мощностей; сокращением инвестиций на строительство новых предприятий; большим правовым и экономическим риском, который сдерживает процессы инвестирования. Обеспеченность России запасами рудного золота при настоящем уровне добычи составляет более 100 лет. Если

до 2010 г. ввести в эксплуатацию все резервные объекты и достичь рубежа добычи в 160 т, то обеспеченность снизится до 15-17 лет, что явно недостаточно для устойчивого развития золотодобывающей промышленности страны.

Поэтому наряду с рудным золотом необходимо оценить потенциалы как золотоносных россыпей, так и нетрадиционных россыпных источников: техногенных, попутного золота при эксплуатации песков и песчано-гравийных смесей, мелкого и тонкого золота, недостаточно извлекаемого при существующих технологиях обогащения песков. В новых условиях запасы золота в техногенных отвалах становятся реальным потенциалом в укреплении минерально-сырьевой базы. Освоенность территорий размещения отвалов, отсутствие необходимости в проведении вскрышных работ и легкая промываемость техногенных песков повышают их привлекательность для повторной переработки. На примере россыпей Якутии запасы золота в них при переоценке по новым условиям нередко переходят в разряд промышленных. В целом запасы золота в техногенных отвалах России составляют не менее 18% от запасов россыпного золота [6]. А прогнозные ресурсы техногенных россыпей по количеству золота практически сопоставимы с балансовыми запасами аллювиальных россыпей и могут составить более 50% всего добытого в России россыпного золота [2].

Россыпные месторождения золота, развитые в пределах Русской платформы, можно разделить на две крупные группы: палеороссыпи и россыпи верхних горизонтов чехла платформы (преимущественно четвертичного возраста). По данным ЦНИГРИ, из 150 установленных россыпей проявлений золота более 65% приходится на россыпи второй группы [8].

На территории Республики Коми среди россыпей первой группы следует особо отметить богатые палеороссыпи в нижнепалеозойских конгломератах западного склона севера Урала на Кожымской площади и в девонских конгломератах Тимана. На Среднетиманской площади (поле Ичетью) выявлены первые россыпные месторождения в девонских конгломератах и галечниках. Золото в них находится в ассоциации с ювелирными алмазами, танталониобатами и редкоземельными минералами. Кроме того, работами Б. А. Голдина с соавторами начиная с 1984 г. установлена золотоносность юрских гравийно-галечниковых отложений бассейна р. Сысолы с максимальными содержаниями золота до 5.4 г/т и серебра до 2.5 г/т. При этом к перспективным на обнаружение золота относятся и бентонитовые (монтмориллонитовые) глины (до 0.02 г/т золота), залегающие на гравийно-галечниковом горизонте [4].

В ходе региональных геолого-съёмочных работ С. Н. Митяков установил ряд проявлений россыпной золотоносности (от знаковых до весовых) в мезозойских отложениях на юге РК [9]. Золотосодержащие объекты имеют природу россыпей аллювиального и, возможно, флювиогляциального генезиса, связаны со средне- и верхнечетвертичными отложениями, слагающими комплекс

надпойменных террас водотоков, дренирующих участки выхода на дневную поверхность континентальных красноцветов ветлужской серии нижнего триаса. В основании среднеюрских отложений, представленных кварцевыми песками с прослоями глин, залегает базальный горизонт, сложенный гравийно-галечно-песчаными отложениями. В последнем наряду с россыпным золотом обнаружены также пиропы и уваровит [9].

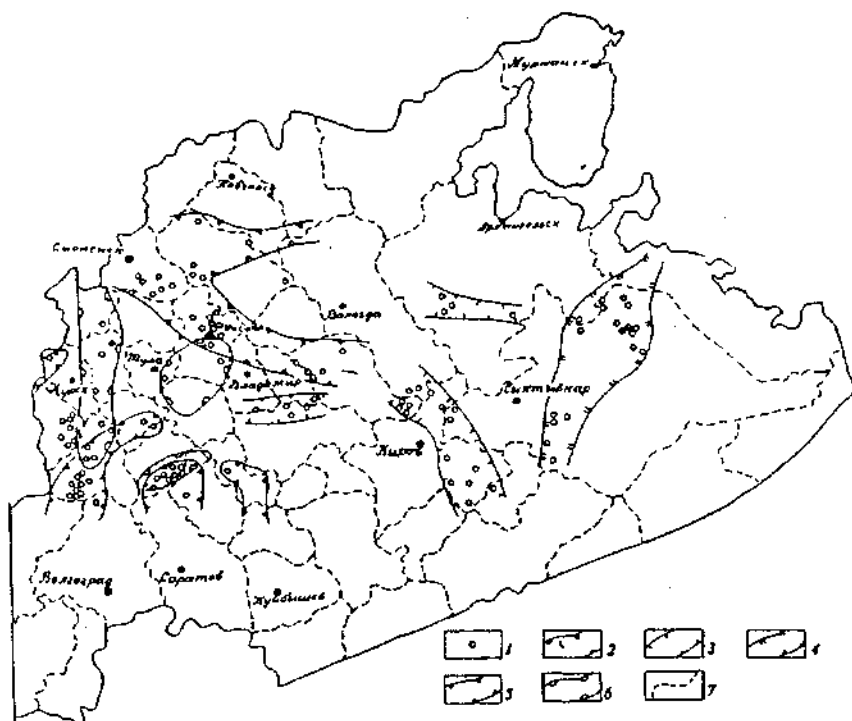
Россыпепроявления второй группы связаны главным образом с грубообломочными четвертичными отложениями ледникового, водно-ледникового и аллювиального генезиса, что характерно и для территории Республики Коми. Подобные образования находят широкое применение при дорожном строительстве и производстве разнообразных стройматериалов. Добываются пески и песчано-гравийные смеси и при расчистке речных фарватеров. В аллювии современных водотоков, по данным И. Ф. Мигачева [8], сконцентрирована половина всех известных россыпепроявлений золота второй группы. И дополнительно в этих россыпях практически повсеместно в различных концентрациях присутствует целая гамма таких минералов, как магнетит, рутил, титаномагнетит, ильменит, циркон и др.

Учитывая все эти факторы, специалисты ЦНИГРИ начиная с 1993 г. провели стартовые исследования по попутной добыче золота и других полезных компонентов из песчано-гравийных смесей с подготовкой соответствующих технологических схем. Результаты исследований подтвердили практическую возможность попутной добычи золота из этих пород.

Поисковые работы, проведенные специалистами ЦНИГРИ на востоке Костромской области и Камско-Вятском междуречье, позволили им выделить протяженную (около 1500 км) золотороссыпную Смоленско-Вятскую зону с прогнозными ресурсами металла в 200–250 т (см. рисунок). Золото здесь экономически целесообразно извлекать попутно при добыче песчано-гравийных смесей и расчистке фарватера рек. А впервые проведенная в 1998 г. прогнозная оценка попутного золота в песчано-гравийных смесях Русской платформы даже дала цифру в 280 т [1], что практически сопоставимо с масштабами годовой добычи золота во всей Российской Федерации [3].

В качестве еще одного источника попутного золота могут рассматриваться и желваковые фосфориты позднего мезозоя и палеогена, широко развитые в Вятско-Камском и Подмосковном бассейнах и вообще на территории Русской платформы, в том числе и в Республике Коми. Фосфориты в этом случае выступают как промежуточные коллекторы золота при россыпеобразовании [10].

Практически неисчерпаемые запасы песков и песчано-гравийных смесей Республики Коми также являются потенциальным источником попутной добычи золота и ассоциирующих с ним полезных компонентов (рутила, циркона и др.). По состоянию на 01.01.2002 г. на территории республики имеется 86 месторождений песков строительных, 65 месторождений песчано-гравийных



Площади развития потенциальных золотоносных месторождений различных генетических и геолого-промышленных типов [8].

1 – известные проявления золота; площади, перспективные на золотоносные месторождения; 2 – песчано-гравийные материалы (аллювиальные и ледниковые отложения четвертичного возраста); 3 – аллювиальные неоген-четвертичные россыпи; 4 – комплексные древние и современные аллювиальные россыпи; 5 – пегматоцирколиевые прибрежно-морские россыпи широкого возрастного диапазона; 6 – месторождения фосфоритов позднего мезозоя и палеогена; 7 – границы субъектов Российской Федерации.

смесей и одно месторождение стекольных песков с промышленными запасами по категории А+В+С₁:

песков строительных – 277 980 тыс. м³,

песчано-гравийных смесей – 126 882 тыс. м³,

песков стекольных – 4 851 тыс. м³.

В состоянии промышленной разработки на 01.01.2002 г. находятся 52 месторождения песков строительных с промышленными запасами (кат. А+В+С₁) 170 225 тыс. м³ и 39 месторождений песчано-гравийных смесей – 68 503 тыс. м³. Нами по запросу ЦНИГРИ была подготовлена докладная записка о современ-

ном состоянии минерально-сырьевой базы Республики Коми (песчано-гравийные смеси, пески) на 01.01.1998 г. с географической привязкой и вещественной характеристикой всех месторождений [5]. Это позволит продолжить поиск новых нетрадиционных источников золота при попутной эксплуатации тех или иных месторождений песков и песчано-гравийных смесей, а также при расчистке фарватера рек Сысолы, Вычегды и даже Печоры. Последнее настоятельно требуется и для нужд современного судоходства по этим водным артериям республики.

Как известно, в центральной части России разрабатывается около 200 месторождений песчано-гравийных смесей различного масштаба. В Северо-Западном и Центральном экономических районах действует более 20 крупных горно-обогатительных комбинатов с годовой переработкой до 5 млн. м³ горной массы. Расчеты эффективности попутного извлечения золота при производительности предприятия по горной массе 4 млн. м³ в год, при выходе песков фракции -3 мм в 60%, среднем содержании в них золота 250 мг/м³ и его извлечении в 50% от исходного содержания показали, что ежегодно возможно получение на таком комбинате 250-300 кг золота общей стоимостью около 12 млрд. руб. (в ценах 1994 г.). Капитальные затраты при этом могут окупиться в течение шести-девяти месяцев [8].

Самые элементарные расчеты с учетом реальных (правда, единичных) содержаний золота в подобных образованиях от 200–475 мг/м³ на Мезенско-Вашкинской площади и до 1000 мг/м³ на Немской площади юга Республики Коми [7] позволяют применить в первом приближении показатель среднего содержания золота, рассчитанный ЦНИГРИ для песчано-гравийных смесей Русской платформы и составляющий 250 мг/м³ (0.25 г/м³). При этом если предположить, что весь промышленный запас разрабатываемых песков и песчано-гравийных смесей Республики Коми (238 728 тыс. м³) был бы подвергнут переработке по технологии ЦНИГРИ [8], то объем попутной добычи золота мог бы достичь около 20 т. Теоретически же ресурсы попутного золота Республики Коми при их извлечении из песков и песчано-гравийных смесей с учетом всего объема утвержденных промышленных запасов составили бы более 35 т. Для сравнения: в период максимальной эксплуатации Кожымского россыпного района на Приполярном Урале с 1990 по 1996 г. было добыто всего 1364.7 кг золота [3].

Таким образом, на примере обсуждаемой проблемы выявляется необходимость дальнейших целенаправленных, научно и методически обоснованных исследовательских и геолого-разведочных работ по реализации металлогенического потенциала Русской платформы и ее осадочных комплексов. В этом крупном регионе (17% площади России, 60% населения страны) наиболее развиты почти все элементы производительных сил (избыток рабочей силы; промышленный и интеллектуальный потенциал; крупные горнообогатительные комбинаты; рентабельность и себестоимость добычи полезных ископаемых,

более низкая, чем в более отдаленных от центра субъектах федерации). Все это является основанием не только для теоретического прогнозирования, но и для реальной возможности поисков и добычи попутного золота и других полезных компонентов в центральных частях России, в том числе и на территории Республики Коми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беневольский Б. И., Иванов В. Н. Минерально-сырьевая база золота России на рубеже XXI в. // Минеральные ресурсы России, 1999. № 1. С. 9–16.
2. Беневольский Б. И., Кривцов А. И., Мигачев И. Ф. Проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы драгоценных металлов в России // Минеральные ресурсы России, 2001. № 6. С. 12–23.
3. Бурцев И. Н., Калинин Е. П., Бурцева И. Г. Республика Коми в минерально-сырьевом потенциале России (экономико-статистический очерк). Сыктывкар: Геопринт ИГ, 1997. 71 с.
4. Голдин Б. А., Тихонов Н. А., Лихачев В. В. Юрские золотоносные отложения бассейна р. Сысолы (на примере района с. Морово) // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопред. рег.: Материалы Всерос. конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 46–47.
5. Калинин Е. П., Калинин Э. П. Общераспространенные полезные ископаемые – фундамент индустриального развития южных районов Республики Коми // Южные районы РК: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения: Материалы III Всерос. науч. конф. Сыктывкар, 2002. С. 163–165.
6. Ковлеков И. И. Новый способ извлечения золота из техногенных песков // Горный журнал, 2002. № 2. С. 47–50.
7. Мапошова С. А. Минералогия россыпного золота Мезенско-Вашкинской и Немской площадей // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 11-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 118–121.
8. Мигачев И. Ф., Кальниченко С. С., Романчук А. И. Перспективы золотоносности Восточно-Европейской платформы // Отечественная геология, 1995. № 3. С. 53–57.
9. Митяков С. Н. К вопросу о россыпной золотоносности мезозойских отложений // Кайнозойские отложения Европейского Северо-Востока СССР и геология россыпей. Сыктывкар, 1987. С. 73.
10. Ясырев А. П. Желвачные фосфориты Русской платформы – промежуточный коллектор золота при россыпеобразовании // ДАН СССР, 1971. Т. 199. № 2.

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ Mg, Ni, Co “СЕРПЕНТИНЫ”
ИЗ ЛЕНИНГРАДСКОЙ КОЛЛЕКЦИИ
ПЕРМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

В. И. Силаев, В. Н. Филиппов, Л. Л. Ширяева

Весной 1976 г. в Минералогический музей Пермского государственного университета поступила коллекция синтетических параминералов, привезенная из Ленинграда З. А. Созыкиной. По сохранившимся преданиям, образцы, составившие “ленинградскую” коллекцию (самородная сурьма, кварц, слюды, разноокрашенные серпентины), были переданы кем-то из Ленинградского горного института. Точных указаний на того, кто именно передал коллекцию, не сохранилось. Однако в архивном журнале есть отметка, согласно которой, по крайней мере, синтетические слюды были представлены проф. Д. П. Григорьевым. Последнее, по мнению О. В. Франк-Каменецкой, делает весьма вероятным источником всех параминералов ленинградской коллекции Пермского государственного университета именно отдел искусственных минералов Горного музея при ЛГИ.

Как известно, основной фонд выше упомянутого отдела был создан в 1930-е гг. из более чем 150 искусственных минералов, полученных О. М. Аншелесом, М. П. Головкиным, А. С. Гинзбергом, Д. П. Григорьевым, Е. В. Исколь, Н. С. Курнаковым и др. [4]. Наиболее фундаментальные результаты в области экспериментального минералообразования в этот период были получены Д. П. Григорьевым, исследования которого концентрировались на синтезе слюд и амфиболов [2, 4, 5, 7, 8]. Однако, судя по реестру искусственных минералов Горного музея на 1938 г. [4], круг полученных в рассматриваемый период минералоподобных материалов был гораздо более широким, охватывая все основные типы и многие классы минералов: интерметаллиды, оксиды, сульфиды, галидные соединения, силикаты, алюмосиликаты, кислородные соли.

Особое место в ленинградской коллекции занимают три образца так называемых “серпентинов” – белого магниевых, светло-зеленого никелевого и розового кобальтового. Происхождение этих образцов представляет собой настоящую загадку, поскольку достоверных сведений о попытках синтеза в Ленинграде в 1930-е гг. именно серпентиновых минералов не сохранилось. Тем не менее известно, что какие-то работы в направлении получения и модифициро-

вания силикатов Ni и Co здесь в это время все-таки осуществлялись. На последнее указывают, в частности, упоминание в сводке Д. П. Григорьева среди искусственных минералов Горного музея ЛГИ о “кобальтовом силикате” [4], а также данные об экспериментах над природными и синтетическими силикатами Ni [1, 3, 6]. Следует также учитывать, что в 1940-е гг. в Москве [10], а в 1960-е гг. в Ленинграде [9, 14-16] возобновлялись эксперименты по синтезу силикатов. Нельзя исключить вероятности того, что продукты этих опытов могли сначала попасть в Горный музей ЛГИ, а затем – в Пермский госуниверситет.

Ознакомление с синтетическими “серпентинами” из ленинградской коллекции Пермского госуниверситета привело нас к твердому убеждению в том, что, несмотря на сохраняющуюся неопределенность своего происхождения, эти синтетические параминаралы заслуживают скорейшего включения в круг актуальных научных интересов.

Общая характеристика «серпентинов»

Материалом для исследований послужили три навески по 200–300 мг тонкодисперсных войлоко- или ватоподобных веществ, характеризующихся волокнистым, асбестовидным внутренним строением. Визуально эти вещества различаются только цветом. Первый из исследуемых образцов – белый, второй – светло-зеленый, третий – розовый. На основании энергодисперсионных спектров, полученных на аналитическом электронном микроскопе JSM 6400, можно сделать вывод о том, что все “серпентины” являются близкими друг другу силикатами, существенно различающимися только составом катионов (рис. 1): белый параминарал характеризуется Na-Mg составом катионов, светло-зеленый – Na-Ni, ро-

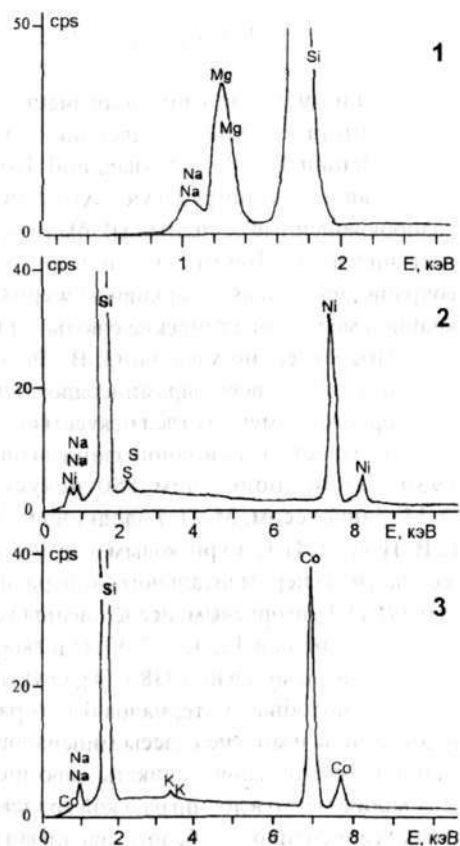


Рис. 1. Типичные энергодисперсионные спектры синтетических “серпентинов”: 1 – белого, 2 – зеленого, 3 – розового.

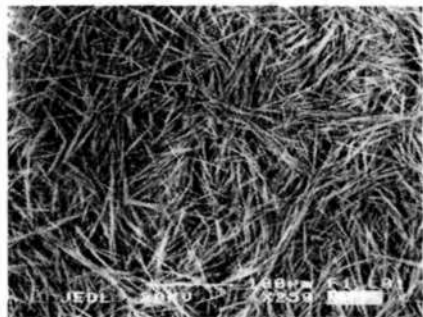


Рис. 2. РЭМ-изображение волокнистого агрегата белого натрий-магниевого "серпентина" в режиме вторичных электронов.

зовый – Na-Co. В качестве существенных примесей в зеленом "серпентине" установлена сера, а в розовом – калий. Кроме того, по данным спектрального полуколичественного анализа, в составе зеленого "серпентина" присутствуют (в скобках содержание в г/т): Mn и Ti (по 8 каждый), Cu (8–45), Co (0–250), La (0–100), Mg (100–500). В целом рассматриваемые синтетические фазы резко отличаются от природных минералов малым ассортиментом и низкой концентрацией элементов-примесей.

Под растровым электронным микроскопом исследуемые параминералы сложены пористым спутанно-волокнистым агрегатом варьирующих по длине и толщине волосовидно-игольчатых индивидов.

Белый Na-Mg "серпентин" характеризуется наиболее однородным сложением (рис. 2). Толщина его волокон колеблется в интервале 1–5 мкм, длина достигает 100 мкм. Удлинение большинства индивидов изменяется в пределах от 20 до 100.

Зеленый Na-Ni "серпентин" имеет гораздо менее однообразное сложение, напоминающее текстуру свалявшейся шерсти. Последнее выражается присутствием обособленных участков относительно плотного строения, разделенных более пористым агрегатом волокон (рис. 3, а). Размер упомянутых участков колеблется в пределах от 20 × 40 до 40 × 180 мкм. Толщина наиболее тонких волокон составляет примерно 0.1–0.2 мкм, их длина достигает 10 мкм. Удлинение таких индивидов колеблется от 20 до 150 (рис. 3, б). Кроме описанных волокон в зеленом "серпентине" встречаются единичные игольчатые индивиды, толщина которых достигает 1.5–2.0, а длина 40–50 мкм. Удлинение таких игл не превышает 25–30 (рис. 3, в).

Специфической особенностью агрегатов рассматриваемого параминерала являются включения в него единичных склонных к идиоморфизму микрокристаллов галита (рис. 3, в). Размер последних колеблется в интервале 20–35 мкм. Очевидно, что факт обнаружения включений галита согласуется с вхождением в состав исследуемых синтетических силикатов натрия.

Розовый Na-Co "серпентин" характеризуется наиболее совершенным волокнистым строением (рис. 4, а). Волокна по своей толщине подразделяются здесь также на два типа: тонкие и толстые. Толщина тонких волокон колеблется в пределах 0.15–0.30, а толстых – 0.7–0.9 мкм. Длина волокон обоих типов достигает 125–150 мкм, что приводит к следующим характеристикам удлинения:

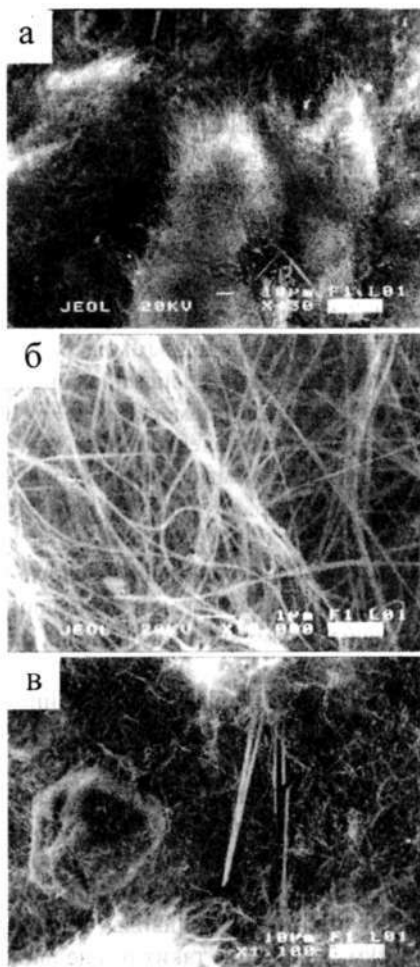


Рис. 3. РЭМ-изображения волокнистого агрегата зеленого натрий-магний-никелевого и натрий-никелевого “серпентина” в режиме вторичных электронов. Пояснения в тексте.

эндозффекты и скоррелированные с ними потери массы связаны с двухэтапной термической дегидратацией исследуемой фазы, как это бывает у многих минералов с летучими валентными анионами (OH, F, Cl).

для тонких волокон – 500–600, для толстых – 100–200. Кроме волокон в строении розового параминерала установлены единичные глобулярные формы, находящиеся в сростании с волокнами. Диаметр глобул изменяется от 3.5 до 5.0 мкм (рис. 4, б). Химический состав глобулярных форм определен рентгено-спектральным методом, мас. %: SiO_2 77.35; Al_2O_3 0.68; CoO 13.6; Na_2O 4.9; K_2O 0.39; SO_3 0.49. Расчеты показывают, что величина атомной пропорции O/Si в этих образованиях составляет примерно 2.2, а пропорция между суммой металлов и кремнием едва достигает 0.28. Все это приводит к предположению о том, что исследуемые глобулы представляют собой стеклоподобную фазу на основе SiO_2 . Полный состав этой фазы, судя по данным микрозондового анализа, имеет следующий вид: $0.82 \text{ SiO}_2 \cdot 0.12 \text{ CoO} \cdot 0.05 (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \cdot 0.01 (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3)$.

Общий характер кривой нагревания зеленого “серпентина” (рис. 5) свидетельствует об аномально низкой теплопроводности исследуемых параминералов, что, очевидно, связано с их волокнисто-пористым сложением. Из зафиксированных на кривой ДТА пяти эндозффектов небольшой интенсивности два приходятся на интервал 150–300°C, а три – на интервал 550–750°C. Указанным выше температурным интервалам отвечают два этапа потери массы в 5.28 и 11.11 % от исходной. Можно предполагать, что отмеченные

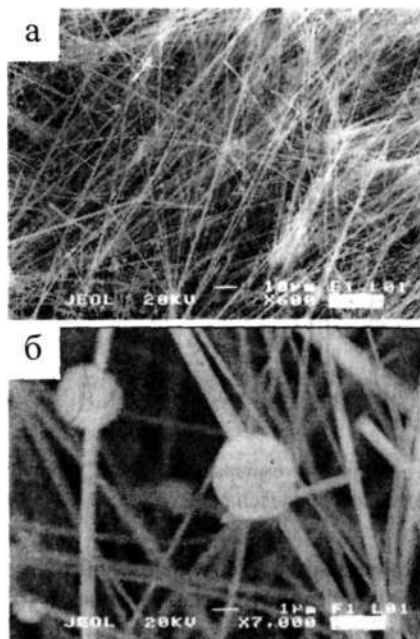


Рис. 4. РЭМ-изображение волокнистого агрегата розового натрий-кобальтового "серпентина" в режиме вторичных электронов. Пояснения в тексте.

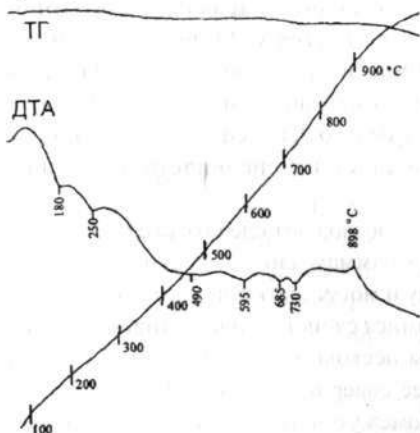


Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа зеленого "серпентина". Кривые: ДТА—нагревания, ТГ—потери массы.

Кроме упомянутых выше эндоэффектов на кривой ДТА наблюдается небольшой экзоэффект с максимумом около 900°C, который можно связать с явлениями спекания и структурной перестройки продуктов обжига. Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 6, табл. 1), что конечным продуктом обжига является хорошо окристаллизованный ромбический ортосиликат состава Ni_2SiO_4 , аналогичный минералу из группы оливина — либенбергиту. Следует отметить, что полученный нами синтетический аналог либенбергита впервые был синтезирован и правильно проинтерпретирован Д. П. Григорьевым еще в 1937 г. [3], когда сам природный минерал не был известен.

Рентгенофазовая идентификация

Фазовая диагностика синтетических "серпентинов" осуществлена рентгенодифракционным методом (порошковые препараты, ДРОН-2, KCu_α , $V = 3$ кВ, $I = 20$ мА, скорость записи 2 град/мин). На всех рентгенограммах были зафиксированы по одному интенсивному базальному отражению в области углов 2θ 8–12° и по две серии широко варьирующих по интенсивности рефлексов в областях углов 17–34° и 37–62° (рис. 7, табл. 1). По положению важнейших рефлексов и соотношению их интенсивностей все три дифрактограммы имеют несомненное сходство между собой.

Полученные нами рентгеновские данные свидетельствуют о достаточно хорошей окристаллизованности исследуемых параминералов. Небольшое уширение некоторых дифракционных

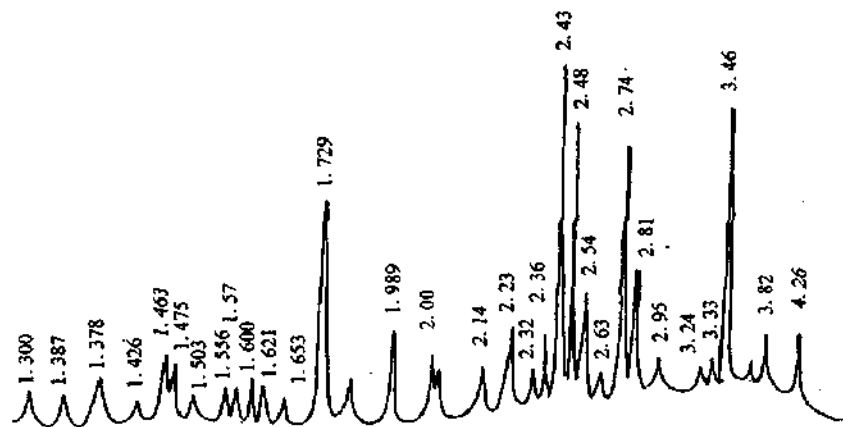


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма продукта обжига до температуры 1000°C зеленого “серпентина”. Величина межплоскостных расстояний приведена в Å.

пиков может быть приписано влиянию микроволокнистого строения образцов [13]. Имеющийся на всех трех дифрактограммах “горб” в области углов 16–40° свидетельствует и о некоторой структурной разупорядоченности “серпентинов”. Последнее, как известно, часто характеризует именно синтетические материалы. Весьма показательно, что высота “горбов” на рассматриваемых дифрактограммах (т.е. интенсивность соответствующих полос в рентгенодифракционных картинах) обратно коррелируется с числом и интенсивностью рефлексов, особенно базальных. На дифрактограмме белого параминерала “горб” интенсивностью около 15–20 усл.ед. сочетается с 11 рефлексами, на дифрактограмме зеленого наблюдаются “горб” интенсивностью 8–10 усл.ед. и 9 рефлексов, а на дифрактограмме розового – “горб” интенсивностью 5–8 усл.ед. и 18 рефлексов. В этом же направлении от белого “серпентина” к зеленому и затем к розовому последовательно возрастает интенсивность базального отражения в пропорции 1 : 1.4 : 1.55.

Результаты рентгеновских исследований позволяют сделать следующий общий вывод. Судя по полученным дифрактограммам, синтетические “серпентины” относятся к одному структурному типу и могут быть сопоставлены с минералами низших сингоний, характеризующимися слоистым или ленточным структурным мотивом. При этом параминералы несколько различаются по степени кристаллического совершенства. Наименее совершенным является, очевидно, белый натрий-магний “серпентин”, промежуточным – зеленый натрий-магний-никелевый, наиболее совершенным – розовый натрий-кобальтовый.

В целях фазовой идентификации мы провели сопоставление полученных дифракционных данных с эталонными дифрактограммами семи силикатов (картотека ASTM), являющихся хорошими примерами реализации слоистого, сло-

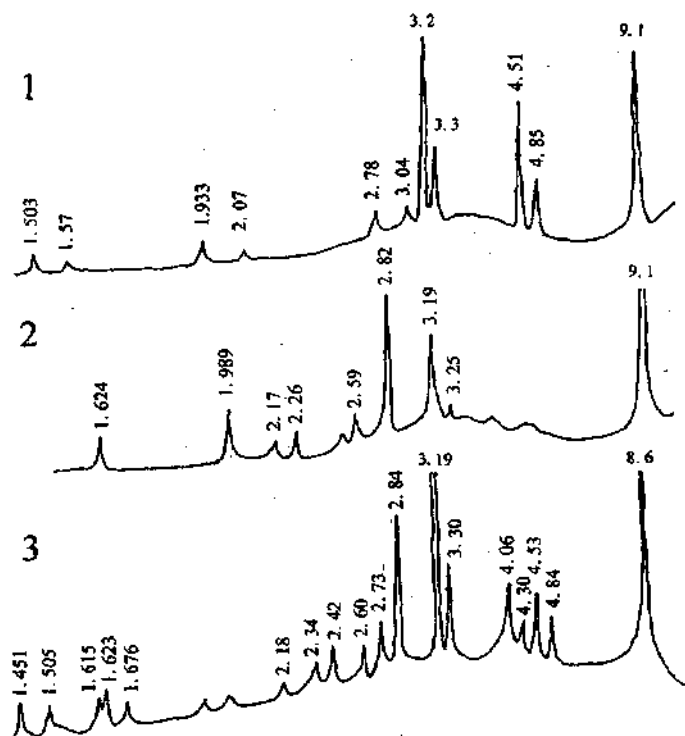


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы синтетических "серпентинов": 1 – белого натрий-магниевого, 2 – зеленого натрий-магний-никелевого и натрий-никелевого, 3 – розового натрий-кобальтового. Величина межплоскостных расстояний приведена в Å.

исто-ленточного и ленточного структурных мотивов. Результаты такого сопоставления приводятся ниже.

Серпентин-хризотил, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. На эталонной дифрактограмме в области углов 2θ 2–60° наблюдаются 27 рефлексов. Относительное совпадение рефлексов: у белого "серпентина" – 6 линий из 11 (55 %), у зеленого – 5 из 9 (56 %), у розового – 12 из 18 (67 %). Соотношения интенсивностей рефлексов на дифрактограммах рассматриваемой модели и исследуемых параминералов весьма различаются.

Антигорит – листоватый серпентин. На эталонной дифрактограмме 28 линий. Относительное совпадение рефлексов: у белого "серпентина" – 1 линия (9 %), у зеленого – 3 (33 %), у розового – 7 (39 %). Соотношения интенсивностей рефлексов на рентгенограммах модели и параминералов весьма различаются.

Таблица 1

Рентгеновские дифрактограммы синтетических «серпентинов» и продукта их обжига
при температуре 1000°C

1		2		3		4	
d, Å	I, усл. ед.	d, Å	I, усл. ед.	d, Å	I, усл. ед.	d, Å	I, усл. ед.
9.100	100	9.100	100	8.600	100	4.260	17
4.850	27	3.250	5	4.840	14	3.820	16
4.510	61	3.190	29	4.530	23	3.460	76
3.300	40	2.820	64	4.300	9	3.330	13
3.200	91	2.590	9	4.060	22	3.240	6
3.040	11	2.360	9	3.300	26	2.950	7
2.780	11	2.170	5	3.190	83	2.810	30
2.070	5	1.989	17	2.840	47	2.740	76
1.933	10	1.624	12	2.730	15	2.630	7
1.570	6	—	—	2.600	11	2.540	30
1.503	9	—	—	2.420	11	2.480	70
—	—	—	—	2.340	8	2.430	100
—	—	—	—	2.180	7	2.360	19
—	—	—	—	1.676	7	2.820	9
—	—	—	—	1.623	11	2.230	21
—	—	—	—	1.615	10	2.140	13
—	—	—	—	1.505	11	2.000	13
—	—	—	—	1.451	12	1.989	16
—	—	—	—	—	—	1.729	59
—	—	—	—	—	—	1.653	7
—	—	—	—	—	—	1.621	12
—	—	—	—	—	—	1.600	12
—	—	—	—	—	—	1.570	8
—	—	—	—	—	—	1.556	9
—	—	—	—	—	—	1.503	5
—	—	—	—	—	—	1.475	13
—	—	—	—	—	—	1.463	16
—	—	—	—	—	—	1.426	5
—	—	—	—	—	—	1.378	11
—	—	—	—	—	—	1.337	6
—	—	—	—	—	—	1.300	8

Примечание. 1, 2, 3 — соответственно бесцветный, зеленый и розовый «серпентины»; 4 — продукт обжига зеленого «серпентина».

Нонтронит, $\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2[\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На эталонных дифрактограммах от 1 до 15 линий. Относительное совпадение рефлексов: у белого “серпентина” – 2–3 линии (18–27 %), у зеленого – 1–4 (11–44 %), у розового – 4–5 (22–28 %). Соотношения интенсивностей весьма различаются.

Тальк, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. На эталонной дифрактограмме 23 линии. Относительное совпадение рефлексов: у белого “серпентина” – 7 линий (64 %), у зеленого – 3 (33 %), у розового – 5 (28 %). Соотношения интенсивностей рефлексов на дифрактограммах модели и белого параминерала близки, у остальных “серпентинов” – отличаются.

Лафлинит (лохлинит), $\text{Na}_2\text{Mg}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ряд сепиолита. На эталонной рентгенограмме 38 линий. Относительное совпадение рефлексов: у белого “серпентина” – 4 линии (36 %), у зеленого – 6 (67 %), у розового – 11 (61 %). Соотношения интенсивностей рефлексов на дифрактограммах модели и параминералов подобны.

Антофиллит, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$, ортоамфибол. На эталонной дифрактограмме 36 линий. Относительное совпадение рефлексов: у белого “серпентина” – 10 линий (91 %), у зеленого – 8 (89 %), у розового – 11 (61 %). Соотношения интенсивностей рефлексов весьма близки.

Рибекит, $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Fe}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$, клиноамфибол. На эталонной дифрактограмме 37 линий. Относительное совпадение рефлексов: у белого “серпентина” – 11 линий (100 %), у зеленого – 8 (89 %), у розового – 14 (78 %). Соотношения интенсивностей рефлексов весьма близки.

Изложенные выше результаты сравнительного анализа приводят к выводу о том, что по рентгеновским дифрактометрическим данным исследуемые параминералы обнаруживают наименьшее сходство именно с серпентиновыми минералами. Между этими моделями и нашими объектами выявляются наибольшие расхождения как по величинам межплоскостных расстояний, так и по соотношениям интенсивностей отражений. Точно такое же заключение можно сделать и по результатам сравнения синтетических “серпентинов” с нонтронитом и тальком.

Некоторое сходство исследуемые фазы обнаруживают с минералами сепиолитового ряда, особенно щелочными (лафлинитом). Однако и здесь фиксируются значительные отклонения рентгеноструктурных параметров от модельных, особенно у белого натрий-магниевого “серпентина”.

Еще более значительное совпадение по рентгенодифракционным свойствам выявляется при сравнении “серпентинов” с ромбическим амфиболом – антофиллитом. В этом случае у всех параминералов большая часть отражений и пропорции интенсивностей близко совпадают с таковыми на дифрактограмме соответствующей модели.

Наконец, максимальное сходство по рассматриваемым свойствам обнаруживается при сравнении исследуемых объектов с моноклинным амфиболом – ри-

бекитом. Здесь совпадают почти все межплоскостные расстояния и пропорции интенсивностей отражений.

Таким образом, по рентгеноструктурным данным рассматриваемые нами синтетические "серпентины" скорее всего могут быть определены как искусственные аналоги *моноклинных амфиболов*.

Особенности химизма

Анализ химического состава исследуемых параминералов осуществлен методом аналитической электронной микроскопии. При этом использовался сканирующий электронный микроскоп JSM 6400 с энергетическим спектрометром фирмы "Link" и волновым спектрометром "Microspres". В качестве стандартов для определения Si, Al, Na, Ni, Co применялись чистые металлы; Mg – пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; Ca – апатит $\text{Ca}_{10}(\text{P}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2$; Fe, S – пирит FeS_2 ; Cl – сильвин KCl. Исследовались комковидные сегрегации волокон в их естественном состоянии. В качестве электропроводящего материала использовался химически чистый углерод. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Синтетические параминералы являются силикатами с более или менее фиксированным содержанием Na и переменным содержанием Mg, Ni, Co. В качестве непостоянных, но существенных катионных примесей выступают K, Ca, Fe. Параминералы содержат летучие компоненты, представленные Cl и SO_3 . Фтор в исследуемых синтетических фазах нами не обнаружен. Дефицит суммы проанализированных компонентов свидетельствует о вероятном вхождении в состав летучих и гидроксил-иона.

Наиболее простым составом катионов отличается белый натрий-магниевый параминерал. Катионный состав зеленой фазы варьирует от натрий-магний-никелевого до натрий-никелевого. При этом игольчатые индивиды отличаются от волокнистых гораздо более сложным составом, обнаруживая примеси Ca, Fe и, вероятно, Co, установленного, как это было указано выше, спектральным полуколичественным анализом. Розовый параминерал имеет относительно простой состав. Его особенностью выступает постоянная примесь K в количестве 2–5 % от суммы щелочей.

Пересчет данных микрозондового анализа показывает, что атомная пропорция между кислородом и кремнием (O/Si) в исследуемых синтетических фазах колеблется в интервале 2.7–3.09, составляя в среднем 2.84. Очевидно, что приведенные цифры наиболее близки к значению соответствующей пропорции именно в амфиболах (O/Si = 2.75) и принципиально отличаются от величины этой пропорции в серпентиновых минералах и в других вышеобозначенных моделях (везде O/Si = 2.5).

Таким образом, расчет кремний-кислородного соотношения, так же как и данные рентгенофазовой идентификации, приводит к выводу о том, что ис-

Таблица 2

Химический состав синтетических «серпентинов»

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	54.05	47.82	48.37	43.13	45.56	45.14	50.97	51.23	50.98	50.38
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	26.01	—	—	—	15.24	10.93	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	0.26	0.19	—	—	—	—
FeO _{0.66}	—	—	—	—	0.85	0.82	—	—	—	—
NiO	—	32.64	32.61	34.71	18.88	17.00	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	31.03	30.15	32.16	31.75
Na ₂ O	14.26	13.29	13.65	10.68	11.05	10.36	11.77	11.53	11.59	12.57
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.57	0.87	0.65	0.4
SO ₃	0.68	1.04	—	—	0.46	0.37	0.38	0.78	—	—
Cl	—	—	0.73	0.56	2.06	2.06	—	—	—	—
Сумма	95.00	94.79	95.36	89.08	94.36	86.87	94.72	94.56	95.38	95.10

Примечание. 1 – белый «серпентин», волокно; 2 – зеленый «серпентин», по площади; 3, 4 – то же, тонкие волокна; 5, 6 – то же, иглы; 7–10 – розовый «серпентин», волокна.

Химические брутто-формулы параминералов без учета воды

(в скобках – атомная пропорция O/Si):

1 – $2.04\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.78\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.08\text{SO}_3$ (2.98);

2 – $2.15\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.37\text{NiO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.13\text{SiO}_3$ (2.82);

3 – $2.18\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.31\text{NiO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.21\text{Cl}$ (2.81);

4 – $1.92\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.15\text{NiO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.18\text{Cl}$ (2.88);

5 – $1.88\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.01\text{MgO} \cdot 0.05\text{CaO} \cdot 0.12\text{FeO} \cdot 2.65\text{NiO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.06\text{SO}_3 \cdot 0.62\text{Cl}$ (3.09);

6 – $1.78\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.914\text{MgO} \cdot 0.04\text{CaO} \cdot 0.12\text{FeO} \cdot 2.41\text{NiO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{SO}_3 \cdot 0.63\text{Cl}$ (2.91);

7 – $1.79\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.06\text{K}_2\text{O} \cdot 3.9\text{CoO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{SO}_3$ (2.72);

8 – $1.74\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.09\text{K}_2\text{O} \cdot 3.77\text{CoO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.09\text{SO}_3$ (2.7);

9 – $1.76\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.06\text{K}_2\text{O} \cdot 4.04\text{CoO} \cdot 8\text{SiO}_2$ (2.73);

10 – $1.93\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{K}_2\text{O} \cdot 4.03\text{CoO} \cdot 8\text{SiO}_2$ (2.75).

следованные нами синтетические фазы скорее всего являются амфиболами. Последнее дает основание провести расчет их химических брутто-формул на основе амфиболовой модели (табл. 2). Из выведенных формул следует достаточно характерная система атомных пропорций (табл. 3), анализ которой приводит к следующим выводам.

Практически все определения химического состава обсуждаемых параминералов обнаруживают сильное завышение содержаний Na и Mg относительно Ni и Co, а также суммарного содержания катионов относительно Si в сравнении со всеми выбранными нами минеральными моделями. Это скорее всего свидетель-

ствует о значительных погрешностях проведенного анализа. Максимальные диспропорции атомных соотношений зафиксированы при исследовании натрий-магниевого параминерала. При переходе к натрий-магний-никелевой, натрий-никелевой и натрий-кобальтовой фазам степень искажения пропорций последовательно сокращается. Все это свидетельствует о том, что наибольшие погрешности проведенного нами анализа связаны с определениями легких элементов, как это обычно бывает по причине несовершенства стандартов и, главное, сложного рельефа естественной поверхности анализируемых объектов.

Обсуждая упомянутое выше небольшое искажение O/Si-пропорции в изученных нами параминералах относительно амфиболовой модели, нельзя не отметить еще одну возможную причину этого. Не исключено, что в проанализированных нами синтетических силикатах часть ионов кобальта и никеля находится в трехвалентном состоянии и замещает кремний в тетраэдрических позициях, как это установлено, например, для железа в природных и синтетических слюдах. На возможность такого происхождения дефицита кремния относительно

Таблица 3

Важнейшие ионно-атомные пропорции в синтетических фазах
и минеральных моделях

Параминерал, модель	$Me^{+}/(Me^{2+}+Me^{3+})$	$(Me^{+}+Me^{2+}+Me^{3+})/Si$
1	0.71	1.23
2	0.98	1.08
3	1.01	1.08
4	0.74	1.12
5	0.55	1.33
6	0.65	1.13
7	0.95	0.95
8	0.97	0.93
9	0.9	0.99
10	0.98	0.99
Серпентин	0	1.5
Нонтронит	0.14	0.63
Тальк	0	0.75
Лафлинит	0.67	0.83
Антофиллит	0	0.88
Рибекит	0.4	0.88

Примечание. Последовательность анализов параминералов совпадает с таковой в табл. 2.

но металлов указывает, вероятно, и вхождение кобальта в вышеописанную стеклоподобную SiO_2 -фазу.

Учитывая сделанные выше замечания, мы приходим к выводу о том, что рассматриваемые нами синтетические фазы и по своему химическому составу скорее всего могут быть согласованы именно с щелочными амфиболами ряда рибекита-арфведсонита. При этом, однако, следует учитывать весьма необычный для известных в настоящее время природных амфиболов состав исследованных параминералов.

Спектры ИК - поглощения и некоторые особенности кристаллохимии

Инфракрасное поглощение синтетических силикатов анализировалось на спектрофотометре Specord M80 в интервале $400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ (таблетки KBr). Полученные спектры всех трех объектов оказались принципиально сходными между собой (рис. 8). В них можно выделить четыре области, объединяющие полосы разной природы (табл. 4).

В наиболее длинноволновой области ИК-спектров ($400\text{--}550\text{ см}^{-1}$) фиксируется серия полос, обусловленных деформационными колебаниями химических связей Si-O-Me . Сравнительный анализ показывает, что число этих полос явно уменьшается при переходе от натрий-магниевого силиката к натрий-магний-никелевому и далее к натрий-кобальтовому. В этом же направлении происходит последовательное смещение полос в сторону более длинных волн (см^{-1}): $410 \rightarrow 435 \rightarrow 440$; $475 \rightarrow 456$; $500 \rightarrow 494 \rightarrow 488$; $535 \rightarrow 500$. Очевидно, что все это связано с вариацией состава катионов октаэдрической координации и с различиями в кристаллическом совершенстве исследуемых параминералов.

В области $600\text{--}720\text{ см}^{-1}$ фиксируются 2–4 полосы относительно небольшой интенсивности, появление которых приписывается валентным колебаниям связей Si-O-Me . Здесь также обнаруживается сдвиг полос в зависимости от состава октаэдрических катионов (в направлении $\text{Mg} \rightarrow (\text{Mg}+\text{Ni}) \rightarrow \text{Co}$): $645 \rightarrow 630 \rightarrow 620$; $675 \rightarrow 660 \rightarrow 652\text{ см}^{-1}$.

Серия полос инфракрасного поглощения в области $950\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями связей Si-O-Si в кремнекислородных тетраэдрах. Именно поэтому положение этих полос в спектрах всех трех исследуемых фаз практически совпадает.

К рассматриваемой области примыкает полоса валентных колебаний связи H-O-Me , положение которой в ряду силикатов $\text{Mg} \rightarrow (\text{Mg}+\text{Ni}) \rightarrow \text{Co}$, так же как и полос колебаний Si-O-Me , смещается в область более длинных волн: $1176 \rightarrow 1166 \rightarrow 1130\text{ см}^{-1}$.

И наконец в области $3650\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах фиксируются две-три полосы, которые приписываются валентным колебаниям в OH -группах. В отношении этих полос также устанавливается некоторая тенденция к сдвигу в сто-

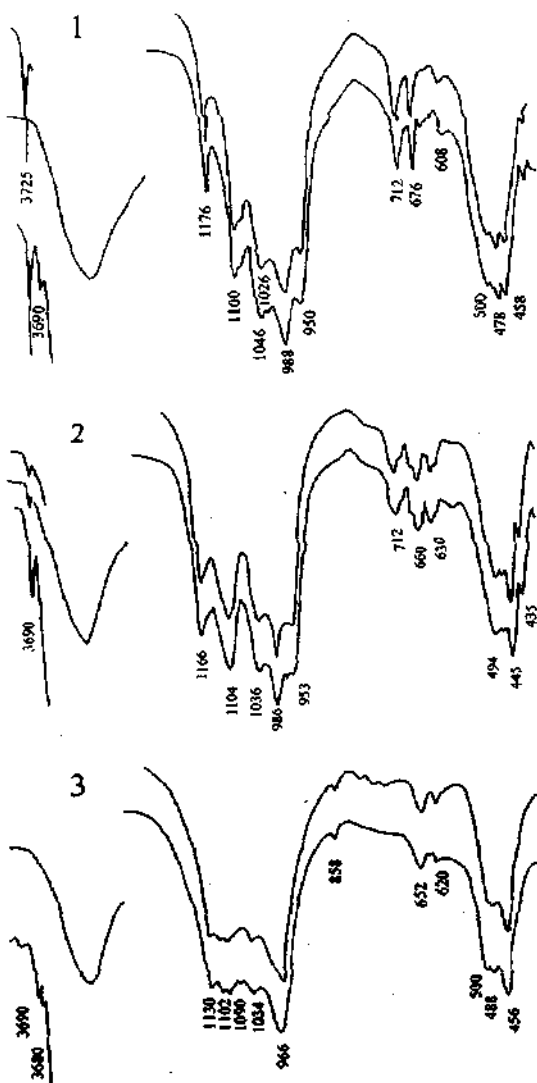


Рис. 8. Спектры инфракрасного поглощения синтетическими "серпентинами": 1 – белым натрий-магнелием, 2 – зеленым натрий-магний-никелевым и натрий-никелевым, 3 – розовым натрий-кобальтовым. Волновые числа приведены в см^{-1} .

рону более длинных волн в зависимости от состава октаэдрических катионов (см^{-1}): Mg (3725–3690) $\rightarrow$ Mg-Ni (3700–3690) $\rightarrow$ Co (3690–3680).

Рассмотренные выше ИК-спектры явно отражают кристаллохимию сложных силикатов и наиболее близко совпадают со спектрами именно амфиболов [11]. В рамках такой модели находит объяснение и обнаруженное смещение многих полос поглощения в зависимости от состава октаэдрических катионов. Судя по всему, в этом проявляется эффект влияния на силу ковалентных связей Si-O и H-O поляризующих свойств катионов. Именно переход от относительно слабо поляризующих ионов Mg^{2+} к более сильно поляризующим – Ni^{2+} и Co^{2+} , вероятно, и приводит к зафиксированным нами смещениям положения соответствующих полос ИК-поглощения в сторону более длинных волн. Следует также отметить, что фиксация в ИК-спектрах полос, связанных с валентными колебаниями OH -групп, подтверждает высказанное выше предположение о вхождении в состав исследуемых фаз гидроксильных ионов.

Таблица 4

Частоты полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах синтетических "серпентинов" и продукта их обжига

Колебания химических связей	"Серпентин"			Ni_2SiO_4
	Бесцветный	Зеленый	Розовый	
Деформационные Si-O-Me	410, 458, 475, 482, 500, 510, 535	435, 445, 475, 494	456, 488, 500	470, 490
Валентные Si-O-Me	608, 645, 676, 712	630, 660, 675, 712	620, 652	580, 618, 665
Валентные Si-O-Si (в тетра- эдрах)	950, 988, 1005, 1030, 1046, 1093, 1100	953, 965, 986, 1005, 1036, 1090, 1104	966, 970, 980, 1034, 1070, 1090, 1102	778, 825, 983, 1120
Валентные H-O-Me	1176	1166	1130	Не обн.
Валентные в OH- группах	3690, 3699, 3725	3690, 3700	3680, 3688, 3690	Не обн.

Значительный интерес представляет ИК-спектр полученного нами в результате обжига зеленой фазы синтетического Ni_2SiO_4 (рис. 9, табл. 4). В соответствующем спектре выявляются две группы интенсивных полос поглощения, однозначно соответствующих полосам в ИК-спектрах как форстерита, так и лубенбергита [11]. Такой характер спектра согласуется с данными о промежуточном Mg-Ni составе зеленого параминерала, за счет которого при обжиге и образовался синтетический ортосиликат никеля.

Заключение

Проведенные нами исследования показали, что искусственные "серпентины" из ленинградской коллекции Пермского госуниверситета на самом деле являются синтетическими аналогами моноклинных амфиболов ряда рибекита-арфведсонита. Об этом свидетельствуют их рентгеноструктурные свойства, химизм, важнейшие кристаллохимические пропорции, спектры инфракрасного поглощения. Многие особенности изученных параминералов приводят к предположению о пиротенном, расплавленном методе их получения. На последнее, в частности, указывают и включения кристаллов галита, и микросферулы кобальтсодержащей стеклоподобной фазы, и вхождение в состав синтетических силикатов серы и хлора. Вероятно, именно использование NaCl в качестве доба-

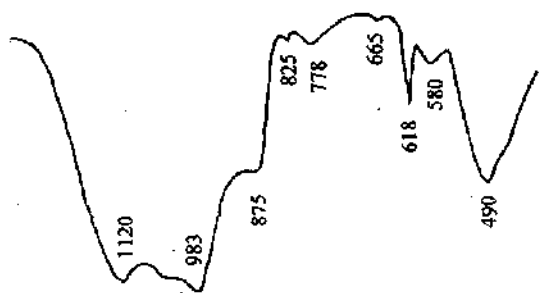


Рис. 9. Спектр инфракрасного поглощения продукта обжига зеленого "серпентина". Волновые числа приведены в см⁻¹.

вок и привело к щелочному составу синтетических амфиболов. Явная устойчивость содержания Na в этих фазах на фоне широкого варьирования количеств Mg, Ni и Co свидетельствует об эффекте буферирования концентрации щелочей в ходе экспериментов. Как известно, в опытах специалистов ленинградской школы для ускорения реакций в расплавных экспериментах широко применялось избы-

точное введение "минерализаторов и плавней" в шихту [5, 14].

Однако выводу о связи исследованных нами искусственных амфиболов с деятельностью экспериментаторов школы Ленинградского горного института мешает то обстоятельство, что ленинградские работы по синтезу амфиболов в 1930-е гг. велись только на основе природных пироксенов путем их сплавления с флюидогенными минерализаторами [2, 8]. Состав получаемых таким способом амфиболоподобных силикатов был прямой производной состава исходных минералов. Очевидно, что таким способом можно было получить кальциевый синтетический амфибол [7], но не никелевый и тем более кобальтовый, природные аналоги которых практически не известны и в настоящее время.

Синтез собственно Ni-Co-содержащих параамфиболов был успешно осуществлен в Ленинграде сотрудниками Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова только в 1960-х гг. Сопоставление результатов наших исследований с опубликованными ранее данными [9, 14-16] указывает на несомненное сходство изученных нами фаз именно с синтетическими материалами, полученными группой А. Д. Федосеева пирогенным методом. Это дает нам основание предположить, что искусственные клинопироксены, попавшие из Ленинграда в Пермский госуниверситет, являются частью реализованной в Институте химии силикатов программы синтеза неорганических асбестовидных материалов.

Может создаться впечатление, что изученные нами синтетические фазы, особенно кобальтовая, не имеют и даже не могут иметь аналогов среди природных минералов. Однако вполне возможно, что это уже не так. В последние годы на Полярном Урале нами был выявлен весьма необычный магний-никель-кобальтовый амфиболоподобный силикат — фаза "О" состава $(\text{Mg, Fe, Mn})_4(\text{Co, Ni})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_{2-3}$ [12], которая по многим своим свойствам напоминает выше рассмотренные синтетические параминералы. Нам представляется, что этот факт

является еще одной яркой иллюстрацией открытой П. Н. Чирвинским [17] возможности экспериментального предсказания новых видов, классов и даже типов минералов.

Благодарности и посвящение

Авторы благодарят И. И. и Е. В. Чайковских за предоставление вещества для исследований, а Д. П. Григорьева, О. В. Франк-Каменецкую и Е. Б. Трейвуса за консультации. Работа посвящена светлой памяти

Людмилы Алексеевны Хорошиловой-Януловой,

оказавшей значительное влияние на развитие научно-аналитических и экспериментальных исследований в геологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева Е. Ф., Годлевский М. Н. Рентгенометрическое изучение гидросиликатов никеля // ЗВМО, 1937. № 1. С. 51–106.
2. Григорьев Д. П. Искусственное получение амфиболов // ЗВМО, 1939. № 3. С. 171–191.
3. Григорьев Д. П. Кристаллические фазы системы NiO-SiO_2 // Бюл. МОИП. Отд. геол., 1937. Т. 15. № 2. С. 149–153.
4. Григорьев Д. П. Коллекция искусственных минералов Горного музея // ЗВМО, 1938. № 3. С. 544–548.
5. Григорьев Д. П. Новые идеи в синтетической минералогии // Природа, 1940. № 1. С. 47–50.
6. Григорьев Д. П. Окрашивание некоторых искусственных силикатов хромовой никеля // ЗВМО, 1938. Ч. 67. № 1. С. 63–66.
7. Григорьев Д. П. Синтез кальциевого амфибола // ЗВМО, 1940. № 1. С. 23–27.
8. Григорьев Д. П., Гурецкая В. В. Искусственное получение амфибола из расплава пироксена // ЗВМО, 1939. № 4. С. 556–558.
9. Корыткова Э. Н., Федосеев А. Д., Макарова Т. А. Синтез волокнистого амфибола на основе перекристаллизации оливина в гидротермальных условиях // ДАН СССР, 1968. Т. 182. № 6. С. 881–884.
10. Островский И. А. Искусственный щелочной гидроксил-амфибол // ДАН СССР, 1949. Т. 69. № 5. С. 667–670.
11. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 189 с.
12. Силаев В. И. Кобальтсодержащие квалузиты Полярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 132 с.
13. Соболева М. В. Минералогия волокнистых минералов группы амфиболов и серпентина. М.: Недра, 1972. 166 с.

14. Федосеев А. Д., Чigareва О. Г. Синтетический волокнистый фтор-магнийевый арфведсонит // ДАН СССР, 1964. Т. 156. № 5. С. 1130–1132.

15. Чigareва О. Г., Грум-Гржимайло С. В., Федосеев А. Д. Спектрофотометрическое исследование синтетических волокнистых фторамфиболов // ЗВМО, 1969. № 1. С. 96–101.

16. Чigareва О. Г., Федосеев А. Д. Термоаналитическое исследование синтетических волокнистых фторамфиболов // Минералогический сборник Львовского госуниверситета, 1966. № 20. Вып. 2. С. 209–223.

17. Чирвинский П. Н. Искусственное получение и предсказание новых минералов // ЗВМО, 1937. № 1. С. 47–50.

СВАНБЕРГИТ В КВАРЦИТОПЕСЧАНИКАХ ТЕЛЬПОССКОЙ СВИТЫ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

Н. Ю. Никулова, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова

Сванберgit $SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$ – редкий стронциевый сульфатофосфат группы бедантита, ранее в отложениях тельпоской (обеизской) свиты нижнего ордовика на Приполярном Урале не встречался. Известно, что образование минералов ряда сванберgit-гояцит происходит чаще всего в нижней части профиля выветривания и сопутствует ожелезненным разностям бокситов. Находки сванбергита известны в породах бокситоносных кор выветривания на Среднем Тимане [7]. Его присутствие отмечается также в породах метаморфизованной коры выветривания позднекембрийского возраста на Приполярном Урале [4]. Сванберgit, наряду с гематитом, дистеном, хлоритоидом, рутилом, мусковитом, алунином, андалузитом, апатитом и флоренситом, является типоморфным минералом лазуитоносных ассоциаций в кварцевых жилах Приполярного и Полярного Урала [5].

Нами сванберgit был обнаружен в кварцитопесчаниках тельпоской свиты нижнего ордовика при изучении литологического состава отложений на контакте с телом риолитов на северо-западном склоне г. Черной, где находится давно известное проявление лазулита в кварцевых жилах. Здесь, в 500 м от устья руч. Черного по азимуту 135° ЮВ, отмечаются коренные выходы и крупноглыбовые элювиальные развалы кварцитовидных песчаников тельпоской свиты (O_1tr_3), полого залегающие на отрогах г. Черной. Элементы залегания слоистости: азимут падения $20-30^\circ$ ССВ, угол $25-30^\circ$.

В точке наблюдения 3703 отмечается разлом с азимутом простирания 70° ВСВ, явно секущий по отношению к слоистости песчаников (рис. 1). Ширина зоны разлома составляет 200–250 м. В области предполагаемого сместителя находится линейно вытянутое тело кварц-полевошпатовых риолитовых порфиров ($лпV$) мощностью до 50 м, протягивающееся более чем на 300 м. В зонах лежащего и висящего блоков разлома кварцевые песчаники и риолитовые порфиры катаклазированы. На контакте в песчаниках отсутствует зона ороговикования, а в риолитах – закальная часть. Следовательно, риолиты по отношению к ордовикским песчаникам не являются рвушими, а, вероятнее всего, представля-

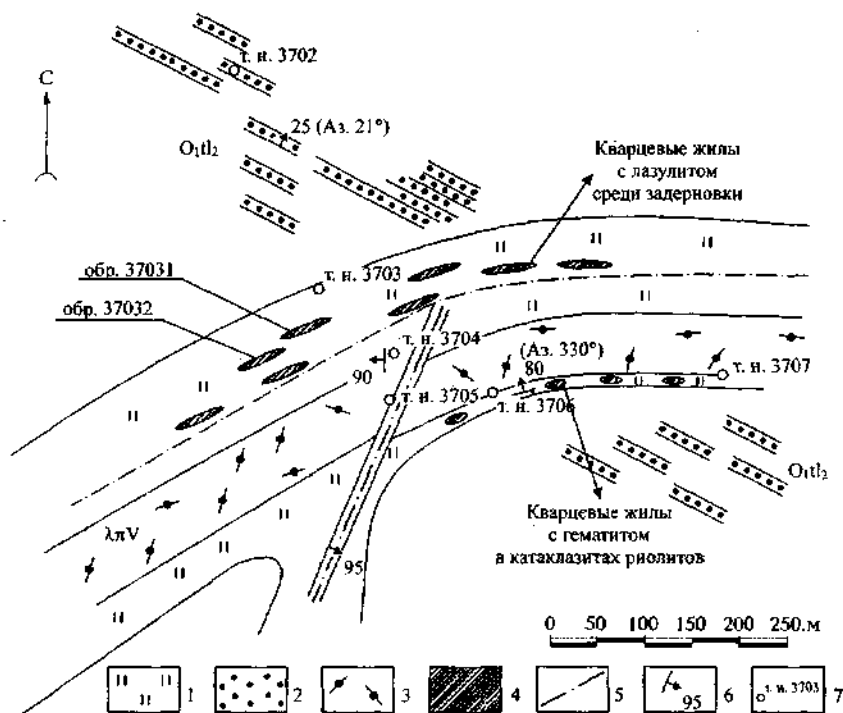


Рис. 1. Схематическая карта участка Лазулитового.

1 – почвенно-растительный слой; 2 – риолитовые порфиры ($\lambda\lambda V$); 3 – кварцито-песчаники (O_1tl_2); 4 – кварцевые жилы; 5 – предполагаемые разломы; 6 – элементы залегания; 7 – точки наблюдения.

ют собой тектонический пакет, по разлому выведенный на поверхность, что исключает контактовое воздействие риолитов на вмещающие породы. Имеются также сведения, достоверно подтверждающие доордовикский возраст риолитов хр. Малдынырд [6, 2, 3].

В всячем блоке риолитов ширина зоны разлома достигает 100 и более метров. Здесь обнаружено большое количество обломков жил молочно-белого кварца мощностью от 10 см до 1 м, содержащих гематит и лазулит. В элювиальных развалах были встречены песчаники, белые массивные и светло-серые с кремовым оттенком полосчатые. И те, и другие равномерно по всей массе цемента пропитаны лазулитом. В более темных разностях песчаников нами был найден сванбергит.

Макроскопически порода, содержащая сванбергит, представляет собой серый со слабым желтовато-розоватым оттенком мелкозернистый тонко-

горизонтальнослоистый песчаник. Слоистость обусловлена чередованием светлых более крупнозернистых слоев толщиной 1–2 мм и темных тонкозернистых толщиной 4–6 мм. В зоне перехода от этих песчаников к светло-серым массивным песчаникам, типичным для тельпосской свиты, на отдельных участках тонкозернистые темноцветные слои разорваны и проявляются в виде пятен овальной формы, образующих цепочки, в которых они вытянуты длинной осью по напластованию. В шлифе горизонтальнослоистого песчаника наблюдается полосчатая текстура, обусловленная чередованием слоев, отличающихся по цвету, структуре, текстуре и гранулометрическому составу.

Светлые слои имеют неравномерно-зернистую гранобластовую структуру и массивную текстуру. Обломочная часть представлена зернами кварца размером от 0.2 до 1.0 мм. Окатанность обломочного материала различная. В незначительном количестве (первые проценты) присутствуют удлиненные хорошо окатанные зерна, длинные оси которых располагаются под углом примерно 45–50° к слоистости, но большинство обломков крупнопесчаной размерности (0.6–1.0 мм) имеют угловатые очертания. Цемент порового типа перекристаллизован в сплошной гранобластовый кварцевый агрегат с редкими одиночными чешуйками серицита.

Сванбергит встречается в виде кристаллов, которые часто образуют скопления (рис. 2), а также в виде порфиробластов (1.5–2.0 мм) неправильной, расплывчатой формы. Кристаллы сванбергита прозрачные почти квадратной формы с высоким рельефом и низкими серыми цветами интерференции. Заметна спайность, направленная под углом примерно 60° к граням. Размер зерен 0.04–0.1 мм. Кристаллы и порфиробласты сванбергита занимают около 5–7% площади шлифа.

В сростках со сванбергитом изредка наблюдаются порфиробласты лазулиты величиной 0.3–0.5 мм. Встречаются единичные зерна лейкоксена размером 0.04–0.10 мм, имеющие округлую форму.

Темные слои характеризуются неравномерно-зернистой гранобластовой структурой основной ткани с цементом порового типа, представленным хаотически расположенными чешуйками серицита. В этих слоях кристаллы сванбергита занимают до 30–40% площади шлифа. Их размер изменяется от 0.016 до 0.08 мм (рис. 3).

Из аксессуарных минералов в шлифах наблюдаются лейкоксен, эпидот, сфен, турмалин и гематит. Анализ протоочки добавляет к этому списку циркон (в том числе циртолит), рутил, апатит и монацит.



Рис. 2. Скопление кристаллов сванбергита.



Рис. 3. Песчаник с большим количеством сванбергита.

Округлые зерна лейкоксена размером от 0.016 до 0.200 мм занимают 1–3% площади шлифа. Зерна лейкоксенизированного сфена величиной 0.05–0.06 мм имеют округлые неправильной формы очертания. Эпидот представлен зернами размером 0.04–0.05 мм овальной формы с высокими цветами интерференции. Турмалин встречен в виде обломочных зерен размером 0.02–0.03 мм. Гематит представлен пластинчатыми зернами и сростками зерен размером 0.2–0.03 мм.

Сванбергит образует кристаллы псевдокубического облика, полупрозрачные бледно-желтого или кремового цвета (рис. 4). Межплоскостные расстояния на дебаграмме ($\text{\AA}$, в скобках интенсивность): 3.48 (5), 2.96 (10), 2.21 (8), 1.897 (5), 1.753 (5), 1.636 (1). Рассчитанные по этим показателям параметры элементарной ячейки составили: $a = 6.99 \pm 0.02$; $c = 16.53 \pm 0.07$, что практически совпадает с эталонными ($a = 6.96$; $c = 16.8$) [1].

По данным микрозондового анализа (сканирующий микроскоп JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link, оператор В. Н. Филиппов) в составе сванбергита присутствуют, %: Al_2O_3 20.11–32.61; P_2O_5 13.16–19.36; SrO 12.95–18.75; SO_3 8.6–14.25; CaO 0.74–3.42.

Результаты полуколичественного спектрального анализа песчаника показывают повышенные содержания следующих элементов, г/т: Sr 7500, Ti более 1000, Zr 1000, Cr 42, в то время как в неизмененных кварцитопесчаниках тельпосской свиты эти показатели составляют обычно: Sr 24–32, Ti 420–750, Zr 100–130, Cr 24–32.

Таким образом, сванбергит, так же как и пиррофиллит, лазулит, хлоритонд и кианит, в какой-то степени может служить индикатором наличия древней коры выветривания. Однако остается вопрос: откуда взялись компоненты для его образования, в частности фосфор, необходимый и для формирования ассоциирующего с ним лазулита? Можно предположить три варианта.

1. Компоненты для формирования сванбергита местные – аутигенные.

В этом случае возникает проблема поступления стронция, источником которого могли бы служить раковинки фосфатных брахиопод – оболит, а строн-

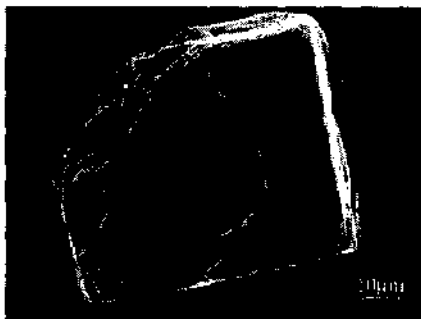


Рис. 4. Форма кристалла сванбергита.

ций всегда есть в фосфате кальция. Однако прослой известковистых песчаников и алевролитов со створками раковин, следами деятельности роющих организмов, члениками криноидей и редкими табличками цистонидей располагаются гораздо выше по разрезу и в данном месте не встречаются. Анализ геологической ситуации показывает, что материала для образования фосфатов (как сванбергита, так и лазулита, находящегося с ним в парагенезисе) в породах тельпосской свиты нет.

2. *Компоненты для формирования сванбергита местные – терригенные.* Источником фосфора являются отложения тельпосской свиты. Я. Э. Юдович увязывает присутствие минералов фосфора с наличием в породах материала перемытой кембрийской коры выветривания [8]. Таким исходным материалом могла послужить алькесвожская толща, осадки которой переминались и переоткладывались при трансгрессии тельпосского моря. А в алькесвожскую толщу гидроксиды железа с сорбированным фосфором попали при размыве подстилающих ее фосфатонесных кор выветривания по базитам. При метаморфизме первично аморфных фосфорсодержащих гидроксидов железа могли образоваться гематит и лазулит. Именно этот вариант был предложен Я. Э. Юдовичем при объяснении формирования парагенезиса гематит + кианит + лазулит на г. Карпинского [8]. Однако мы считаем, что он также не решает проблему поступления стронция, отсутствующего во вмещающих породах.

3. *Компоненты для формирования сванбергита принесены растворами.*

Источником фосфора и стронция были растворы, формировавшие кварцевые жилы и выщелачивавшие непосредственно кору выветривания по фундаменту.

По нашему мнению, последний вариант образования сванбергита наиболее вероятен, поскольку наблюдается приуроченность фосфатов к кварцевым жилам в тектонически ослабленных зонах. Главным источником фосфатного вещества могли быть подстилающие вендские или рифейские метаморфические породы, измененные в древней коре выветривания, которые можно рассматривать как первичный носитель не только фосфора, но и золота, алюминия, титана, редкоземельных и других элементов, прошедших сложный путь преобразования, транспортировки и аккумуляции в перекрывающем осадочном чехле. Поэтому характер минерализации, связанной с проявлением гидротермальных процессов, позволяет судить не только о наличии или отсутствии на глубине метаморфизованных кор выветривания, но и о составе пород, по которым они развивались.

Авторы признательны доктору г.-м. н. Я. Э. Юдовичу за консультации и критическое редактирование статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Е. К., Кашаева Г. М., Ушаповская З. Ф. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Наука, 1974. С. 59–61.
2. Ефанова Л. И., Юдович Я. Э., Котельникова Е. А. К вопросу о возрасте риолитов на хр. Малдынырд // Геохимия древних толщ севера Урала. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 131–132.
3. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты // Я. Э. Юдович, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова и др. Сыктывкар: Геопринт, 1998. – 98 с.
4. Козырева И. В., Швецова И. В. Алюмофосфаты лантаноидов, стронция и бария в метаморфических породах на Приполярном Урале // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информационные материалы 10-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 97–99.
5. Литошко Д. Н., Буканов В. В. Лазулит Севера Урала // ЗВМО. 1989. Вып. 1. Ч. CXVIII. С. 35–41.
6. Фишман М. В., Голдин Б. А. Гранитоиды центральной части Приполярного Урала. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 108 с.
7. Швецова И. В., Лихачев В. В., Ширяева Л. Л. Стронциевый алюмофосфат в бокситоносной коре выветривания полевошпатовых метасоматитов на Среднем Тимане // Минералогия Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 1989. С. 17–26. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО АН СССР; Вып. 72).
8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Швецова И. В. Золотоносные ксанитовые кварциты в тельпосской свите // Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 127–130.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В ДИФфуЗИОННОЙ СРЕДЕ

В. И. Ракин, И. В. Коданев

Образование фосфата кальция в природе часто представляет собой одно-временный синтез разных структурных форм, конкурирующих друг с другом. Устойчивость кристаллических фаз фосфата кальция – монетита, брушита, октакальцийфосфата, витлокита и гидроксиапатита [2,5] – и направления их трансформации тесно связаны с составом и диапазоном условий существования промежуточной некристаллической фазы, возникающей в начале процесса синтеза в сильнонеравновесных условиях. Ранее нами было установлено [3], что промежуточная аморфная фаза возникает в геле в том случае, когда последовательность изменения концентраций ионов кальция и фосфатных комплексов в среде с пересчетом на стехиометрию вероятных кристаллических соединений не соответствует последовательности создания равновесных условий для этих соединений.

Был проведен ряд экспериментов с целью установления закономерностей преобразования метастабильной промежуточной фазы фосфата кальция, возникающей в диффузионной среде (геле) на начальных этапах химической реакции между движущимися навстречу реагентами. Встречный диффузионный массоперенос реагентов в гелевой колонке создает необходимую степень отклонения от химического равновесия, позволяет замедлить ряд трансформаций и выявить наиболее ответственные моменты синтеза. Важно отметить, что в экспериментах использовалась несимметричная схема диффузии, связанная с тем, что точка стехиометрии ($\text{Ca/P} = \text{const}$) в данных условиях постепенно перемещалась от границы гель-раствор в глубину геля. Для этого гелевая среда готовилась таким образом, чтобы фосфат-ионы изначально содержались в ней, а ионы кальция поступали из раствора, помещенного поверх гелевой колонки. Начальные значения показателя pH геля и раствора хлорида кальция составляли соответственно 7 и 6.

В результате проведенных нами экспериментов было обнаружено, что первичная аморфная фаза фосфата кальция, образующаяся сразу с началом диф-

фузии хлорида кальция в гель, вскоре преобразуется в другую некристаллическую фазу. Процесс трансформации фиксируется в виде фронта реакции, движущегося вслед за фронтом осаждения первичной фазы. Был проведен эксперимент по потенциометрии перемешиваемого раствора дигидрофосфата калия при добавлении в него по каплям раствора хлорида кальция. Показатели pH этих исходных растворов соответствовали условиям синтеза фосфата кальция в геле. Согласно результатам данного эксперимента показания pH в зависимости от отношения Ca/P в системе отражают типичные свойства буферного раствора (рис.1). На рис.1 для сравнения нанесены области существования и вариации составов кристаллических фаз фосфатов кальция по данным исследований М. В. Чайкиной и Ю. П. Никольской [5].

Учитывая полученные нами данные, можно утверждать, что при диффузии ионов кальция в гель показатель pH в среде уменьшается от 7.0 на фронте диффузии хлорида кальция до 3.5 и ниже в геле вблизи границы гель-раствор. Фронт трансформации пространственно близок или совпадает с областью наивысшего градиента показателя pH и характеризуется близким к единице отношением

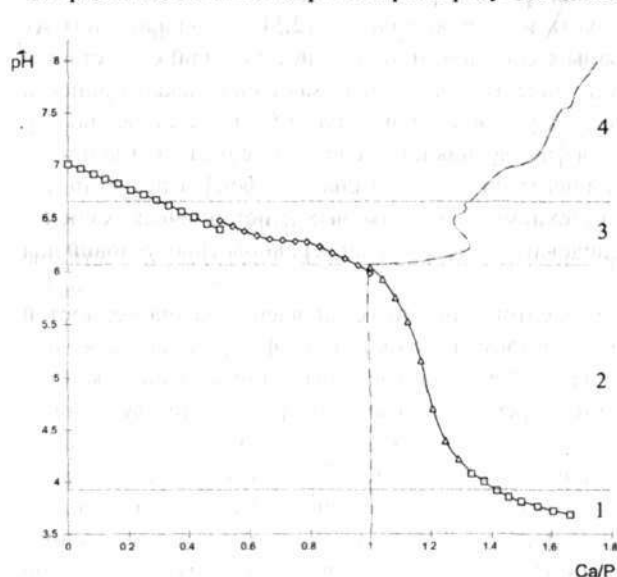


Рис. 1. Изменения показателя pH раствора дигидрофосфата калия при добавлении хлорида кальция (сплошная линия с экспериментальными точками). Области 1–4 соответствуют равновесным кристаллическим соединениям: монетиту, брушиту, октакальцийфосфату и гидроксиапатиту, а пунктирной кривой показаны усредненные составы осадка, взятые из работы [5].

содержаний Ca/P в среде. Движение фронта трансформации осадка начинается с задержкой на несколько минут после начала диффузии и феноменологически воспринимается как эффект созревания осадка. Однако задержка может быть связана не столько с созреванием, сколько с нелинейной кинетикой реакции трансформации.

По нашему мнению, первичный аморфный осадок является наиболее неравновесным и сложным по составу, тогда как вторая фаза более однородна и близка к составу равновесного кристаллического соединения (брушита), обра-

зующегося впоследствии (рис. 2). В ходе раскристаллизации аморфный осадок может на месте трансформироваться, формируя массивную поликристаллическую зону брушита (рис. 2).

Известно, что в нейтральных и щелочных водных растворах выстраивается следующий ряд кристаллических разновидностей фосфата кальция с понижением растворимости: монокальцийфосфат, брушит, октакальцийфосфат, витлокит, гидроксиапатит [1, 2, 6]. Проблема растворимости фосфатов в данном исследовании была не так актуальна, как проблема равновесных форм, поскольку исходные концентрации реагентов в наших опытах заведомо превышали концентрации, необходимые для создания равновесных растворов. Согласно Д. Корбриджу [2], при значении $\text{pH} > 7$ фосфаты кальция трансформируются в гидроксиапатит, но при $\text{pH} < 4.8$ наиболее устойчивым соединением становится брушит. По данным М. В. Чайкиной и Ю. П. Никольской [5], в интервалах pH от 1.3 до 4.0 равновесной фазой является монетит (безводный дикальцийфосфат), от 4.0 до 6.0 – брушит, от 6.0 до 6.6 – октакальцийфосфат и от 6.6 до 12.0 – гидроксиапатит (рис. 1).

Таким образом, реализация обратной последовательности достижения равновесных условий для кристаллических разновидностей фосфатов кальция по сравнению с последовательностью изменения концентраций компонентов является важным фактором, определяющим существование метастабильной аморфной фазы. Принимая во внимание диапазоны устойчивости фосфатов, можно утверждать, что в условиях описываемых экспериментов в гелевой колонке должны формироваться кристаллы брушита, в небольших количествах октакальцийфосфат и, наименее вероятно, гидроксиапатит и монетит. В целом после растворения и раскристаллизации

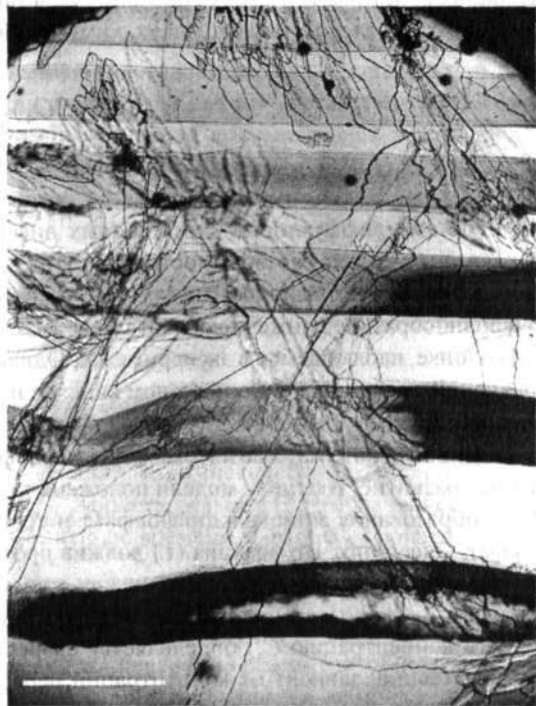
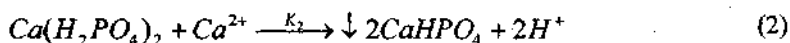
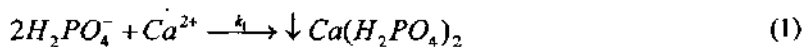


Рис. 2. Раскристаллизация аморфного осадка в геле. Темные области – полосы Лизеганга. Пластинчатые кристаллы – брушит. Длина масштабного отрезка 1 мм.

аморфного фосфата в гелевой колонке действительно преобладали кристаллы брусита (рис. 2). Однако вдали от границы гель-раствор и в специфических областях гелевой колонки на краях полос Лизеганга в течение долгого времени сохранялись сфероидальные сростки кристаллов октакальцийфосфата. Они состояли в основном из расщепленных игольчатых кристаллов октакальцийфосфата, удлинённых по [001]. Важно отметить, что согласно ИК-спектрам в центральных частях свежеизвлечённых сферокристаллов (в ядре) в небольших количествах присутствовал гидроксиапатит и брусит. Со временем, в ходе диффузии хлорида кальция в гель и при понижении pH, начиналось растворение игольчатых кристаллов октакальцийфосфата, обнаруживая их пластинчатое в основании строение. В центре сферокристалла формировалась полость, указывающая на то, что внутренняя часть сферокристаллов состоит главным образом из фрагментов наиболее неустойчивой аморфной фазы, зародившейся в начале процесса и захороненной внутри сферокристалла октакальцийфосфата.

Анализ условий образования аморфной фазы рассматривался ранее в одной из наших работ [4]. В ней на основании представления о последовательно протекающих в гелевой колонке двух химических реакций вида



дана система диффузионно-кинетических дифференциальных уравнений. В модели учитывалась растворимость продуктов реакции. В результате численного моделирования были показаны задержка фронта трансформации (уравнение 2) и волнообразное движение области максимального поглощения света в гелевой колонке, наблюдаемое в эксперименте. Однако система дифференциальных уравнений, записанная в формальном виде, не позволила объяснить факт образования структур Лизеганга.

В данной работе математическая модель фосфатной системы получила дальнейшее развитие. В основу модели положена та же схема химических реакций (1, 2) образования монокальцийфосфата и трансформации его в дикальцийфосфат. Очевидно, что реакция (1) должна протекать в две стадии, поскольку формально представляет реакцию между тремя молекулами. Можно предположить, что скорость образования аморфного монокальцийфосфата (обозначим его концентрацию C_1) определяется скоростью первой из этих стадий и, соответственно, зависит от концентраций первого (C_1) и второго (C_2) компонентов с точностью до множителя k_1 . Учитывая полученные ранее экспериментальные данные по фосфатной химической системе [3], можно было также предположить, что скорость реакции (2) образования дикальцийфосфата (C_2) должна существенно нелинейным образом зависеть от концентраций основ-

ных компонентов и продукта первой реакции. На это указывают, во-первых, ее запаздывание, а во-вторых, образование полос Лизеганга.

Продукт химической реакции (1) образуется в объеме раствора и, согласно предположению, изначально представляет собой растворенный монокальцийфосфат, влияющий только на показатель преломления среды. Однако увеличение показателя поглощения среды в зоне реакций и при этом незначительное уменьшение показателя преломления свидетельствуют об агрегации молекул монокальцийфосфата в частицы (кластеры) некристаллического и, возможно, фрактального строения, поглощающие и рассеивающие свет. В рамках модели было принято предположение, что между количеством растворенного и агрегированного в кластеры монокальцийфосфата быстро устанавливается локальное равновесие. Аналогичное допущение сделано в отношении дикальцийфосфата как продукта реакции (2). Таким образом, процесс агрегации вещества в кластеры в ходе опыта было принято считать равновесным, и соответственно коэффициенты распределения α_1 и α_2 , выражающие отношения концентрации вещества, оставшегося в растворенном состоянии ($C_{3,4}^*$), к общей концентрации продукта реакции ($C_{3,4}$), постоянными. В дальнейшем ходе опыта с началом образования зародышей кристаллов их рост происходит за счет растворенного вещества. Поэтому равновесие между агрегированным и свободным веществами нарушается и аморфная фаза начинает растворяться (рис. 2).

С учетом сделанных допущений система дифференциальных уравнений включает четыре уравнения:

$$\dot{C}_1 = D_1 C_1'' - 2k_1 C_1 C_2, \quad (3)$$

$$\dot{C}_2 = D_2 C_2'' - k_1 C_1 C_2 - K_2, \quad (4)$$

$$\dot{C}_3 = D_3 C_3'' + k_1 C_1 C_2 - K_2, \quad (5)$$

$$\dot{C}_4 = D_4 C_4'' + 2K_2, \quad (6)$$

где D_i – коэффициенты диффузии веществ, k_1 – кинетический коэффициент скорости химической реакции (1), K_2 – скорость реакции (2), точка над символом концентрации обозначает производную по времени, а штрих – производную по координате.

Запаздывание реакции (2) связано с созреванием монокальцийфосфата, что можно выразить в виде $K_2 = k_2(C_2 C_3 - \text{ПР}_{23})$. Эта реакция начинается после достижения критического произведения концентраций реагентов – ПР_{23} . Поскольку она всегда происходит в области геля с достаточным количеством ионов кальция (C_2), можно ограничиться рассмотрением критической концентрации C_{30} и упростить выражение: $K_2 = k_2(C_3 - C_{30})$. После подстановки последнего выражения в дифференциальные уравнения (4 – 6) и проведения численного эксперимента с помощью программы “READY” [4] был получен эффект запаз-

дывания реакции (2), который наблюдается и в физико-химическом опыте. На этом этапе развития модели результаты расчетов принципиально не отличались от данных, опубликованных нами ранее [4]. Для получения наблюдаемых в физико-химическом эксперименте полос Лизеганга, в выражение для K_2 добавлена автокаталитическая стадия

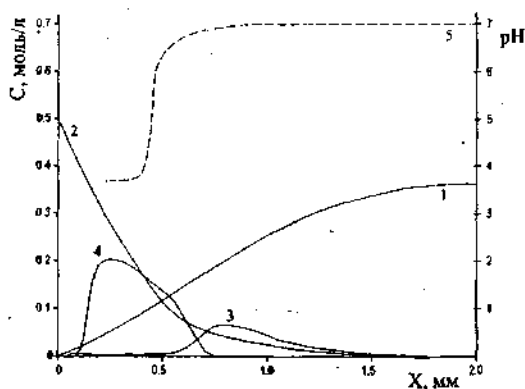
$$K_2 = k_2(C_3 - C_{30}) + k_3C_3C_4. \quad (7)$$

Таким образом, первое слагаемое выражает объемную реакцию, проходящую с растворенным монокальцийфосфатом, а второе, по нашему предположению, отвечает за реакцию, идущую на поверхности кластеров аморфного монокальцийфосфата и, поскольку они разветвлены, тоже обладает свойством объемной реакции. Кинетические коэффициенты k_2 и k_3 в неявной форме содержат коэффициент распределения α_3 .

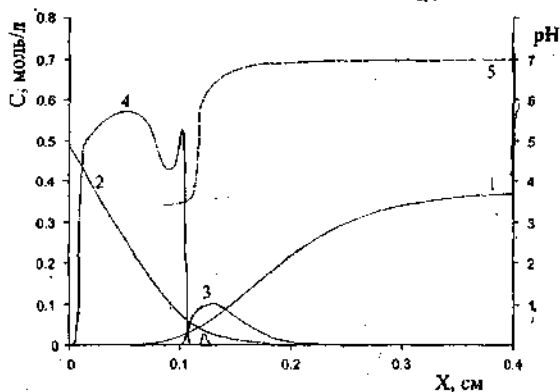
В результате моделирования новой системы уравнений (3 – 7) с учетом кинетики образования дикальцийфосфата достигаются запаздывание реакции на начальном этапе опыта (как следствие волнообразное движение реакции (2) в гелевой колонке) и формирование в дальнейшем полос Лизеганга (рис. 3). Важно отметить, что структура полос подобна структуре осадка, наблюдаемого в физико-химическом опыте (рис. 4). Кроме того, динамика формирования полосы в численном эксперименте точно повторяет процесс в химической системе.

Кинетические коэффициенты скоростей реакций $k_{1,3}$ варьировались в широких пределах и были в конечном итоге, по признаку максимального подобия одному из физических экспериментов, подобраны равными $k_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 3.5 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 5.5 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 3). Исходные концентрации хлорида кальция и дигидрофосфата калия составляли 0.5 и 0.37 моль/л и соответствовали условиям эксперимента.

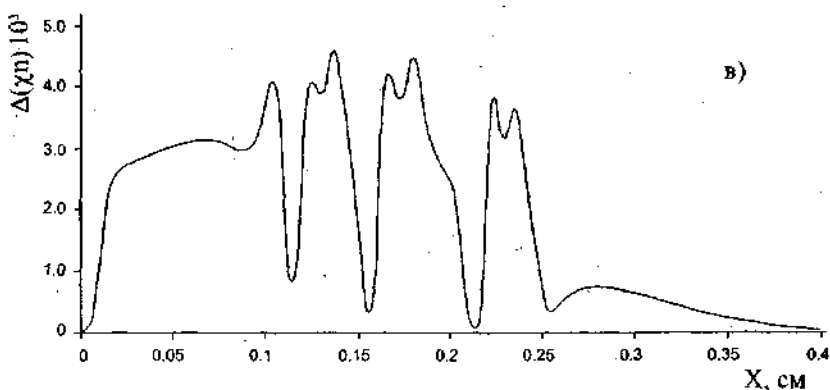
Нами измерены коэффициенты диффузии хлорида кальция и дигидрофосфата калия в водном растворе. Они оказались близки и составляли соответственно $(1.03 \pm 0.17) \cdot 10^{-5}$ и $(0.94 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$ см²/с. Однако результаты физико-химических экспериментов свидетельствовали о более медленном проникновении веществ в гелевую среду по сравнению с истинным раствором. Поэтому для соблюдения линейных масштабов структур в численной модели использованы заниженные в 4.5 раза значения коэффициентов диффузии исходных веществ. С учетом агрегации молекул подвижность продуктов реакций в геле невелика. Общий интегральный коэффициент диффузии монокальцийфосфата в модели в ходе вычислительных экспериментов варьировался в широких пределах и по признаку максимального подобия физическому эксперименту был подобран равным $1.1 \cdot 10^{-7}$ см²/с. В результате аналогичных сопоставлений численных и физико-химических экспериментов было установлено, что коэффициент диффузии дикальцийфосфата можно принять очень малым – $3 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Важным результатом моделирования является вывод о том, что диффузия продуктов реакции в геле играет важную роль и поэтому их коэффици-



а)



б)



в)

Рис. 3. Результаты численного моделирования фосфатной системы: а, б – распределения реагентов (кривые 1, 2) и продуктов реакции (кривые 3, 4) в гелевой колонке через 6.5 и 75 минут от начала процесса, 5 – кривые расчетного распределения показателя pH в геле, выполненного с помощью данных рис. 1; в – распределение интегрального показателя поглощения на 360-й минуте.

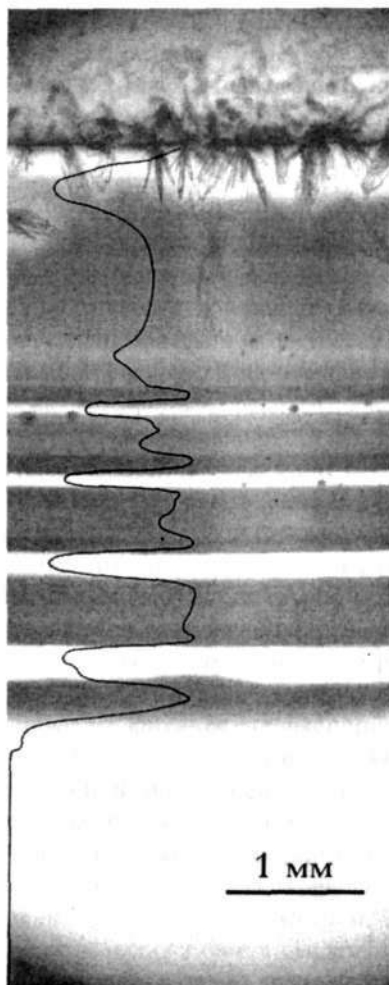


Рис. 4. Осаждение аморфного фосфата кальция в гелевой колонке. Кривая, нанесенная на фотографию, — денситограмма пропускания кюветы. 225-я минута эксперимента.

енты диффузии не могут быть равными нулю. В противном случае, во-первых, все вещество продуктов реакции должно быть сразу связанным в кластеры, что приводит к бесконечно большой скорости образования кластеров, что нереально, и, во-вторых, результаты численного моделирования с нулевыми коэффициентами диффузии прогнозируют резкие скачкообразные изменения в характере распределения осадка, что не соответствует наблюдаемым в опыте относительно гладким распределениям.

Для сопоставления результатов численного моделирования с оптическими данными была произведена оценка показателя преломления (Δn) и интегрального показателя поглощения и рассеяния света ($\Delta(\chi n)$) гелевой среды. Учитывая, что изменения концентрации веществ приводят к небольшим изменениям этих оптических коэффициентов, пересчет результатов моделирования мы производили по следующим приближенным формулам:

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial C_1} \Delta C_1 + \frac{\partial n}{\partial C_2} \Delta C_2 + \frac{\partial n}{\partial C_3} \Delta C_3 \alpha_3 + \frac{\partial n}{\partial C_4} \Delta C_4 \alpha_4, \quad (8)$$

$$\Delta(\chi n) = \frac{\partial(\chi n)}{\partial C_3} \Delta C_3 (1 - \alpha_3) + \frac{\partial(\chi n)}{\partial C_4} \Delta C_4 (1 - \alpha_4), \quad (9)$$

где $(\partial n / \partial C_i)$, $(\partial(\chi n) / \partial C_i)$ — инкременты показателя преломления и показателя поглощения веществ. Агрегированное в кластеры вещество, как известно, сложным образом влияет на изменения показателей преломления, поглощения и рас-

сеяния света. Строение кластеров при этом играет важную роль. Поэтому было сделано допущение, что показатель преломления зависит только от растворенного не связанного в кластеры вещества, а интегральный показатель поглощения и рассеяния – от концентрации вещества, агрегированного в кластеры.

Инкременты показателя преломления хлорида кальция (0.029 л/моль) и дигидрофосфата калия (0.019 л/моль) были измерены экспериментально. Однако инкременты показателя преломления монокальцийфосфата и дикальцийфосфата не известны. Их значения приняты равными 0.025 и 0.02 л/моль соответственно. Инкременты показателя поглощения продуктов реакции для качественной иллюстрации процесса подобраны равными 0.01 л/моль.

На основании экспериментально измеренного диапазона колебаний показателя преломления произведена оценка коэффициентов распределения продуктов реакции α_3 , α_4 . Согласно расчетам к 75-й минуте эксперимента около 90% массы монокальцийфосфата входило в состав аморфных кластеров, а дикальцийфосфат был связан только наполовину. Однако для визуализации обоих фронтов реакции на первых минутах опыта, как в физическом эксперименте, необходимо было принять иные значения коэффициентов α_3 и α_4 (0.4 и 0.8 соответственно). Важно отметить, что в рамках данной модели, в которой не учитываются процессы формирования и деструкции кластеров, невозможно объяснить колебания коэффициентов преломления и поглощения гелевых сред. Степень агрегации молекул продуктов реакции в кластеры, вероятно, значительно варьирует во времени, и особенно на первом этапе скорость агрегации играет важную роль в эволюции фосфатной системы. На конечной стадии, когда аморфная фаза представлена только дикальцийфосфатом, для качественной оценки влияния аморфного осадка на пропускание света коэффициент распределения выравнивается и уже не играет существенной роли.

Сопоставление результатов физико-химических экспериментов по синтезу фосфатов кальция в силикагеле [3] и численного моделирования по обсуждаемой модели позволяет утверждать, что модель математически достаточно хорошо отражает основные явления, их длительность и последовательность смены этапов. Основные выводы сводятся к следующему:

1. Образование кристаллов фосфата кальция в распределенной диффузионной системе происходит посредством формирования промежуточной аморфной фазы, которая в свою очередь представлена двумя разновидностями: фазой-I и фазой-II.

2. Аморфная фаза-I представлена веществом в основном монокальцийфосфатного состава, частично агрегированным в кластеры.

3. Аморфная фаза-II в основном дикальцийфосфатного состава образуется в результате трансформации фазы-I. Можно предположить протекание двух реакций. В реакции с растворенным монокальцийфосфатом большую роль играет созревание. Реакция с агрегированным в кластеры монокальцийфосфа-

том обладает автокаталитическим свойством. Формирующаяся фаза-II также частично агрегирована в кластеры.

4. Коэффициенты диффузии компонентов в силикатном геле в несколько раз меньше, чем в истинном растворе, что связано с тормозящим влиянием гелевой матрицы. Эффективные коэффициенты диффузии продуктов реакции еще на один и три порядка меньше, что является косвенным свидетельством в пользу агрегации молекул фосфата кальция в кластеры.

5. Равновесие между веществом, растворенным в среде и агрегированным в аморфные кластеры, нарушается с началом кристаллизации брушита, октакальцийфосфата и других кристаллических фаз. На аморфных кластерах ди-кальцийфосфата (кальциевого фосфата моногидрата) при подходящих условиях кислотности ($4 < \text{pH} < 6$) формируются зародыши брушита.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ 2250-2003-5 и Программой фундаментальных исследований РАН (2003 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Везер Д. Р. Соединения фосфора // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 195–203.
2. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
3. Ракин В. И. Динамика кристаллизации фосфата кальция в силикагеле // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2000. №29. С. 35–44 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.106).
4. Ракин В. И., Коданев И. В. Интерференционные исследования химических процессов формирования аморфного фосфата кальция в силикатном геле / / Сыктывкарский минералогический сборник Сыктывкар. 2001. № 30. С. 158–165 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 107).
5. Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Известия АН СССР. Сер.хим., 1973. № 12. С.43–49.
6. LeGeros R. Z., LeGeros J. P. Phosphate minerals in human Tissues / in Phosphate Minerals. Edited by I. O. Nriagy and P. B. Moore, Springer-Verlag, Berlin, 1983, P. 351–383.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ОКЕАНИЧЕСКИМИ БАЗАЛЬТАМИ ИЛИ ГАЛЬМИРОЛИЗ?

В. И. Силаев, М. Ю. Сокерин

Опубликованные в 1996 г. результаты исследований эпигенетических изменений океанических базальтов [8] сразу же обратили на себя наше внимание комплексностью и аналитической тщательностью. В качестве объектов для группы специалистов Сибирского отделения РАН послужили два образца толентов с вторичными корками, являющимися, по мнению самих исследователей, результатом флюидно-гидротермальных преобразований базальтов в контрастно различных условиях – окислительных (корка типа *A*) и восстановительных (корка типа *B*). Авторы упомянутой статьи обнаружили в корках зональность, изучили их микростроение, определяли по поперечным профилям содержание 48 порообразующих компонентов и элементов-примесей, проанализировали изотопный состав серы. С помощью окисно-атомно-объемного (изоволюметрического) метода ими была оценена дифференциальная подвижность компонентов пород, подвергнувшихся изменению.

Полученный С. М. Жмодиком и его соавторами эмпирический материал весьма впечатляет своими объемом и разнообразием. Однако осуществленная этими специалистами генетическая интерпретация полученных данных кажется нам не вполне убедительной и даже внутренне противоречивой. Более того, нам представляется, что механически воспринятая авторами идея сугубо гидротермальных преобразований подводных базальтов может оказаться в данном конкретном случае малопродуктивной и даже уводящей от понимания истинной причины наблюдаемых явлений.

Предлагаемая статья посвящена критическому анализу некоторых существенных положений и выводов, содержащихся в работе С. М. Жмодика с соавторами. Первоначальный вариант нашей статьи по понятным причинам был подготовлен для журнала "Геология и геофизика". Однако после рецензирования он был отклонен редколлегией из-за отказа авторов от "рекомендованных им изменений" и сокращения рукописи "до приемлемого объема". Прошедшее после этого события время только подтвердило принципиальную важность дискуссии по вопросу о природе эпигенетических изменений океанических придонных базальтоидов, что и послужило поводом для настоящей публикации.

Причиной отнесения авторами статьи [8] эпигенетических апобазальтовых корок к разным типам послужило обнаружение в одном из исследованных образцов (А) обожженной каймы бурого цвета (рис. 1). Последняя была, очевидно, принята за индикатор "окислительной обстановки". При этом, однако, осталось неясным, какие именно образования авторы непосредственно относят к этой самой обстановке: отдельно ли зону обожживания в образце А [8, с. 163] или всю корку в целом [8, с. 166, рис. 10 и далее]. По частоте упоминания приоритет в цитируемой нами статье явно отдан второму варианту, т.е. сами авторы рассматриваемой работы склонны относить всю корку на образце А к результатам окисления. В противоположность этому апобазальтовая корка на образце В, визуально не имеющая зоны обожживания, отнесена к продуктам более ранних изменений, осуществившихся в восстановительных условиях.

Следует отметить, что избранный авторами принцип типизации корок вполне согласуется со стандартной схемой разделения эпигенетических преобразований океанических базальтов на раннюю "неокислительную" и более позднюю окислительную стадии. Однако в рамках общепринятой схемы к собственно гидротермальным изменениям относят лишь раннюю стадию [10-12, 26], а более позднюю окислительную считают *гальмиролизом*, т.е. подводным гипергенезом [32].

Непосредственный анализ приведенных в рецензируемой статье данных показывает, что отнесение корок А и В целиком к разным типам эпигенетических изменений плохо подтверждается особенностями их строения. По своей анатомии упомянутые корки скорее аналогичны, чем различны (рис. 1). На это указывает корреляция по крайней мере трех зон из четырех: 0 — относительно



Рис. 1. Схема зонального строения образцов эпигенетически измененных базальтов. Составлена по рис. 1 в [8]. Жирной линией показаны профили опробования.

свежих базальтов (пробы A_{10} и A_4 ; B_1 и B_2), 1 – осветления (пробы A_3 и A_5 ; B_3), 2 – почернения (пробы A_8 и A_9 ; B_4 и B_5). Что же касается зоны обожиривания, зафиксированной авторами рассматриваемой статьи только в корке типа A (пробы A_1 , A_2 , A_7), то она в зачаточной форме может быть выделена и в корке типа B – проба B_6 . Следовательно, веских анатомических оснований противопоставлять корки на образцах A и B в действительности не существует.

Еще более спорным выглядит противопоставление корок по окислительно-восстановительным свойствам их вещества. Объективным критерием оценки этих свойств может служить индекс окисленности железа $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$. Расчеты показывают, что величина указанного индекса изменяется по профилю образца A от 0.11 (свежие базальты) до 0.88 (внешняя кайма обожиривания), а по профилю образца B , измененного якобы в “восстановительной” обстановке, – от 0.11 до 0.91–1.0 (рис. 2). Уже из приведенных цифр видно, что “восстановительная” обстановка образования корки B -типа была на самом деле ничуть не менее окислительной, чем условия образования корки A -типа, в которой визуальнo фиксируется зона “распространения гидроксидов железа”. Следовательно, противопоставление исследуемых корок по этому критерию не имеет никакого смысла.

Необходимо также отметить, что полученная для корок оценка степени окисленности железа является весьма нетипичной для гидротермально измененных океанических базальтов. В последних, как известно, закисное железо обычно резко преобладает над окисным [11, 20]. Существенным представляется также строго векторный характер окисления исследованных С. М. Жмодиком с соавторами образцов. Это обнаруживается и по рассчитанным нами коэффициентам ранговой корреляции между валентными формами железа, с одной стороны, и положением точек на профиле опробования ($A_{10} \rightarrow A_1$, $B_1 \rightarrow B_6$) с другой. У FeO соответствующие коэффициенты составляют -0.92 (A) и -0.84 (B), а у Fe_2O_3 соответственно 0.84 и 0.88. Выявленная корреляция совершенно определенно свидетельствует не только об образовании окисного железа *in situ* за счет закисного, но и о том, что окисление было непосредственно связано с продвижением фронта эпигенетических изменений в направлении от поверхности в глубь образцов. Последнее, так же как и степень окисленности железа, плохо коррессирует с гидротермальной гипотезой, но, напротив, согласуется с идеей подводного гипергенеза океанических базальтов [7].

Модифицирование физико-механических свойств

Приведенные авторами рассматриваемой статьи данные указывают на весьма значительное сокращение в апобазальтовых корках объемной массы вещества по профилям опробования в направлении от зоны относительно свежих базальтов к поверхности корок. Максимальную потерю массы в образцах A и B

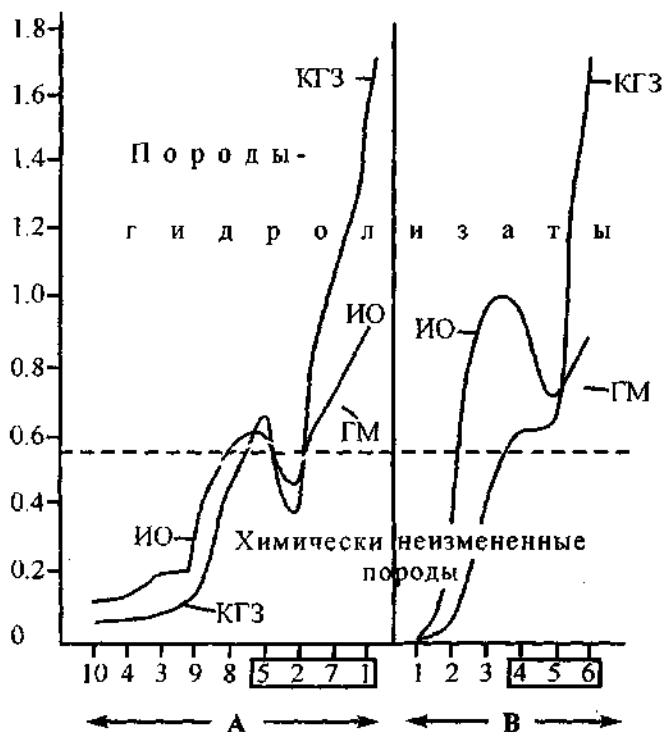


Рис. 2. Изменение обобщенных индикаторов геохимической дифференциации вещества по профилю эпигенетического изменения базальтов. ГМ – гидролизатный модуль: $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})/\text{SiO}_2$; КГЗ – коэффициент гипергенной зрелости: $(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{MgO}/\text{SiO}_2)$; ИО – индекс окисленности: $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$. В рамку включены номера проб, обогащенных элементами – гидролизатам.

можно оценить соответственно в 1.56 и 0.92 г/см³. Это в условиях примерного постоянства объема может отвечать возрастанию пористости до 30–50 %, т.е. более чем на порядок по сравнению с обычной пористостью свежих базальтов.

Приведенные выше оценки изменения пористости явно находят подтверждение в описаниях микростроения эпигенетических корок. Так, в обсуждаемой статье упоминаются “многочисленные поры внутри базальтов”, “каналы” и т.п. И хотя сами авторы исследования определяют эти поры и каналы как “пути прохождения струй гидротермального флюида” [8, с. 166], вектор и масштаб увеличения пористости апобазальтовых корок такой идеи не подтверждают.

Действительно, затухание эпигенетических изменений в направлении от поверхности внутрь образцов требует предположения о поступлении "струй гидротермального флюида" в базальты непосредственно из океанической воды, что является очевидным абсурдом. Кроме того, хорошо известно, что плотность гидротермально измененных океанических базальтов не опускается ниже 2.75–2.80 г/см³ [11]. Это соответствует возрастанию пористости лишь на 4–6 %, что практически на порядок ниже вышеприведенной оценки увеличения пористости в проанализированных апобазальтовых корках. Известно также, что в гидротермально измененных породах пористость вообще не увеличивается более чем в 2–5 раз, а открытые поры и "транспортные каналы" в конце концов зарастают [4, 18, 21]. В рассматриваемом же случае мы явно имеем дело с экстремальным эффектом выщелачивания, не скомпенсированным последующим минералоотложением, что более всего напоминает результаты гипергенного выщелачивания [16, 25].

Изменение баланса вещества

На основании данных, приведенных в статье С. М. Жмодика с соавторами [8], нами были сделаны расчеты балансов вещества. При этом мы использовали как окисно-атомно-объемный (изоволюметрический) метод, так и метод "компонента-свидетеля", часто применяемый при изучении миграции химических элементов в гипергенных условиях [14]. В качестве компонентов-свидетелей мы выбрали Al_2O_3 и TiO_2 , оказавшиеся в рассматриваемом случае наименее подвижными. Оба метода привели нас к принципиально сходным результатам, подтверждающим вывод авторов рассматриваемой статьи о в целом изохорном характере эпигенетических изменений базальтов.

Как показали расчеты, при образовании эпигенетических корок обоих типов из материнских пород выносились практически все породообразующие элементы (см. таблицу). При этом степень выноса возрастала в направлении от внутренней области образцов к их поверхности, что отражается в сильной обратной корреляции между содержанием породообразующих элементов и удалением точек опробования от зоны свежих базальтов ($r = -0.6...-0.7$). Средние показатели выноса породообразующих компонентов колеблются в пределах 25–60 %, что вполне согласуется с вышеприведенными оценками потери объемной массы.

Важно также подчеркнуть, что тенденции изменения содержаний породообразующих элементов в корках обоих типов являются в принципе сходными: $Al = Ti < P < Si = Na < Fe = Mn < Ca = K < Mg < CO_2$ (корка типа А); $Al < Na < Fe = Mn = K < Si = Ti < Ca < P < Mg < CO_2$ (корка В). Некоторые расхождения приведенных рядов, вероятно, обусловлены различиями в степени общего выщелачивания, более значительной у корки на образце А. Однако в отношении

Характеристика миграции важнейших химических элементов в профиле апобазальтовых корок, % к средней массе в свежих базальтах – пробы A_{4+10} , B_{1+2}

	Образец А							Образец В			
Элементы	Пробы										
	3	9	8	5	2	7	1	3	4	5	6
Si	-15	-13	-37	-39	-49	-53	-55	-4	-21	-34	-42
Ti	-14	-12	-32	-3	-48	-35	-38	-20	-28	-33	-23
Al	3	-7	-32	-24	-44	-35	-35	-10	-14	-23	-11
Fe	-22	-85	-33	-31	-51	-47	-33	-15	-25	-33	-24
Mn	-20	-40	-60	-40	-60	-40	-40	-20	-20	-40	-20
Mg	-20	-30	-51	-55	-59	-71	-80	-21	-95	-66	-84
Ca	-20	-26	-44	-45	-56	-57	-63	-5	-23	-37	-51
Na	-13	-11	-32	-24	-47	-93	-36	-8	-16	-24	-16
K	-33	-17	-44	-44	-61	-72	-39	-30	-40	-20	-10
P	-20	-20	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-60	0
S	-33	333	1800	1867	400	100	267	-25	1700	2250	3375
CO ₂	-82	-35	-62	-88	-91	-85	-91	-79	-57	0	0
V	-22	-15	-36	-28	-44	-44	-43	-4	-17	-28	-21
Sc	-13	-9	-30	-31	-47	-46	-54	-4	-20	-35	-47
Cr	-7	4	-34	-35	-52	-43	-43	2	-12	-19	-20
Co	-4	-5	-27	-34	-47	-34	-22	-18	-9	-28	-13
Ni	-50	-28	-53	-64	-73	-50	-66	-28	-40	-27	-17
Hf	-53	-12	-27	-31	-39	-35	-42	2	-14	-23	-13
Ta	-18	-13	-52	-40	-48	-42	-42	-16	-30	-44	-37
Th	-26	-26	-30	-31	-17	-38	-23	-6	16	-30	12
Zn	-21	-18	-38	-34	-52	-48	-37	-1	-24	-37	32
Sr	-50	-24	-30	-23	-45	-29	-33	-13	-20	-33	-30
Ba	-15	-13	-32	-4	-43	-56	-13	40	36	-47	-47
Au	6	107	902	36	122	16	149	-17	-52	-75	-84
U	-15	1126	4826	3783	569	7433	9484	124	2281	2985	8183
Mo	108	-26	97	1140	524	2306	3821	-21	22	253	2389
Cu	-4	-6	-4	169	25	615	152	-18	-33	-6	73

основной закономерности выщелачивания – большей склонности к выносу сравнительно более сильных оснований – приведенные ряды вполне совпадают. Это можно расценивать как указание на примерно синхронное образование эпигенетических корок обоих типов в результате поверхностного кислотного выщелачивания базальтов.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше ряды выноса породообразующих элементов из базальтов существенно отличаются от рядов подвижности элементов, установленных для апобазальтовых метасоматитов и гидротермалитов океанического дна [20, 31]. Формирование последних происходит в условиях более инертного поведения и даже привноса Na, Mg, CO₂, что обуславливает в целом пропилитовый характер изменений. В рассматриваемом же случае реконструируется ряд выщелачивания элементов, очень похожий на ряды подвижности химических элементов, реализующиеся или в экзогенных условиях как результат “промывки” палеобазальтов грунтовыми водами [25], или при гипергенезе [15].

Большинство малых элементов, за исключением S, U, Mo, Cu, Au, также характеризуется сильной и упорядоченной тенденцией к выносу, прямо коррелирующей со степенью изменения базальтов в обоих образцах А и В (см. таблицу). Конкретно это выражается в последовательном сокращении объемных содержаний элементов-примесей в направлении от зоны свежих базальтов к поверхности образцов. У образца А соответствующие коэффициенты ранговой корреляции варьируют от -0.53 до -0.97, а у образца В – от -0.55 до -0.96. Из приведенных значений следует, что поведение малых элементов при образовании корок обоих типов было практически тождественным.

Таким образом, анализ балансов вещества по профилям апобазальтовых корок показал, что при образовании этих корок происходил вынос (выщелачивание) из материнских пород почти всех породообразующих и примесных компонентов. Это принципиально отличает исследуемые корки от продуктов гидротермальных изменений, при которых вынос одних компонентов в значительной степени компенсируется привносом других и, напротив, сближает корки с корами выветривания на субстратах как габброидов [2], так и более кислых магматитов [17].

Дифференциация элементов

Наиболее важным геохимическим выводом авторов рассматриваемой статьи является заключение о дифференцированном поведении породообразующих и примесных компонентов. Сделанные нами расчеты не только подтверждают это заключение в принципе, но и детализируют саму картину разделения элементов, что имеет существенное значение для общего генетического диагноза рассматриваемых изменений базальтов.

Данные о миграции элементов в апобазальтовых корках (см. таблицу) позволяют подразделить элементы по их поведению на четыре группы:

1 – элементы, подверженные значительному выносу по всему профилю вторичных изменений, иногда усложненному незначительным относительным накоплением в промежуточной или краевой зонах корок ряда элементов: Si, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr, Cs, Na, K, Li, Rb, Sc, Cr, REE, P, CO₂, Au (корка на образце В), основу этой группы составляют щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы;

2 – элементы, характеризующиеся умеренным выносом по профилю, сменяющимся в краевых зонах корок устойчивой тенденцией к относительному накоплению Al, Ti, Mn, Ta, Th, Co, Ni, Zn, Pb, Sb, As, перечисленные элементы могут быть определены как элементы-гидролизаты и их спутники в корках выветривания;

3 – элементы, перераспределяющиеся по профилю и частично привносящиеся извне, что выражается накоплением в промежуточных зонах корок Au, S;

4 – элементы, испытывающие значительный привнос по всему профилю изменения с максимумом в краевых зонах корок: U, Mo, Cu (элементы-уранофилы).

Очевидно, что в основе представленной выше типизации элементов лежит различие в темпах выноса гидролизатных и негидролизатных элементов, первые из которых ведут себя при изменении базальтов более инертно. Последнее четко обнаруживается по векторному изменению в направлении от неизменных пород к поверхности образцов так называемого гидролизатного модуля [28] и коэффициента гипергенной зрелости [3]. Это определенно указывает на тенденцию к латеритизации внешних зон апобазальтовых корок (рис. 2).

В качестве дополнительных пояснений к представленной выше классификации элементов следует добавить следующее. Геохимический парагенезис элементов с гидролизатными и халькофильными свойствами (группа 2) является вполне закономерным и симптоматичным именно для продуктов гипергенеза [2, 6]. Причина возникновения такого парагенезиса в настоящее время хорошо известна. Она состоит в хемосорбционном поглощении и каталитическом окислении халькофильных ионов на малорастворимых гидроксидах элементов-гидролизатов [29]. Обнаружение подобного парагенезиса в рассматриваемых апобазальтовых корках явно свидетельствует об экзогенном или гипергенном их происхождении.

Выделение в исследованных С. М. Жмодиком с соавторами корок особой группы элементов-уранофилов также может расцениваться в качестве примечательного факта. Дело в том, что ассоциация этих элементов (U, Mo, Cu) часто оказывается индикатором глеевого (восстановительного) геохимического барьера, на котором происходит, в частности, формирование гидрогенных концентраций урана [5, 27]. Описанные в рассматриваемой нами статье картины пас-

сивного накопления урана в “микротрещинах, соединенных с поверхностью обломков”, и “на стенках отдельных газовых полостей” [8, с. 175–176, рис. 11–13] весьма показательны именно в этом смысле, а не в смысле высокотемпературного гидротермального процесса.

Важное значение для правильного понимания генезиса апобазальтовых корок имеет прямо скоррелированное в их профиле поведение железа и серы. По мнению авторов рецензируемой статьи, указанное согласие обусловлено пиритизацией. Однако мы считаем, что такое предположение – явное недоразумение. В указанной работе нет ни прямых данных фазовой диагностики, ни определений состава сульфидов. В качестве доказательств выдвинуты лишь РЭМ-изображения каких-то неясных форм и ссылка на автордиограммы серы, демонстрирующие “...обогащение этим элементом фронтальной зоны и зон потемнения...” [8, рис. 6, с. 174]. В то же время даже простейший расчет показывает, что сера в исследуемых апобазальтовых корках связана не с закисным железом ($r = -0.9$), как это должно быть в случае пиритной серы, а с окисным ($r = 0.6-1$).

Нам думается, что для решения вопроса о природе и происхождении серы в апобазальтовых корках нет нужды изобретать схемы повторной смены окислительных условий восстановительными [8, с. 173]. Судя по вышеупомянутым коэффициентам корреляции, в этих корках имеют место не сульфиды, а сульфаты Fe^{3+} – давно и весьма хорошо известные минералы зон окисления сульфидосодержащих пород и руд.

В этой связи следует отметить вполне закономерное совпадение максимума концентрации серы с промежуточной зоной почернения в профиле корок. Последнее в сочетании с относительным максимумом содержания CO_2 в зоне осветления и внешней каймой обохривания в образце А вообще выглядит как замечательная иллюстрация к классической схеме зональности профиля окисления пиритсодержащих пород [22]. Следует также отметить, что обогащение корки типа А золотом, явно коррелирующееся с ростом содержания серы, весьма напоминает результаты придонного окисления и выщелачивания колчеданосных “курильщиков”, которые обычно связываются с гипергенным изменением последних [9, 30].

В контексте рассматриваемой проблемы значительный интерес представляет и описанное в статье С. М. Жмодика с соавторами весьма значительное изотопное диспропорционирование серы, наблюдающееся при переходе от базальтов к апобазальтовым коркам. При этом сами авторы исследования привлекли для объяснения этого эффекта стереотипное представление о смешении серы разного происхождения. Однако нам думается, что в приложении к образованиям толщиной 2–6 см эта идея вряд ли окажется продуктивной. В рассматриваемом случае скорее всего реализовалась более локальная и естественная причина, а именно кинетическое фракционирование серы на движущемся

окислительном фронте. При этом изотопный сдвиг, обнаруженный в апобазальтовых корках, значительно превышает масштаб фракционирования, установленный как для условий “сухого” термического окисления пирита [13], так и для окисления в гидротермальных условиях [1]. Возможно, это связано с тем, что образование исследуемых корок происходило, во-первых, с участием растворов, а во-вторых, при гораздо более высоком окислительном потенциале, обычно характерном для условий гипергенеза.

Заключение

Приведенные выше замечания могут быть обобщены следующим образом. Нам представляется, что совокупный масштаб некомпенсированного выщелачивания, его кислотный и резко окислительный характер, специфичное поведение многих элементов, включая серу и золото, тенденция к относительному накоплению элементов-гидролизатов, характер и масштаб изотопного фракционирования серы, свойства интегральной зональности – все это свидетельствует не о флюидно-гидротермальном, а об экзогенном или гипергенном происхождении апобазальтовых корок. Точнее говоря, здесь, вероятно, может идти речь об образованиях придонного океанического выветривания – гальмиролиза, явления вполне известного [24, 32], но все еще мало изученного. Важность работы С. М. Жмодика с соавторами, возможно, в том и состоит, что им удалось обнаружить, изучить и описать начальную стадию подводного гипергенеза, конечным результатом которого являются так называемые рудные корки [19]. Нам думается, что именно в рамках такой гипотезы и следует искать объяснение многим загадочным геологическим явлениям, обнаруживаемым в настоящее время в морях и океанах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. М., Банникова Л. А. Фракционирование изотопов серы на движущемся окислительном фронте в гидротермальных условиях (анализ данных по природным объектам) // Геохимия, 1997. № 9. С. 894–911.
2. Борисенко Л. Ф., Чудинов В. И. О распределении Sc, Ta, Hf, Co и Fe в коре выветривания рудных габбро-норитов Володарско-Волинского массива // Литология и полезные ископаемые, 1986. № 1. С. 23–29.
3. Вершинин А. С. Гипергенные месторождения железо-кобальт-никелевых руд тропической зоны // Геология рудных месторождений, 1990. № 6. С. 71–78.
4. Волостных Г. Т. Эволюция пористости и объемного веса в процессе гидротермальной аргиллизации пород // Роль физическо-механических свойств горных пород в локализации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1973. С. 223–226.

5. Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования / С. Г. Багулин, Г. В. Грушевой, О. И. Зеленова и др. М.: Атомиздат, 1980. 270 с.

6. Добровольский В. В. О рудных концентрациях железа и накоплении легирующих металлов (Ti, V, Ni, Co, Cr, Mo) в латеритах Уганды и Танзании // Рудоносные коры выветривания. М.: Наука, 1974. С. 104–110.

7. Дубинин А. В. Fe-Mn корка на пелагических осадках: геохимия и условия образования // Геохимия, 1998. № 11. С. 1152–1163.

8. Жмодик С. М., Акимцев В. А., Жмодик А. С., Шестель С. Т. Минералогическо-геохимические особенности процесса взаимодействия гидротермальных растворов с базальтами // Геология и геофизика, 1996. Т. 37. № 1. С. 162–182.

9. Зайков В. В., Зайкова Е. В. Металлоносные отложения современных океанов и их формационные аналоги в складчатых системах // Металлогения складчатых систем с позиций тектоники плит. Екатеринбург: УНЦ РАН, 1996. С. 27–38.

10. Краснов С. Г., Гричук Д. В., Степанова Т. В. Океанское гидротермальное минералообразование // ЗВМО, 1990. № 6. С. 23–32.

11. Курносое В. Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения (по материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 1986. 252 с.

12. Масленников В. В. Типы колчеданосных палеогидротермальных полей Южного Урала // Металлогения складчатых систем с позиции тектоники плит. Екатеринбург: УНЦ РАН, 1996. С. 152–162.

13. Патаридзе Д. В., Сарджвеладзе Э. Э., Твалчрелидзе А. Г. Распределение изотопов серы при окислении пирита // Геология рудных месторождений, 1986. № 6. С. 113–115.

14. Перельман А. И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.

15. Перельман А. И., Багулин С. Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания // Кора выветривания, 1962. Вып. 4. С. 219–260.

16. Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М.: Недра, 1967. 342 с.

17. Поведение микроэлементов в процессе формирования профиля выветривания на гранитах / В. М. Гавшин, Б. А. Щербов, В. А. Бобров и др. // Геология и геофизика, 1997. Т. 38. № 7. С. 1228–1239.

18. Розанов Ю. А. Пористость горных пород и ее роль в локализации эндогенного оруденения // Геология рудных месторождений, 1961. № 2. С. 57–65.

19. Рудные корки подводных поднятий Мирового океана / В. В. Крутяков, М. Е. Мельников, Р. В. Голева и др. Геленджик, 1993. 128 с.

20. Русинов В. Л. Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 214 с.

21. Силаев В. И., Савельев А. С. Порометрический критерий гидротермально-метасоматического генезиса стратиформных месторождений // Геология рудных месторождений, 1982. № 4. С. 101–106.

22. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 331 с.

23. Соколов И. А., Караева З. С. О химизме современных процессов выветривания вулканокластических отложений Авачинского вулкана // Известия АН СССР. Сер. геол., 1966. № 6. С. 85–88.

24. Чухров Ф. В. О конвергенции некоторых гипергенных и гипогенных процессов минералообразования // Геология рудных месторождений, 1979. № 4. С. 3–15.

25. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 287 с.

26. Шутов В. Д. Эпигенез океанических базальтов // Литология и полезные ископаемые, 1982. № 4. С. 32–42.

27. Экзогенные эпигенетические месторождения урана / С. Г. Батулин, Е. А. Головин, О. И. Зеленова и др. М.: Атомиздат, 1965. 324 с.

28. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Химическая классификация осадочных горных пород. Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 1986. 36 с.

29. Goldberg E. D., Arrenius G. Geochemistry of pelagic Pacific sediments // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1958. V. 13. P. 86–100.

30. Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge / P. M. Herzig, M. D. Hannington, S. D. Scott et al. // Econ. Geol., 1991. V. 86. P. 1747–1755.

31. Hymphris S. E., Thompson G. Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978. V. 42. № 1. P. 107–127.

32. Xu Weixin et al. Alteration and dissolution of fine-grained magnetite and its effects on magnetization of the ocean floor // Earth and Planet. Sci. Lett., 1997. V. 151.

ЦИРКОНЫ КАК КРИТЕРИЙ СТРАТИГРАФИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ И ТЕКТОНИЧЕСКОЙ ПОЗИЦИИ ПОЛИМЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ УРАЛО-ТИМАНСКОГО РЕГИОНА

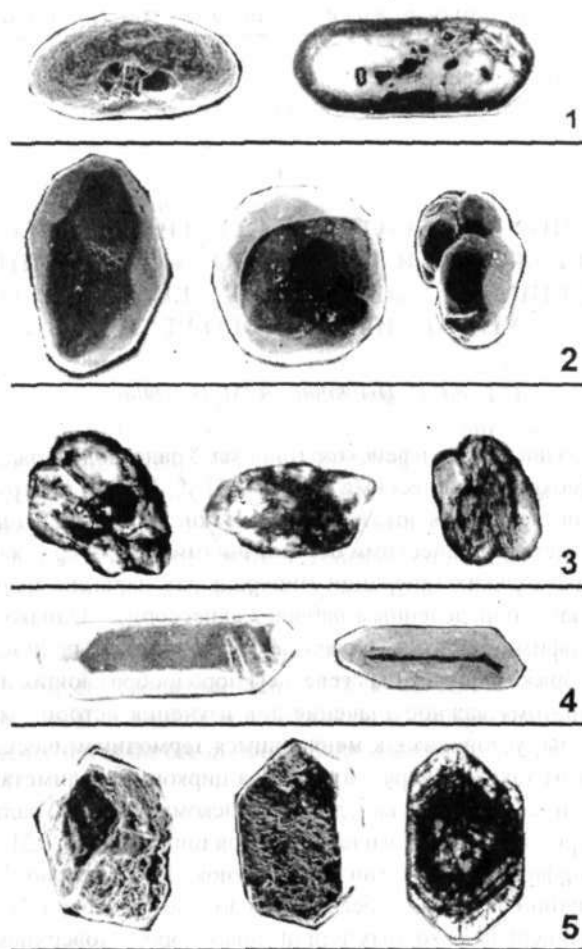
Ю. И. Пыстина, А. М. Пыстин

Широкое развитие дорифейских толщ на Урале подтверждается многочисленными геохронологическими данными [1, 5, 11 и др.]. Структурно-метаморфические исследования показывают, что такие толщи представлены исключительно полиметаморфическими образованиями [6, 9, и др.], характеризуются наличием нескольких генераций минеральных парагенезисов, каждый из которых обладает определенным набором аксессуариев. Однако поздние процессы метаморфизма часто “загушевают”, а иногда и полностью “уничтожают” ранее образовавшиеся парагенезисы породообразующих и акцессорных минералов. Поэтому важное значение для изучения истории метаморфизма имеют минералы, устойчивые к меняющимся термодинамическим условиям среды. Одним из таких минералов является циркон. В полиметаморфических комплексах, относящихся к нижнедокембрийскому разрезу Урала, выделяется по крайней мере пять морфологических типов цирконов [11, 12].

Первый морфологический тип (см. рисунок, 1) составляют аллотигенные цирконы различной окраски: от бесцветной до темно-розовой. Это реликтовые акцессорные минералы исходных терригенных пород. Поверхность зерен равномерно шероховатая, ребра полностью или частично сглажены.

Второй морфологический тип (см. рисунок, 2) представлен кристаллами цирконов дипирамидально-призматического габитуса, а также округлыми (шаровидными) кристаллами. Иногда это сростки нескольких зерен. Округлость зерен в данном случае не является следствием механического истирания, а определяется, как это считает А. А. Краснобаев [5], ростом кристаллов в жестких Р-Т условиях, характерных для гранулитовой фации метаморфизма, что позволяет выделить этот тип циркона как “гранулитовый”. Цирконы этого типа прозрачные бесцветные, розовые, темно-розовые.

Третий морфологический тип (см. рисунок, 3) образуют прозрачные бледноокрашенные цирконы неправильной формы без четких кристалло-



Морфологические типы цирконов в гнейсо-мигматитовых комплексах Урала. Пояснения в тексте.

графических граней. Их фациальная принадлежность остается не вполне ясной, но судя по имеющимся возрастным датировкам таких цирконов в харьбейском комплексе Полярного Урала (1896 млн лет) и селянкинской свите ильменогорского комплекса Южного Урала (1818–1827 млн лет), близким к возрасту раннего этапа метаморфизма амфиболитовой фации (1960–1640 млн лет), рассматриваемый минерал кристаллизовался скорее всего в высокотемпературных условиях [12].

Четвертый морфологический тип (см. рисунок, 4) составляют идиоморфные и субидиоморфные кристаллы цирконов с коэффициентом удлинения 1.0–5.0. Внутреннее строение кристаллов характеризуется многозональностью. Такой циркон характерен для мигматизированных пород, испытавших метаморфизм амфиболитовой фации. Он выделен А. А. Краснобаевым [5] в “мигматитовый” тип. В изученных нами комплексах цирконы этого морфологического типа мало отличаются друг от друга и везде представлены прозрачными бесцветными или бледноокрашенными разновидностями.

В пятый морфологический тип (см. рисунок, 5) выделены непрозрачные или полупрозрачные короткопризматические цирконы, окрашенные в коричневатобурые тона. Они пространственно связаны с породами, испытавшими диафорез. При увеличении в 100–400 раз на зернах циркона обнаруживается микрорельеф, типичный для метасоматического роста: развиты меандры-выступы, сглаженные ребра, наросты, характерно слоистое строение микроструктур.

Термодинамическая история развития полиметаморфических комплексов Урала, основанная на анализе результатов изотопного датирования описанных выше морфологических типов цирконов, рассматривалась ранее в одной из наших последних работ [12]. В данной статье мы хотим обратить внимание на третий морфологический тип циркона (см. рисунок, 3), который нами был выделен сравнительно недавно. На Урале он был обнаружен в двух полиметаморфических комплексах: харьейском на севере Полярного Урала и Ильменогорском на Южном Урале.

Харьейский полиметаморфический комплекс относится к группе гнейсомигматитовых комплексов. Он находится в пределах Собского поперечного поднятия и слагает ядерную часть Харьейского антиклинария. В составе комплекса выделяются две свиты раннепротерозойского возраста: ханмейхойская (амфиболиты, биотитовые и двуслюдяные плагиогнейсы, кварцитовидные слюдястые сланцы и продукты гранитизации перечисленных пород) и париквасьшорская (глиноземистые плагиогнейсы и кристаллические сланцы, кварциты). Вопрос о взаимоотношениях названных свит до сих пор остается спорным. В утвержденной схеме стратиграфии уральского докембрия [13] ханмейхойская свита относится к нижнему стратиграфическому подразделению харьейского комплекса, париквасьшорская – к верхнему.

В породах ханмейхойской свиты установлено наличие трех морфологических типов циркона: второго, четвертого и пятого. В породах париквасьшорской свиты отсутствует второй морфотип циркона, но широко распространен третий. Его доля в отдельных навесках цирконов составляет 65% от общего содержания этого минерала в породе.

Учитывая, что второй морфотип циркона соответствует температурным условиям гранулитовой фации, можно сделать вывод о том, что степень

изменения пород париквасьшорской свиты, в которой отсутствуют цирконы второго морфотипа, не превышала амфиболитовой ступени.

По данным И. И. Голубевой [4], максимальные термодинамические параметры метаморфизма пород париквасьшорской свиты соответствуют температуре 590–600 °С, давлению 5.5–6 кбар.

Ильменогорский полиметаморфический комплекс расположен в пределах Восточно-Уральского поднятия и занимает южную часть Сысертско-Ильменогорского антиклинория. Комплекс традиционно подразделяется на три свиты (снизу вверх): селянкинскую (плаггиогнейсы – кристаллические сланцы с прослоями амфиболитов и мраморов), фирсовскую (амфиболиты и плаггиогнейсы) и ильменогорскую (амфиболиты с прослоями плаггиогнейсов). Нами были изучены цирконы из плаггиогнейсов и мигматитов селянкинской свиты. Здесь мы установили четыре морфологических типа цирконов: первый, второй, третий и четвертый. Содержание цирконов третьего типа составляет 5–7% от общего количества минерала в породе.

В пределах Тимано-Уральского региона кроме Урала полиметаморфические образования известны на п-ове Канин – в разрезе микулкинской серии. Порода этой серии слагают ядро Микулкинской куполовидной антиклинали. Разрез представлен гнейсами, кристаллическими сланцами и существенно кварцевыми метапесчаниками. Как и в париквасьшорской свите Полярного Урала, здесь гнейсы и кристаллические сланцы характеризуются повышенной глиноземистостью. Возраст микулкинской серии точно не известен. Учитывая высокую степень метаморфизма пород (амфиболитовая фация) и их структурное положение, В. Г. Оловянишников [3] вначале относил микулкинскую серию к низам верхнедокембрийского разреза Канино-Тиманского кряжа, а именно к нижнему рифею. Позднее он стал включать ее в разрез верхнего рифея [7]. По мнению В. Л. Андреичева [1], позднерифейский возраст микулкинской серии исключается, возможно, эти образования являются фрагментами блока (террейна?) раннерифейского или даже раннепротерозойского возраста. Результаты изучения цирконов из пород микулкинской серии указывают на наличие здесь трех морфологических типов этого минерала: первого, третьего и четвертого. По наличию циркона третьего морфологического типа и отсутствию второго (“гранулитового”) типа породы микулкинской серии коррелируются с породами париквасьшорской свиты. Это сходство усиливается близостью литологического состава пород и термодинамическими условиями метаморфизма. Специальное изучение метаморфизма пород микулкинской серии показало, что максимальные температуры достигали 590–615 °С, а давления – 6.8–7.6 Кбар [15].

На основании присутствия в породах циркона третьего морфологического типа и по его сочетанию с цирконами других морфотипов можно сделать

определенные выводы о стратиграфической и тектонической позициях полиметаморфических комплексов Тимано-Уральского региона.

Наличие цирконов третьего морфологического типа в породах париквасьшорской свиты харбейского комплекса при отсутствии здесь циркона второго, "гранулитового" типа указывает на более высокое стратиграфическое положение свиты по сравнению с ханмейхойской свитой, содержащей цирконы второго морфотипа.

По набору морфотипов цирконов париквасьшорская свита коррелируется с микулкинской серией п-ова Канин. Абсолютный возраст циркона третьего морфотипа в породах париквасьшорской свиты достигает 1896 млн. лет. Этим определяется раннедокембрийский возраст коррелирующихся между собой глиноземистых серий Полярного Урала и Тимана.

Наличие цирконов третьего морфологического типа в некоторых породах селянкинской свиты Южного Урала, в которой также встречаются метаморфиты с цирконом второго, "гранулитового" типа, может указывать на совмещение здесь раннедокембрийских образований различных стратиграфических уровней (ханмейхойского или более древнего и париквасьшорского).

Обращает на себя внимание и то, что полиметаморфические комплексы, содержащие породы с цирконами третьего морфотипа, располагаются по самой периферии северной и восточной частей Европейского кратона. Это может быть связано с меньшей эродированностью краевых частей кратона или, что более вероятно, с иной историей метаморфизма пород таких комплексов. Возможно, Харбейский, Селянкинский и Микулкинский блоки, сложенные одноименными комплексами, сериями и свитами, в раннедокембрийское время входили в состав удаленных от Европейского кратона континентальных плит и были аккрецированы к древнему остову кратона позднее. По петрологическим, палеомагнитным, геохронологическим и другим данным аккреция этих блоков (террейнов) произошла скорее всего в конце позднего докембрия [8, 14].

Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреичев В. Л. Изотопная геохронология доуралид Приполярного Урала. Сыктывкар, 1999. 48 с. (Научные доклады / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 43).
2. Андреичев В. Л. Геохронология докембрия Канино-Тиманского региона // Общие вопросы тектоники. Тектоника России: Материалы совещ. М: ГЕОС, 2000. С. 21.
3. Гецен В. Г. Тектоника Тимана. Л.: Наука, 1987. 172 с.
4. Голубева И. И. Первичный состав и условия образования метаморфических пород Париквасьшорского выступа // Магматиты и метаморфиты севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1991. С. 75-88. (Тр. Ин-та геол. Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 74).

5. Краснобаев А. А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.
6. Ленных В. И. Метаморфические комплексы западного склона Урала // Доордовикская история Урала. Свердловск, 1980. С. 3–40.
7. Оловянишников В. Г. Верхний докембрий Тимана и полуострова Канин. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 164 с.
8. Пучков В. Н. Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с.
9. Пыстин А. М. К вопросу о взаимоотношении ниже- и вышепротерозойских отложений Приполярного Урала // Тектоника, магматизм, метаморфизм и металлогения зон сочленения Урала и Восточно-Европейской платформы. Свердловск; Миасс, 1985. С. 31–32.
10. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
11. Пыстина Ю. И. Минералогическая стратиграфия метаморфических образований Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
12. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург, 2002. 187 с.
13. Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой). Екатеринбург, 1994.
14. Цирконовая геохронология и проблема террейнов уральской аккреционно-складчатой системы / А. А. Краснобаев, В. М. Нечеухин, В. А. Давыдов, В. В. Соколов // Уральский минералогический сборник № 8: Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 196–206.
15. Lorenz H., Pystin A. M., Olovyanishnikov V. G., Gee D. G., Neoproterozoic high-grade metamorphism in the Timanides of the Kanin Peninsula // Abstracts of EUROPROBE Neoproterozoic – Early Palaeozoic Time – Slice Symposium. Ankara, 2001.

ПОДГОНКА ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА

И. Л. Потапов

В последнее время благодаря широкому развитию вычислительной техники и численных методов в физике и кристаллохимии получили развитие и компьютерные методы в изучении пространственного расположения атомов в кристалле, связи физико-химических свойств кристалла с его структурой.

Как известно, среди большого количества вариантов расположения атомов в кристаллической структуре некоторого соединения, подчиняющихся одной из 230 пространственных групп симметрии, реализуется тот, который отвечает минимуму свободной энергии при данных условиях (температуре, давлении и др.). Следовательно, задача нахождения устойчивой конфигурации атомов решается путем минимизации энергии атомного ансамбля. Можно также поставить обратную задачу – предсказание свойств кристалла по известной структуре (опять же может быть полученной путем минимизации его энергии) решетки.

Полуэмпирические межатомные потенциалы

Перед тем как перейти к вычислениям конкретных физических констант минералов нам необходимо рассмотреть вопрос о межатомных потенциалах. Для построения полуэмпирического потенциала нужно предположить, что потенциальная энергия системы атомов является суммой парных взаимодействий [1]

$$\Phi = \sum_{ij} \Phi_{ij} \quad (1)$$

Это допущение полностью справедливо только для совокупности точечных зарядов, ибо между ними действуют центральные силы, которые не зависят от угловой ориентации связей и не возмущаются наличием других частиц. В этом случае потенциал имеет вид:

$$\Phi = \sum_{ij} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами i и j с зарядами z_i и z_j , измеренными в единицах заряда электрона e (в дальнейшем e опускается).

Реальные атомы, ионы и молекулы представляют собой не точечные заряды, а пространственные зарядовые распределения. Перекрытие электронных плотностей соседних атомов приводит к их отталкиванию, которое можно описать различными способами. Одним из наиболее известных является потенциал отталкивания Борна-Майера (экспоненциальный закон):

$$\Phi_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right), \quad (3)$$

где b_{ij} и ρ_{ij} – параметры отталкивания, которые вычисляются исходя из условия наилучшего согласования с некоторыми наблюдаемыми свойствами молекулы или кристалла.

Потенциал (3) может иметь несколько слегка различающихся форм. В большинстве из них используется принцип трансферабельности (переносимости) путём замены парных параметров b_{ij} и ρ_{ij} одноатомными параметрами r_i и ρ_i , которые можно рассматривать как радиусы отталкивания и “жесткости” отдельных атомных частиц:

$$b_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) = b \exp\left(\frac{r_i + r_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j}\right). \quad (4)$$

Параметр b – масштабный фактор с размерностью энергии. В потенциалах Леннарда-Джонса, Букингема и их многочисленных модификациях, которые используются для описания межмолекулярных сил, притяжение обязано дисперсионному взаимодействию между поляризованными электронными облаками атомов. Оно представляется как сумма нескольких членов мультипольного разложения, таких, как c_6/r_{ij}^6 (диполь-дипольный), d_4/r_{ij}^4 (диполь-квадрольный) и др. Однако компоненты этого разложения, более высокие, чем диполь-квадрольный, всегда отбрасываются из-за их малости, и обычно остается только один диполь-дипольный вклад – c_6/r_{ij}^6 . Он может быть добавлен к парному потенциалу (3):

$$\Phi_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (5)$$

Значения c_{ij} обычно рассматриваются как эмпирические параметры, подобно b_{ij} и ρ_{ij} . Польза введения этого эффекта в потенциал сомнительна, поскольку ее роль сводится практически только к некоторому изменению значений b и ρ .

Гораздо важнее то обстоятельство, что потенциал (5), строго говоря, пригоден только для чисто ионных кристаллов, так как значения z_i представляют собой формальные заряды заполненных электронных конфигураций ионов. Для

большинства веществ, за исключением, может быть, только щелочных галогенидов, этот потенциал не вполне адекватен из-за частично ковалентного характера химических связей. В таком более общем случае влияние ковалентности связи можно учесть в электростатических взаимодействиях, если использовать вместо формальных зарядов z_i эффективные атомные заряды $q_i = z_i \epsilon$, где степень ионности связи ϵ может изменяться в интервале от 0 (чисто ковалентной связи) до 1 (чисто ионной связи) и обычно имеет промежуточные значения. В этой схеме эффективные заряды q_i являются дополнительными полуэмпирическими параметрами, которые должны быть оптимизированы с учетом условия электронейтральности, по которому сумма зарядов в формульной единице соединения (или элементарной ячейке кристалла) должна быть равной нулю.

*Использование численного значения энергии решетки для вычислений
физических констант минерала*

Статическая энергия ионного кристалла при температуре 0 К (энергия решетки) может быть вычислена простым суммированием парных потенциалов [1, 2]:

$$U = \frac{1}{2} \sum \Phi_{ij} = \frac{1}{2} \sum \left[\frac{z_i z_j}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] =$$

$$= -\frac{A}{r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}. \quad (6)$$

Множитель $1/2$ в сумму вводится для того, чтобы избежать учета каждого парного взаимодействия дважды. Постоянная A , так называемая константа Маделунга, суммирует все электростатические взаимодействия в кристалле и относит их к кратчайшему межатомному расстоянию r . Знак минус перед первым членом формулы (6) указывает на то, что в совокупности зарядов, каждый из которых имеет в ближайшем окружении заряды противоположного знака, электрические кулоновские силы ответственны за притяжение. Энергия решетки U выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа ионов, а энергия атомизации E выделяется при образовании кристалла из газа атомов. Чтобы получить правильную оценку энергии атомизации, необходимо учесть изменение энергии атомов, которое происходит при частичном переносе заряда от катиона к аниону, ΔE :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[\frac{z_i z_j}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + \sum_i \Delta E_i. \quad (7)$$

При статическом равновесии значение энергии $U(r)$ или $E(r)$ должно быть минимальным. Поэтому выполняется условие равновесия

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0, \quad (8)$$

где r_0 – равновесное межатомное расстояние. Подстановка r_0 в уравнения (6) или (7) даёт равновесные значения статической энергии решетки $U(r_0)$ или энергии атомизации $E(r_0)$ соответственно.

В реальных условиях ($P, T \neq 0$) устойчивость структуры кристалла определяется не статической энергией U , а свободной энергией Гиббса [1]:

$$G = U + PV - TS. \quad (9)$$

Структура, являющаяся при данных P и T термодинамически более устойчивой, обладает наименьшей свободной энергией.

Физические свойства минералов определяются с использованием различных производных. Например, для нахождения изотермической сжимаемости берется вторая производная по $U(r)$:

$$\frac{1}{\beta} = V \frac{d^2 U}{dV^2}, \quad (10)$$

где dV – изменение объема кристалла. Упругие константы также можно выразить через энергию решетки [1]:

$$c_{ii} = \frac{1}{V} \left(a_i^2 \frac{\partial^2 U}{\partial a_i^2} - a_i \frac{\partial U}{\partial a_i} \right) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (11)$$

$$c_{ij} = \frac{1}{V} a_i a_j \frac{\partial^2 U}{\partial a_i \partial a_j} \quad (i, j = 1, 2, 3; a_1 = a; a_2 = b; a_3 = c) \quad (12)$$

где V – объем элементарной ячейки, a_i – параметры ячейки.

Подбор параметров межатомного взаимодействия осуществляется путем подгонки вычисляемых значений различных констант к измеренным (табличным) величинам. Для этого создается функционал Φ , представляющий собой сумму квадратов отклонений вычисляемых величин $x_i^{теор}$ от измеренных $x_i^{эксп}$, и минимизируется:

$$\Phi = \sum_i (x_i^{теор} - x_i^{эксп})^2 \rightarrow \min. \quad (13)$$

Существует множество методов минимизации функционала. И проблема состоит в том, чтобы выбрать тот метод, который бы оптимально отвечал поставленной нами задаче. На выбор могут влиять различные факторы – как время,

за которое можно достигнуть конечного результата, так и количество параметров, по которым минимизируется энергия. Поскольку мы минимизируем по нескольким параметрам, то задача становится сложнее: необходим поиск минимума функции многих переменных (этой функцией у нас является энергия).

В применяемом нами методе покоординатного спуска [3] процесс начинается из начальной точки $\bar{X}^{(0)}$. По первой переменной x_1 осуществляется переход с шагом h в точку, которой соответствует меньшее значение $\Phi(\bar{X})$. При этом другие переменные не изменяются, а точек сравнения три – начальная точка, сдвиг по первой координате с шагом h в одну и другую сторону. Затем из полученной точки аналогично осуществляется переход с шагом h по второй переменной и так далее до n -й переменной. В результате переходим в некоторую точку $\bar{X}^{(1)}$. Затем процесс повторяется до тех пор, пока происходит изменение координат точки. Теперь если шаг h соответствует заданной точности нахождения точки минимума, то процедура прекращается, в противном случае шаг h уменьшается вдвое и алгоритм повторяется. Этот метод особенно удобен, если производные функции $\Phi(\bar{X})$ невозможно или сложно вычислить аналитически.

Рассмотренные нами методы были применены в компьютерных программах, вычисляющих параметры отталкивания для потенциала межатомного взаимодействия в решетке циркона ($ZrSiO_4$). Подгонка данных параметров проводилась с использованием коэффициента упругости $C_{11}^{жест} = 7.35 \cdot 10^{11} \text{ Дин/см}^2$ [5]. Производные для вычислений всех коэффициентов определялись численными методами. Эти производные использовались в выражении (12) для вычисления $C_{11}^{омч}$. Разность между вычисленным и экспериментальным значениями минимизировалась с подгонкой параметров потенциала. Далее для проверки результатов вычислялись значения коэффициентов отталкивания C_{33} , C_{12} , C_{13} и изотермической сжимаемости β , которые сравнивались с табличными значениями (см. таблицу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Урусов В. С., Дубровинский Л. С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
2. Смирнов М. Б. Численное моделирование механических и диэлектрических свойств минералов // Динамическая теория и физические свойства кристаллов. СПб.: Наука, 1992. С. 41–59.
3. Самохин Ф. В., Самохина Ф. С. Численные методы и программирование на Фортране для персонального компьютера. М.: Радио и связь, 1996.
4. Matinori Matsui, William R. Busing. Calculation of the elastic constants and high-pressure properties of diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ // Amer. Mineral., V. 69, 1984.
5. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл., М: Мир, 1969.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО КВАРЦА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

В. И. Хохреков, В. П. Лютое, М. Н. Степина*, В. И. Штанько**

Кварц является породообразующим минералом многих изверженных, метаморфических и осадочных пород и представляет собой ценное сырье для оптической и электронной промышленности, широко применяется в науке и технике, используется в ювелирном деле. Кроме того, кварц содержит в себе важную информацию об условиях минералообразования многих руд различных металлов, таких как вольфрам, олово, ртуть, золото.

Кварц исследуется различными физическими методами, утвердившимися в минералогической практике, среди которых по своей чувствительности выделяется метод термолюминесценции (ТЛ). ТЛ-свойства кварца находят применение в археологии для определения возраста керамических изделий и в ретродозиметрии для оценки индивидуальных доз, полученных населением в результате ядерных инцидентов. В геологии использование ТЛ-метода сталкивается с трудностями, связанными с тем, что процессы минералообразования и эволюции минералов протекают в разнообразных и часто меняющихся условиях. Кривые термовысвечивания (КТВ) минералов, содержащих различные наборы примесных дефектов и вакансий, связанных с ними электронно-дырочных центров, центров свечения, обычно являются сложными и меняющимися от образца к образцу, однако часто сохраняющими характерные особенности для генетических типов образцов. Изменчивость КТВ определяется наличием центров захвата на различных примесях, фиксируемых даже при очень малых концентрациях, образованием нескольких разновидностей центров на одном примесном дефекте. Огромное разнообразие отмечается и в интенсивности ТЛ, меняющейся в десятки тысяч раз.

* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Несмотря на многочисленность опубликованных работ, имеющих данные для описания процесса ТЛ в кварце недостаточно. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кварце регистрируются различные примесные центры, связанные с присутствием ионов Al, Ge, Li, Na, H, а также центры, связанные с вакансиями кислорода и кремния [1, 6]. Наиболее распространенными из них являются Al-центры, образующиеся при гетеровалентном замещении $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Дефицит положительного заряда при этом компенсируется щелочными ионами или протонами с образованием стабильных алюмощелочных $([AlO_4M]^\circ)$ и алюмоводородных $([AlO_4H]^\circ)$ дефектов. Под действием радиации ион кислорода из ближайшего окружения иона алюминия, заместившего кремний, захватывает дырку, а щелочной ион мигрирует к другим ловушкам. В результате образуются стабильные парамагнитные $[AlO_4e]^\circ$ -центры. Обнаружены и другие модификации Al-центров, но их концентрации обычно низкие. Примесные ионы Ge^{4+} , замещающие кремний, могут захватить электроны и перейти в парамагнитное состояние. Его стабилизация осуществляется ионами щелочных металлов или протоном, при этом образуются стабильные центры $([GeO_4M]^\circ)$ и другие германиевые центры). Во всех кристаллах кварца обнаруживаются электронно-дырочные центры, связанные с вакансиями — $E^\bullet$ -центры и кислородные центры $O_2^{\bullet-}$, O_2^{3-} . Однако вопрос о составе и структуре электронно-дырочных центров, ответственных за возникновение отдельных пиков на кривой термовысвечивания, до сих пор остается дискуссионным.

Целью работы было исследование КТВ основных типов жильного и гипергенного кварца из месторождений Приполярного Урала, отличающихся генезисом, структурой и содержанием примесей, выявление их общих черт и отличий и установление связи между пиками ТЛ с моделями парамагнитных центров, изученных методом ЭПР на аналогичных образцах. Проведенные нами ранее аналогичные исследования вовлекали только кристаллы кварца данных месторождений [4, 5].

В работе было исследовано более 30 образцов кварца различных промышленных типов: горного хрусталя, стекловидного и гранулированного жильного кварца, маршаллита (остаточного продукта выветривания кремнистых пород). Облучение проводили в γ -установке МРХ- γ -20 дозами от $7 \cdot 10^3$ до 10^7 рад. Концентрации Al- и Ge-центров в образцах кварца были измерены в Институте геологии КНЦ УрО РАН методом ЭПР на радиоспектрометре SE/X-2547 с помощью аттестованных кварцевых эталонов. Содержание Al-центров в исследованных образцах варьировалось от $3 \cdot 10^{17}$ до $1.2 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, Ge-центров в образцах стекловидного кварца, горного хрусталя и маршаллита от $2.5 \cdot 10^{15}$ до $5.5 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$, в гранулированном кварце содержание Ge-центров значительно ниже — $0.13 \cdot 10^{15} \pm 0.75 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$.

КТВ образцов измерялись в Институте морской и промышленной медицины (г. Санкт-Петербург) на установке ДВГ-02Т со скоростью нагрева 6 град/с до

температур 450–500°C. Программное обеспечение установки содержит программу обработки [7], которая позволяет раскладывать КТВ на элементарные пики и рассчитывать их параметры (светосумму пика, его интенсивность, температуру максимума, энергию активации (E), частотный фактор (S_0), порядок кинетики свечения).

КТВ образцов горного хрусталя и стекловидного кварца незначительно различаются как по структуре, так и по интенсивности свечения. На рисунке 1 приведены КТВ образца стекловидного кварца, облученного дозами $7.2 \cdot 10^4 + 4.7 \cdot 10^5$ рад. При малых дозах на кривой термовысвечивания имеется интенсивный пик в области 190–200°C, в низкотемпературной части которого наблюдается плечо, которое свидетельствует о наличии дополнительного пика с $T_{\text{макс}} \sim 150^\circ\text{C}$. С увеличением дозы облучения интенсивность термопика 190–200°C

растет, при дозе $\sim 5 \cdot 10^5$ рад достигает максимума и при дальнейшем облучении начинает уменьшаться. В высокотемпературной области КТВ имеются два значительно перекрывающихся пика с $T_{\text{макс}}$ при 280–290 и 350°C. С ростом дозы облучения наряду с увеличением интенсивности высокотемпературных пиков происходит сдвиг максимума пика 350°C в сторону более низких температур, что приводит к еще большему их перекрыванию. При дозах свыше $1.2 \cdot 10^6$ рад в высокотемпературной области наблюдается лишь один широкий термопик с максимумом около 305°C.

Образцы гранулированного кварца по форме КТВ можно разделить на две группы. Структура КТВ первой группы образцов подобна структуре КТВ стекловидного кварца и горного хрусталя, но интенсивность пиков значительно (почти на 2 порядка) меньше при всех дозах облучения. КТВ образцов второй группы не имеют ярко выраженных пиков, интенсивность свечения еще ниже.

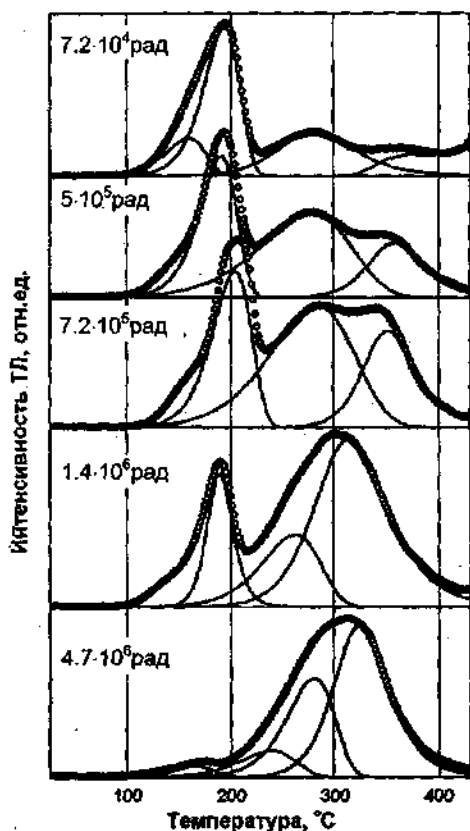


Рис. 1. КТВ стекловидного кварца при различных дозах облучения.

На КТВ образцов маршаллита уже при дозе $7.2 \cdot 10^4$ рад отсутствуют пики при температурах ниже 300°C , а в высокотемпературной области имеется лишь один пик с $T_{\text{макс}} = 320^\circ\text{C}$, интенсивность которого мало меняется с ростом дозы.

КТВ образцов кварца, подвергнутых перед облучением отжигу при температурах $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, значительно отличаются от КТВ неотожженных образцов. Высокотемпературный отжиг нивелирует различия между образцами, и форма КТВ становится одинаковой для всех типов кварца. Характерной особенностью КТВ отожженных образцов является отсутствие пика $280\text{--}290^\circ\text{C}$ при всех дозах облучения, а также низкая интенсивность пика в области $180\text{--}200^\circ\text{C}$. В высокотемпературной области КТВ имеется один пик с малой полушириной ($\sim 65^\circ\text{C}$) и максимумом 340°C .

На КТВ всех исследованных образцов были выделены элементарные термопики, и температуры их максимумов сопоставлены с данными по температурной устойчивости парамагнитных центров, полученными ранее методом ЭПР [4]. Результаты сопоставления представлены на рисунке 2. В верхней части рисунка приведены температуры максимумы пиков свечения, в нижней — зависимости относительных концентраций электронных парамагнитных центров от температуры. Видно, что, хотя положения максимумов термопиков для различных образцов варьируются, можно выделить температурные области, в которых наблюдается свечение: $120\div 150^\circ\text{C}$, $180\div 220^\circ\text{C}$, $280\div 310^\circ\text{C}$ и $330\div 370^\circ\text{C}$. На основании сопоставления КТВ с данными ЭПР по температурам распада парамагнитных центров можно сделать некоторые выводы о типах центров захвата носителей заряда, участвующих в процессе высвечивания.

В области температур $120\div 150^\circ\text{C}$ по данным ЭПР происходит резкое уменьшение концентрации центров, содержащих ион водорода (E_2' , E_4' , $[\text{Ge}(E_2) \cdot \text{H}']$). Эксперименты по электролитическому выведению из кристаллов кварца щелочных ионов с заменой их на ионы водорода показали [13], что это не оказывает значительного влияния на характер высвечивания в низкотемпературной области. Поэтому можно полагать, что пики термовысвечивания с $T_{\text{макс}}$ менее 170°C обусловлены разрушением центров, в структуру которых входит ион водорода.

В области свечения $180\div 220^\circ\text{C}$ происходит разрушение германий-литиевых центров $[\text{GeO}_4\text{Li}]^0$. При этих же температурах в кварце происходит отжиг полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 272$ нм, обусловленной присутствием германий-литиевых центров [14]. Кроме того, интенсивность ТЛ в этой области температур сильно зависит от содержания ионов лития в кварце [7]. Максимальная концентрация германий-литиевых центров достигается при дозах облучения $10^5\div 10^6$ рад [3, 4], что совпадает с наблюдаемой нами максимальной интенсивностью пика с $T_{\text{макс}} = 180\div 200^\circ\text{C}$. Все это дает основание предположить, что пики ТЛ в области $180\div 220^\circ\text{C}$ обусловлены термическим разрушением $[\text{GeO}_4\text{Li}]^0$ -центров.

ТЛ в области температур $330\div360^\circ\text{C}$ связана, по-видимому, с разрушением центров, содержащих кислородную вакансию (E'_1 -центра и его германиевого аналога). При высокотемпературном отжиге происходит значительное увеличение концентрации кислородных вакансий в кристаллическом кварце [8, 12], что согласуется с наблюдаемым нами увеличением интенсивности свечения пика с $T_{\text{макс}} = 330\div360^\circ\text{C}$ в отожженных образцах.

Имеющиеся данные ЭПР не позволяют отнести пик с температурой максимума в области $280\div300^\circ\text{C}$ к какому-либо парамагнитному центру. Однако результаты исследования ТЛ предварительно отожженных образцов позволяют сделать некоторые заключения. Характерной особенностью КТВ предварительно отожженных образцов является отсутствие этого пика. Было показано [13], что пик в области 290°C присутствует в исходных образцах как природного, так и искусственного кварца, но исчезает после электролитического выведения щелочных ионов из образцов. Можно предположить, что при высокотемпературном отжиге концентрация щелочных ионов в кварце также значительно уменьшается. Об этом свидетельствует и значительное уменьшение интенсивности пика в области $180\text{--}200^\circ\text{C}$ в отожженных образцах. Отсюда можно сделать вывод, что в состав центра, ответственного за пик 290°C , входит ион лития. Таким центром, например, может быть центр "цитриновой окраски", модель которого представляется в виде алюминиевого тетраэдра и расположенных рядом ионов лития и водорода [10]. Такой центр необратимо разрушается при отжиге свыше 600°C .

Результаты расчета энергий активации E и частотного фактора S_0 зарегистрированных пиков КТВ представлены в таблице. Для сравнения приведены также результаты, полученные в других работах. Как видно из таблицы, значения E , полученные нами и другими авторами, близки (за исключением пика $280\div300^\circ\text{C}$), однако значения S_0 значительно различаются. Возможным объяс-

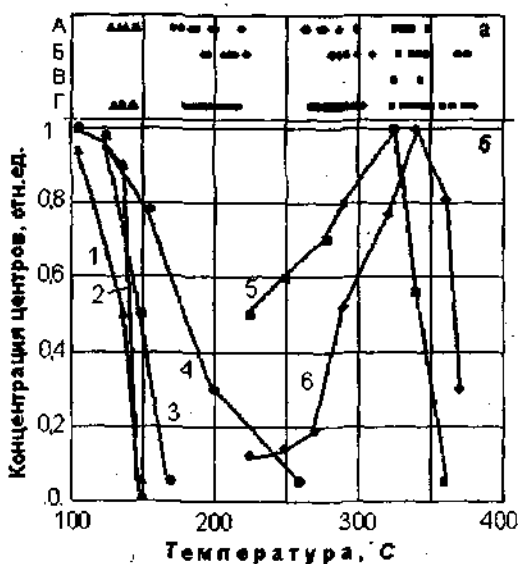


Рис. 2. Температуры максимумов пиков ТСЛ (а) и температурная устойчивость парамагнитных центров в кварце (б). А - гранулированный кварц, Б - горный хрусталь, В - маршаллит, Г - стекловидный кварц. 1 - E'_1 , 2 - E'_1 , 3 - $[\text{Ge}(\text{E}_2)\text{H}]^0$, 4 - $[\text{GeO}_4\text{Li}]^0$, 5 - E'_1 , 6 - $[\text{Ge}(\text{E}_1)]$.

нением этого может быть то, что в природном кварце в каждом пике высвечивается целый ряд ловушек с близкими энергиями термической активации, что приводит к большой неопределенности величины частотного фактора.

Кинетические параметры пиков ТЛ в природном кварце

Параметры пиков КТВ	Температуры максимумов пиков ТЛ, °С				Источник
	120-150	180-200	280-300	320-340	
E, эВ S_0 , с ⁻¹	0.9±0.1 1·10 ¹²	1.1±0.1 6·10 ⁴	0.8±0.2 1·10 ⁶	1.7±0.2 1·10 ¹⁵	Наши данные
E, эВ S_0 , с ⁻¹	0.67 2.1·10 ⁶	1.2 1.8·10 ¹¹	1.2 (265°C) 1.8·10 ⁹	1.6 5.1·10 ¹¹	[15]
E, эВ S_0 , с ⁻¹	0.98 8·10 ¹²	1.42 3.4·10 ¹⁴	— —	1.68 —	[11]
E, эВ	—	—	1.27 (305°C)	—	[2]

Представленные результаты носят предварительный характер, исследования в данном направлении будут продолжены на более широкой коллекции кварца при более детальном определении кинетических параметров КТВ и областей термической устойчивости различного типа центров в кварце. Отметим, что диапазоны вариации интенсивностей ТЛ хорошо согласуются со сведениями об элементно-примесном составе и концентрациях структурных примесей в изученных типах кварца, что позволяет рекомендовать использование данных ТЛ при оценке качества промышленного кварцевого сырья.

Работа поддержана грантом РФФИ 02-05-64747 и грантом Президента РФ НШ 2250-2003-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова Думка, 1987. 165 с.
2. Батрак Е. Н. Исследование центров захвата ренгенизированных кристаллов кварца с введенными ионами натрия // Кристаллография, 1958. Т. 13. С. 104–106.
3. Лютоев В. П. Германиевые центры в гидротермально-метаморфогенном кварце // Минералогический сборник. Сыктывкар, 1987. №16. С. 61–69. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 59).
4. Лютоев В. П. Генерация и отжиг парамагнитных центров гидротермально-метаморфогенного кварца // Минералогический сборник. Сыктывкар, 1987. №17. С. 47–60. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 60).

5. Лютоев В. П. Электронный парамагнитный резонанс и термолюминесценция кристаллов кварца Приполярного Урала // Физика минералов и их аналогов, Л.: Наука, 1991. С. 108–111.

6. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 326 с.

7. Метод анализа кривой термовысвечивания для линейного нагрева / С. Д. Агриненко, А. Г. Алексеев, И. А. Бурлака, Н. А. Карпов. Препринт ИФВЭ, 23.12.99.

8. Раков Л. Т., Крылова Г. И. Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия, 2001. №12. С. 1277–1284.

9. Ченцова Л. Г., Гречушников Б. Н., Батрак Е. Н. Исследование температурного высвечивания кристаллического кварца, возбужденного рентгеновыми лучами // Оптика и спектроскопия, 1957. Т. 3, вып. 6. С. 619–623.

10. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Крейскоп В.Н. О природе радиационной цитриновой окраски кварца // Кристаллография, 1968. Т. 13. С. 727–730.

11. Aitken M. J. Thermoluminescence dating. London: Academic Press, 1985. 339 p.

12. David M., Sunta C. M., Ganguly A. K. Thermoluminescence of quartz: Part II – Sensitization by thermal treatment // Ind. J. Pure Appl. Phys., 1977. V. 15. P. 277–280.

13. Jani M. G., Halliburton L. E., Kohnke E. E. Point defects in crystalline SiO_2 : thermally stimulated luminescence above room temperature // J. Appl. Phys., 1983. V. 54. №11. P. 6321–6329.

14. Halperin A., Ralph J. E. Optical studies of anisotropic color centers in germanium-doped quartz // The Journal of chemical physics, 1963. V. 39. №1. P. 63–73.

15. Levy P. W. Thermoluminescence and optical bleaching in minerals exhibiting second order kinetics and other charge retrapping characteristics // PACT, 1982. V. 6. P. 224–242.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение</i>	3
<i>Юшкин Н. П. Минералогия в России : главные этапы, факторы и закономерности развития</i>	5
<i>Петровский В. А., Ракин В. И., Карфункель И., Мартинс М., Лютоев В. П., Глухов Ю. В., Исаенко С. И. Алмазы современных россыпей в бассейне реки Макаубас (Бразилия)</i>	13
<i>Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П., Карфункель И., Глухов Ю. В., Сухарев А. Е., Филиппов В. Н. Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия)</i>	41
<i>Кузнецов С. К., Спиринов А. В. Аллювиальное золото района Енганепэ</i>	70
<i>Кузнецов С. К., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. Золото Аלקесвожского участка на Приполярном Урале</i>	82
<i>Чупров Г. В., Котова Е. Н., Кузнецов С. К. Примесные парамагнитные центры в жильном кварце золоторудных проявлений Приполярного Урала</i>	94
<i>Глухов Ю. В., Филиппов В. Н., Макеев Б. А., Исаенко С. И., Лютоев В. П., Бушенев В. Н. Первая находка платины в базальных среднеюрских осадках в районе Бездубово (Республика Коми)</i>	101
<i>Лютоев А. В., Глухов Ю. В., Лютоев В. П. Спектры люминесценции Cr^{3+} кианитов песчаных пород мезенско-сысольской равнины</i>	106
<i>Калинин Е. П. О попутной добыче золота при разработке месторождений песков и песчано-гравийных смесей</i>	119
<i>Силаев В. И., Филиппов В. Н., Ширяева Л. Л. Синтетические Mg, Ni, Co "серпентины" из ленинградской коллекции Пермского государственного университета</i>	125
<i>Никулова Н. Ю., Ефанова Л. И., Швецова И. В. Сванбергит в кварцитопесчаниках тельпосской свиты на Приполярном Урале</i>	143
<i>Ракин В. И., Коданев И. В. Закономерности образования и трансформации промежуточной фазы фосфата кальция в диффузионной среде</i>	149

<i>Силаев В. И., Соколин М. Ю.</i> Взаимодействие гидротермальных растворов с океаническими базальтами или гальмиролиз?	159
<i>Пыстина Ю. И., Пыстин А. М.</i> Цирконы как критерий стратиграфического положения и тектонической позиции полиметаморфических комплексов Урало-Тиманского региона	171
<i>Потапов И. Л.</i> Подгонка параметров межзатомного взаимодействия с использованием механических свойств кристалла	177
<i>Хохреков В. И., Лютов В. П., Степина М. Н., Штанько В. И.</i> Термолюминесцентные свойства природного кварца из месторождений Приполярного Урала.....	183

Юшкин Н. П. *Минералогия в России: главные этапы, факторы и закономерности развития* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 5–12. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.115).

Рассматриваются формирование и закономерности развития российской минералогии с древнейших времен по настоящее время. В формировании российской минералогии, связанном с экономическим, общественным и культурным развитием страны, выделено шесть этапов: 1 – предыстория российской научной минералогии (с древнейших времен до конца XVII в.); 2 – ранняя история российской минералогии (XVIII в.); 3 – “золотой век” российской минералогии (первая половина XIX века); 4 – век великих открытий российской минералогии (вторая половина XIX в. – 1917 г.); 5 – минералогия советского периода (1917–1991); 6 – современный этап (с 1991 г.). Прогнозируются тенденции развития минералогии в третьем тысячелетии.

Петровский В. А., Ракин В. И., Карфункель И., Мартинс М., Лютоев В.П., Глухов Ю. В., Исаенко С. И. *Алмазы в современных россыпях бассейна реки Макаубас (Бразилия)* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 13–40. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып.115); Рис. 13, табл. 1. Библиогр. назв. 55.

Характеризуется геологическая обстановка в бассейне р.Макаубас (штат Минас Жерайс, Бразилия) и приводятся результаты минералого-физических исследований кристаллов алмаза из данного района. Изученные кристаллы относятся, в основном, к алмазам первого типа по Ю. Л. Орлову. На семи кристаллах выявлен широкий спектр растворения от практически идеального октаэдра до округлого додекаэдра. На трех кристаллах проявлена регенерация поверхности.

Установлено, что люминесцентное свечение бразильских алмазов представлено комбинацией линий излучения систем агрегатов трех атомов азота N3 и радиационных N3- и N4-дефектов, характерных для алмазов из древних россылей. Проявление и соотношения между данными примесными дефектами в этих алмазах неоднородны – от полного отсутствия свечения на радиационных центрах до их определяющего вклада.

Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П., Карфункель И., Глухов Ю. В., Сухарев А. Е., Филиппов В. Н. *Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия)* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 41–69 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 9, табл. 9. Библиогр. назв. 55.

Приводятся результаты морфолого-анатомического изучения скрытокристаллических агрегатов – карбонадо из бассейна р. Макаубас (Бразилия). Установлен ха-

рактерный ансамбль примесных и вакансионных дефектов карбонадо, указывающих на ростовой механизм формирования данных дефектов. Рассматриваются данные ЭПР, люминесценции и состава фазовых включений, указывающие на полигенность кристаллических агрегатов изученной россыпи. В карбонадо выявлены микровключения графита, чаонита, циркона, рутила, гематита, выделения металлов Fe, Cu, Ag, Zn, Al и их сплавов Fe-Zr, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Zn, Fe-Cr-Ti, Fe-Cu-Zn, Ti-Cu-Zn, Cu-Zn-Ni, Fe-Zn, Cu-Zn-Pb, Cu-Zn. На основании значительной концентрации металлов сделан вывод о восстановительной обстановке минералообразования в условиях высоких температур и давлений, скорее всего в декомпрессионной обстановке в термодинамически крайне неравновесных условиях.

УДК 534.411:549.283 (234.851)

Кузнецов С. К., Спирин А. В. *Аллювиальное золото района Енганепэ // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 70–81 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 9, табл. 1. Библиогр. назв. 10.*

Описывается золото из аллювиальных отложений района Енганепэ, расположенного на западном склоне Полярного Урала. Установлено, что золото преимущественно мелкое и тонкое, хорошо окатанное, высокопробное и весьма высокопробное. Основными элементами-примесями являются серебро и ртуть. Отмечено присутствие слабоокатанного зеленовато-желтого золота, обычно более низкопробного. Поступление золота в аллювий происходило, вероятно, вследствие эрозии проявлений золото-сульфидного типа, размыва нижнепалеозойских кварцевых конгломератов, а также моренных отложений.

УДК 534.411:549.283 (234.851)

Кузнецов С. К., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. *Золото Алыкесвожского участка на Приполярном Урале // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 82–93 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 4, табл. 1. Библиогр. назв. 10.*

Дана характеристика золота различных проявлений Алыкесвожского участка Приполярного Урала: Чудного, Нестеровского, Балбанты, Самшитового и др. По особенностям состава золота выделены поля развития относительно низкопробного и высокопробного золота, которые занимают определенную геологическую позицию. Установлено, что низкопробное золото характерно для риолитов позднего рифея-венда. В нем отмечаются высокие содержания серебра, присутствуют медь, палладий, ртуть. Поле высокопробного золота отвечает гравелитам, возраст которых оценивается как позднекембрийско-раннеордовикский. В этом золоте преобладает медь, часто отмечается палладий. Наблюдаемая зональность имеет сложную природу и, вероятно, обусловлена рядом факторов: наличием кластогенного золота в терригенных породах, привносом и перестолжением золота в ходе позднепалеозойских гидротермально-метасоматических процессов.

УДК 549.514.51+622.342.1

Чупров Г. В., Котова Е. Н., Кузнецов С. К. *Примесные парамагнитные центры в жильном кварце золоторудных проявлений Приполярного Урала* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 94–100 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 2, табл. 1. Библиогр. назв. 6.

Приводятся впервые полученные сведения о составе и содержании примесных парамагнитных центров в жильном кварце золоторудных проявлений Приполярного Урала. Основными центрами являются Al- и Ge- центры. Показано, что их содержание в жильном кварце золоторудных проявлений существенно не отличается от кварца широко развитых в регионе безрудных жил. Предполагается, что золото-сульфидная минерализация накладывалась на различные кварцевые жилы после значительного перерыва во времени. Наиболее высокое содержание примесных парамагнитных центров, а также золота установлено в крупнозернистом кварце секущих жил.

УДК 549.271.3: 553.068.5 (470.13)

Глухов Ю. В., Филиппов В. Н., Макеев Б. А., Исаенко С. И., Лютоев В. П., Бушенев В. Н. *Первая находка платины в базальных среднеюрских осадках в районе Бездубово (Республика Коми)* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 101–105 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 3, табл. 1. Библиограф. назв. 3.

Сообщается об обнаружении в базальных глинисто-песчано-гравийно-галечных аллювиальных среднеюрских отложениях мощностью до 10 см вблизи н. д. Бездубово (Койгородский район Республики Коми) сростка двух зерен платины размером около 0.1 мм. Состав платиносодержащего крупнообломочного материала преимущественно кварцевый (кремнистый). Он сложен щебенчатыми и полуокатанными и гальками кварца, кремней, кварцитов, кварцито-песчаников и опоковидных бнолитов. Для слоя псефитов характерна высокая встречаемость знаков мелкого золота (60–70 знаков на 0.01 м³). Платиновый сросток был извлечен из концентрата немагнитной фракции, выделенного из проб с суммарным объемом около 0.08 м³. При помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link Isis-300 (напыление углеродом) были охарактеризованы детали микрорельефа и состав платины. Поверхность металла ямчатая. В элементном составе нешлифованной поверхности плоского основания платинового сростка помимо самой платины обнаружены железо (9–10%) и небольшое количество родия (около 1%).

УДК 549.613.3: [543.42+628.9.037] (470.13)

Лютоев А. В., Глухов Ю. В., Лютоев В. П. *Спектры люминесценции Cr³⁺ квантитов песчаных пород мезенско-сысольской равнины* // Сыктывкарский

минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 106–118 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 7, табл. 4. Библиограф. назв. 8.

Приводятся результаты изучения люминесценции кианита из песчаных осадков четвертичного и юрского возрастов чехла Русской платформы (Сысольская мульда). Использована монокристалльная техника регистрации спектров рентгенолюминесценции (300 К) и фотолюминесценции (77 К, 300 К). Посредством фотолюминесцентного метода подробно рассмотрены особенности состава и термического поведения спектров Cr^{3+} . Вариации спектров люминесценции объяснены структурно-неэквивалентным заселением Cr^{3+} структурных позиций (Al^{3+}) в минерале. Исходя из предположения о связи структурного упорядочения в распределении Cr^{3+} и температуры кристаллизации кианита (метаморфизма вмещающих пород), а также на основе зафиксированного непостоянства соотношения интенсивностей линий различных структурных типов ионов Cr^{3+} от кристалла к кристаллу прогнозируется принадлежность кианитов к различным типам исходных пород.

УДК 553.04 (470.13)

Калинин Е. П. *О попутной добыче золота при эксплуатации месторождений песков и песчано-гравийных смесей* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 119–124 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис.1. Библиогр. назв. 10.

Рассматриваются теоретическая и практическая возможности попутной добычи золота и других полезных компонентов при промышленной эксплуатации песков и песчано-гравийных смесей, широко развитых в четвертичных отложениях ледникового, водно-ледникового и аллювиального генезиса. Это позволит расширить базу новых нетрадиционных источников золота при разработке месторождений вышеуказанных стройматериалов, а также при расчистке фарватеров судоходных рек.

УДК 549.1.07

Силаев В. И., Филиппов В. Н., Ширяева Л. Л. *Синтетические Mg, Ni, Co "серпентины" из ленинградской коллекции Пермского государственного университета* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 125–142 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 9. Библиогр. назв. 17.

Рассматриваются результаты комплексных исследований трех образцов синтетических силикатов, определенных в коллекции как "серпентины". На основании полученных данных они идентифицированы как искусственные аналоги клиноамфиболов. Обсуждаются некоторые вопросы минерально-видового прогнозирования.

УДК 552.51:551.734(234.851)

Никулова Н. Ю., Ефанова Л. И., Швецова И. В. *Сванбергит в кварцито-песчаниках тельпосской свиты на Приполярном Урале* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 143–148 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 3. Библиогр. назв. 7.

Рассматриваются кварцито-песчаники тельпосской (обензской) свиты нижнего ордовика, залегающие на контакте с телом риолитов на северо-западном склоне г. Черной. В кварцито-песчаниках был обнаружен редкий для Приполярного Урала минерал – сванбергит. Дано описание морфологических особенностей и рассмотрены схемы образования этого необычного для палеозойского разреза Приполярного Урала минерала.

УДК 548.5:541.123.31:546.18

Ракин В. И., Коланев И. В. *Закономерности образования и трансформации промежуточной фазы фосфата кальция в диффузионной среде* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 149–158 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 4. Библиогр. назв. 6.

Предлагаются феноменологическая модель химических реакций между дигидрофосфатом калия и хлоридом кальция в гелевой колонке при встречной диффузии и математическая модель системы. Результаты хорошо подтверждают данные физико-химического эксперимента. Рассматриваются причины формирования аморфного метастабильного одно- и двузамещенного фосфата кальция (аморфных фазы-I и фазы-II) и закономерности распределения осадка в гелевой колонке (полосы Лизеганга). Показано, что аморфный осадок фосфата кальция образуется в условиях увеличения отношения Са/Р в среде и одновременного понижения pH, что не стимулирует формирование кристаллических разновидностей фосфатов. Периодическое распределение осадка в колонке, вероятно, связано с агрегацией аморфной фазы-I в кластеры и протеканием автокаталитической реакции трансформации фазы-I в фазу-II. Раскристаллизация аморфного фосфата кальция, в наших условиях в брусшит и октакальцийфосфат, происходит значительно позже основных реакций, протекающих с аморфной фазой. Распределение и характеристики кристаллической фазы в гелевой колонке в значительной степени отражают особенности пространственного распределения аморфной фазы.

УДК 550.42:551.35.054.3

Силаев В. И., Сокерин М. Ю. *Взаимодействие гидротермальных растворов с океаническими базальтами или гальмизитом?* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 159–170. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис.2. Библиогр. назв. 32.

Критически проанализированы результаты комплексного исследования эпигенетических изменений океанических базальтов, опубликованные в журнале «Гео-

логия и геофизика, 1996, № 1». Показана возможность объяснения особенностей состава и строения алобазальтовых корок с позиций модели подводного гипергенеза.

УДК 549.1 + 552.4 (234.851)

Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. *Цирконы как критерий стратиграфического положения и тектонической позиции полиметаморфических комплексов Урало-Тиманского региона* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 171–176 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 1. Библиогр. назв. 15.

В статье дается описание цирконов установленных в породах Харбейского комплекса, Селянкинской свиты и Микулкинской серии. На основании присутствия в породах цирконов этого морфологического типа и по его сочетанию с цирконами других морфотипов предлагается точка зрения о стратиграфической и тектонической позициях полиметаморфических комплексов Тимано-Уральского региона.

УДК 548.0

Потапов И. Л. *Подгонка параметров межатомного взаимодействия с использованием механических свойств кристалла* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 177–182 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Библиогр. назв. 5.

Рассмотрен метод вычисления некоторых механических свойств кристаллов и проверены на примере циркона $ZrSiO_4$. Для этого использовались данные о структуре кристалла и применялись численные методы минимизации энергии решетки кристалла. При вычислении свойств использовались первые и вторые производные от энергии решетки по различным параметрам.

УДК 539.124.14:549.514.51

Хохреков В. И., Лютоев В. П., Степина М. Н., Штанько В. И. *Термолюминесцентные свойства природного кварца из месторождений Приполярного Урала* // Сыктывкарский минералогический сборник. – Сыктывкар, 2003. – №33. – С. 183–189 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Рис. 2, табл. 1. Библиогр. назв. 15.

Изучена термостимулированная (20–450°C) люминесценция основных промышленных типов кварца месторождений Приполярного Урала, подвергнутого лабораторному облучению дозами от $7 \cdot 10^3$ до 10^7 рад. Определены кинетические параметры наблюдающихся пиков термовысвечивания при 140°C и в диапазонах 280–290, 340–350°C. Произведено сопоставление характера термостимулированного высвечивания кварца с данными термической стабильности парамагнитных центров.

**СЫКТЫВКАРСКИЙ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СБОРНИК
№ 33**

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

Редактор
Н. А. Боринцева

Компьютерная верстка
С. И. Исаенко

Лицензия № 0047 от 10.01.1999
Компьютерный набор. Подписано в печать 30.12.2003. Формат 60×90 1/16.
Бумага типографская №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12.5
Уч.-изд.л. 12. Тираж 200. Заказ 80.

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