# РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Уральское отделение

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Институт минералогии

Центр коллективного пользования «Геоаналитик»

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Российское минералогическое общество

Комиссия по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии



# Х ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

# «Минералы: строение, свойства, методы исследования»

27-31 мая 2019 г.

Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2019. 294 с.

> **Председатель Оргкомитета:** академик РАН С.Л. Вотяков

Сопредседатели Оргкомитета:

член-корреспондент РАН В.Н. Анфилогов член-корреспондент РАН С.В. Кривовичев профессор, д.г.-м.н. С.К. Филатов

## Редакционная группа:

Д.В. Киселева А.Ю. Одинцова С.Л. Вотяков В.И. Гроховский Ю.В. Щапова Е.В. Петрова











© Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2019 © Авторы тезисов

# СОДЕРЖАНИЕ

- 12 Агашев А.М., Червяковская М.В., Серов И.В., Толстов А.В., Вотяков С.Л. ИЗУЧЕНИЕ Lu-Hf И U-Pb СИСТЕМ И ГЕОХИМИИ В ЦИРКОНАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ЯКУТИИ
- 15 Акимов В.В., Ригин А.В. ХАРАКТЕР АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Ag, Pt) ПРИ ОТЖИГЕ (t=450 °C) В МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ КВАРЦ-ПИРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
- 18 Акрамов Д.Ф., Селезнева Н.В., Казанцев В.А. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ Со<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub>
- **20** Анкушев М.Н., Панкрушина Е.А., Блинов И.А. Зональные оливины металлургических шлаков бронзового века: электронная микроскопия, рамановское картирование
- 23 Анкушева Н.Н., Бадмацыренова Р.А., Цыдыпова С.Б. РТХ-ПАРАМЕТРЫ ОТЛОЖЕНИЯ РУД ЭГИТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЛЮОРИТА (ЗАБАЙКАЛЬЕ)
- 26 Антипенко А.В., Наухацкий И.А., Максимова Е.М., Смекалова Т.Н., Науменко В.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СПЛАВА МОНЕТ ИЗ РАСКОПОК МАНГУПСКОГО ГОРОДИЩА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
- 28 Бегунова А.С., Камалов Р.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТА СЕЙМЧАН НА РОСТ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
- **30** Берзин С.В., Степанов С.Ю. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УНИКАЛЬНОГО КСЕНОЛИТА В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК LL5
- **33 Борзенко А.А., Юргенсон Г.А.** СКАНДИЙ, ИТТРИЙ И ЛАНТАНОИДЫ В БЕРИЛЛЕ ШЕРЛОВОЙ ГОРЫ
- **36 Брусницына Е.В., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.** КАРБИДНЫЕ ФАЗЫ В МЕТЕОРИТАХ
- **38 Бусарев В.В.** ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АСТЕРОИДОВ И МЕТЕОРИТОВ. ОСОБАЯ РОЛЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
- **40** Важенин В.А., Потапов А.П., Шакуров Г.С., Фокин А.В., Петросян А.Г., Артёмов М.Ю. ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Мо<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> В ОРТОАЛЮМИНАТЕ ИТТРИЯ
- **43** Вантеев В.В., Кислов Е.В., Асеева А.В. ПРОЯВЛЕНИЕ САПФИРОВ НА УЧАСТКЕ НАРЫН-ГОЛ (БАССЕЙН РЕКИ ДЖИДА, БАЙКАЛЬСКАЯ РИФТОВАЯ СИСТЕМА)
- **45** Ваулин С.Д., Пешков Р.А., Федоров В.Б. ПОРЯДОК РЕАЛИЗАЦИИ МИССИИ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ АСТЕРОИДОВ

- **47** Верещагин О.С., Мурашко М.Н., Вапник Е., Шиловских В.В., Зайцев А.Н., Бритвин С.Н. ФОСФИДЫ МОЛИБДЕНА КОСМИЧЕСКОГО И ЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
- **50** Владимирова В.А., Сийдра О.И. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ АВЕРЬЕВИТ  $[Cu^{2+}_{5}O_{2}](VO_{4})_{2}$ ·n(Cu, Cs, Rb, K)Cl<sub>x</sub> И ЯРОШЕВСКИТ  $Cu_{9}O_{2}(VO_{4})_{4}Cl_{2}$
- 54 Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. ЁМКОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ДОПИРУЮЩИХ АТОМОВ
- **56** Воронин М.В., Осадчий В.О., Баранов А.В. ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ К-Fe-S-Cl В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ Fe-FeS₂-КFeS₂-КCl ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 400-600 °C
- **58** Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЦИРКОНА
- 62 Глухов М.С., Сунгатуллин Р.Х., Цельмович В.А. МАГНИТНЫЕ МИКРОСФЕРЫ В ИМПАКТИТАХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ
- 65 Гонцова С.С., Петрова Е.В., Чукин А.В., Максимова А.А., Максимова Е.М., Яковлев Г.А., Оштрах М.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЫКНОВЕННОГО ХОНДРИТА GANDOM BERYAN 008 МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
- **69** Гонцова С.С., Максимова Е.М., Наухацкий И.А. ФАЗОВО-ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБЫКНОВЕННОГО ХОНДРИТА MARSA ALLAM 009
- **70** Даниленко И.А., Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Чащухин И.С. О ЛОКАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗЕРНАХ РЯДА ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ
- **73** Даниленко И.А., Петрова Е.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК
- 76 Денисова Ю.В. ТЕРМОМЕТРИЯ НАСЫЩЕНИЯ АПАТИТА КОЖИМСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)
- **78** Джуманиязов Д.И. РУДОНОСНОСТЬ ТЕБИНБУЛАКСКОЙ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ПЛОЩАДИ (СЕВЕРНАЯ ЧАСТЬ СУЛТАНУВАЙСА)
- 80 Дугушкина К.А., Берзин С.В., Замятин Д.А. ПРИРОДА ЭНСТАТИТОВОЙ КАЙМЫ В ТУГОПЛАВКИХ БОГАТЫХ ФОРСТЕРИТОМ ВКЛЮЧЕНИЯХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ EBSD
- 82 Еремин Н.Н., Уланова А.С., Михайлова П.С., Марченко Е.И. Свойства смешения твердых растворов фосфатов лантаноидов и актиноидов: сравнение теоретических и экспериментальных данных
- 84 Еремин Н.Н., Марченко Е.И. Эволюционный поиск собственных минеральных фаз алюминия в нижней мантии земли
- 87 Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. АНАЛИЗ СИММЕТРИИ СТРУКТУР Rb-БОРОЛЕЙЦИТА Rb(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> И БОРОПОЛЛУЦИТА Cs(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

- 89 Замковская А.И., Максимова Е.М. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ
- **91** Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ОТЖИГ КАК «ИНСТРУМЕНТ» ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗЕРЕН ЦИРКОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
- 94 Иванова А.А., Сырицо Л.Ф. ОСОБЕННОСТИ АКЦЕССОРНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ТУРГИНСКОГО МАССИВА АМАЗОНИТСОДЕРЖАЩИХ Li-F ГРАНИТОВ В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ И ЕЁ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ
- **97** Илгашева Е.О., Селезнев А.А., Ярмошенко И.В., Малиновский Г.П., Киселева Д.В. ТЕХНОГЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ В СОВРЕМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ
- **99** Илгашева Е.О., Рянская А.Д., Селезнев А.А., Ярмошенко И.В., Малиновский Г.П., Киселева Д.В. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СОВРЕМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ГОРОДАХ В РАЗНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ, ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗОНАХ
- 101 Исатаева Ф.М., Кан А.Н., Сериков А.Е., Ефименко С.А. ОNLINE МОНИТОРИНГ РУД НА СЕРЕБРО В ТОО «КОРПОРАЦИЯ КАЗАХМЫС»
- 104 Исмагилова Р.М., Золотарев А.А.(мл), Житова Е.С., Кривовичев С.В. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФИЛИПСБЕРГИТА
- **107** Кабанова А.В., Панфилов П.Е., Занг Ц., Кисельникова Л.П. БИОКОМПОЗИТЫ И БИОМИНЕРАЛЫ КАК ОСНОВА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ РЕСТОРАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ
- 109 Канева Е.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю., Чубаров В.М., Амосова А.А., Митичкин М.А., Соболева Е.А., Левицкий И.В. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ «ГЕНЕРАЦИЙ» ЧАРОИТА
- **112** Каримова Ф.Б., Зенкова С.О. ПИРОКСЕНИТЫ ЧАТКАЛО-КУРАМИНСКОГО РЕГИОНА (РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН)
- **115** Карташова А.П., Рыбнов Ю.С., Глазачев Д.О., Попова О.П., Болгова Г.Т. РЕЗУЛЬТАТЫ БАЗИСНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ МЕТЕОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ РЕГИСТРАЦИЙ
- **116** Киряков А.Н., Зацепин А.Ф., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П., Зайнуллин Ю.Г., Байтимиров Д.Р., Дутов В.А. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ
- **120** Киселева Д.В., Шиловский О.П., Шагалов Е.С., Панкрушина Е.А. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПЕРМСКИХ ИХНОФОССИЛИЙ (КОТЕЛЬНИЧСКОЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ ПАРЕЙАЗАВРОВ)
- **124** Кислов Е.В., Каменецкий В.С., Малышев А.В., Вантеев В.В. МАРИНКИН УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫЙ МАССИВ (СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА): ВКЛЮЧЕНИЯ В ХРОМШПИНЕЛИ – КЛЮЧ К МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИМ ПРОЦЕССАМ
- 127 Кислов Е.В., Селезнева Н.В., Баранов Н.В. ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ 3d МЕТАЛЛОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

- **129** Коробатова Н.М., Неволина Л.А., Штенберг М.В., Королева О.Н. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
- **132** Королева О.Н., Коробатова Н.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ КР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

6

- **134** Кохирова Г.И., Иванова А.В., Рахматуллаева Ф.Дж., Хамроев У.Х., БуриевА.М. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ ДВОЙСТВЕННОГО ОБЪЕКТА (417175) 2008GO98 В 2017 ГОДУ
- **135** Кругликов Н.А., Муфтахетдинова Р.Ф., Гроховский В.И., Крушинский В.В. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОНДРИТОВ ПОСЛЕ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
- 138 Кругликов Н.А., Крушинский В.В., Янковский И.С., Рычков Д.А., Борболин А.Д., Белева Е.А., Гроховский В.И., Кутков О.Е., Назаров С.В. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ БОЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ СЕТЕЙ
- **141** Кунилова И.В., Кравченко В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЗОЛЫ
- 143 Ларионов М.Ю., Петрова Е.В., Пастухович А.Ю., Яковлев Г.А., Колунин Р.Н., Муравьев Л.А., Насан Очир, Дэмбэрэл Содномсамбуу, Гроховский В.И. ПОИСК МЕТЕОРИТОВ В ПУСТЫНЕ ГОБИ (МОНГОЛИЯ) МЕТЕОРИТНОЙ ЭКСПЕДИЦИЕЙ УРФУ
- **147** Лютоев В.П., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю., Головатая О.С. ПРИМЕНЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКОЙ, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭПР ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ТИТАНОВЫХ И КАРБОНАТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД
- **150** Максименко Н.И. СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТРИКСА РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЗЮВИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ (ПАЙ-ХОЙ)
- **152** Максимов Г.С., Наухацкий И.А., Максимова Е.М., Тимохина Е.И. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИТОВ КРЫМСКОЙ ПЕЩЕРЫ ЭМИНЕ-БАИР-ХОСАР И ЕЕ ОКРЕСТНОСТЕЙ
- 155 Маслова Д.Е., Селезнева Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ Fe<sub>3</sub>(Se,Te)<sub>4</sub>
- **157** Машина Е.В., Амосова О.Е., Шанина С.Н. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВОВ В ХОЛЕЛИТАХ
- **159** Михеева А.Д., Николаев А.Г., Юргенсон Г.А., Борзенко А.А. О ПРИРОДЕ ОКРАСКИ БЕРИЛЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА
- **161** Муравьев Л.А., Гроховский В.И. ХРОНОЛИСТ «ЗЛЫХ» МЕТЕОРИТОВ ЗА 2008-2018 ГОДЫ
- **164** Муфтахетдинова Р.Ф., Петрова Е.В., Брусницына Е.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТА ЦАРЕВ L5 ДО И ПОСЛЕ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ
- 167 Неволина Л.А., Королева О.Н., Штенберг М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ К(Na,Li)<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

#### 170 Низамова А.В.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМАНИКИТОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА, ИХ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ

#### 173 Николаев А.Г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИКЛАДНОЙ ГЕММОЛОГИИ

176 Обоскалов Р.А.

МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНА ВОКРУГ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ ИЗ БЕРИЛЛ – ФЛОГОПИТ – ПОЛЕВОШПАТОВОЙ ЛИНЗЫ НА МЕДВЕДЕВСКОМ РЕДКОМЕТАЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

- **180** Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ (МОНТМОРИЛЛОНИТОВ, ИЛЛИТОВ) МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА
- **182** Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ СОГЛАСИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В АНАЛИЗЕ МАССИВОВ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ
- 185 Пастухович А.Ю., Яковлев Г.А., Петрова Е.В., Грицевич М.И., Луутинен Э., Шарыгин В.В., Замятин Д.А., Ларионов М.Ю., Кругликов Н.А., Гроховский В.И. МЕТЕОРИТ ОЗЁРКИ: ОТ ПАДЕНИЯ ДО РЕГИСТРАЦИИ
- **188 Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В.** МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФАТОВ ИЗ ДОЛИНЫ РЕКИ ОСУХИ И РАЙОНА ПЕЩЕРЫ ВАРЗАГ-ХЬЕХ (ГАЛАНЧОЖСКИЙ РАЙОН, ЧЕЧЕНСКАЯ РЕСПУБЛИКА)
- **193** Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяковская М.В., Червяцова О.Я., Дбар Р.С. ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СТРОНЦИЯ <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫНДЫГ И ОТЛАГАЮЩИХСЯ ИЗ НИХ КАРБОНАТНЫХ СОЛЕЙ
- **197** Прибавкин С.В., Бородина Н.С., Червяковская М.В. РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОТИТАХ МУРЗИНСКОГО МАССИВА И ВМЕЩАЮЩИХ ГНЕЙСОВ ПО ДАННЫМ ЛА-ИСП-МС
- **200** Размыслов И.Н., Котова О.Б., Шушков Д.А. ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СРЕДНЕТИМАНСКИХ БОКСИТОВ И ОТХОДОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ
- **202** Румянцева Е.Л., Труфанов А.В. ЗОЛОТОНОСНЫЕ КВАРЦЫ УЗЮПСКОЙ ПЛОЩАДИ И ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ
- **204 Рыжков В.М., Червяковская М.В., Анфилогов В.Н.** К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВОЗРАСТА УЛЬТРАМАФИТОВ ПО ЦИРКОНАМ
- 207 Савостеенко Г.А., Таскаев С.В., Горькавый Н.Н., Дудоров А.Е., Аврамов П.В. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ ПЫЛИ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК»
- **210** Садыков С.А., Потапов С.С., Червяцова О.Я. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ И КИНДЕРЛИНСКОЙ ПЕЩЕР УРАЛА
- **213** Салимгараева Л.И., Березин А.В., Скублов С.Г. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРАНАТОВ ИЗ ЭКЛОГИТОВ КОМПЛЕКСА БЕРГЕН АРКС (НОРВЕГИЯ)

217 Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г., Гусев Н.И. ГЕОХИМИЯ, U-Pb BO3PACT И Lu-Hf ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНОВ ИЗ ГРАНУЛИТОВ ДАЛДЫНСКОЙ СЕРИИ (АНАБАРСКИЙ ЩИТ)

8

- **220** Середа Е.Е., Бережная Н.Г., Родионов Н.В., Львов П.А., Антонов А.В., Сергеев С.А., Беляцкий Б.В. МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ЛОКАЛЬНОГО U-РЬ ДАТИРОВАНИЯ МИНЕРАЛА-ГЕОХРОНОМЕТРА БАДДЕЛЕИТА ИЗ ПОРОД ОСНОВНОГО СОСТАВА
- **223** Сильянов С.А., Князев Ю.В. ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО АРСЕНОПИРИТА
- 225 Симакова Ю.С., Лютоев В.П., Лысюк А.Ю. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛАУКОНИТА КАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
- **229** Смелый Р.В., Канева Е.В., Ощепкова А.В., Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л. ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ЗУН-ТОРЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
- **231** Сорока Е.И., Азовскова О.Б., Ровнушкин М.Ю., Леонова Л.В. Электронно-микроскопическое изучение карбонатов рудоносных метасоматитов михеевского медно-порфирового месторождения (южный урал)
- **235** Сотникова В.Ф., Николаев А.Г., Кислов Е.В., Вантеев В.В., Асеева А.В. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ОКРАСКИ САПФИРОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАРЫН-ГОЛ (БУРЯТИЯ)
- 237 Стенников А.В., Лоренц К.А., Воропаев С.А., Душенко Н.В., Федулов В.С., Кононкова Н.Н., Кочеров А.В. АНАЛИЗ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТЕОРИТА NWA 12370
- **239** Суханова К.Г., Скублов С.Г., Галанкина О.Л., Оболонская Э.В. НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ МЕТЕОРИТА БУШХОВ
- **242** Тараканова В.И., Николаев А.Г., Юргенсон Г.А. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ОКРАСКИ ИЗУМРУДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХЕНЧ (АФГАНИСТАН)
- **245** Топорова Н.М., Шерокалова Е.М., Баранов Н.В. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ НИОБИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ХРОМОМ
- **247** Уляшев В.В. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ ПО ДАННЫМ ПЭМ
- **249** Уляшева Н.С. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНОВ ИЗ МЕЛКИХ ТЕЛ ГРАНИТОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА
- **251** Упоров С.А., Упорова Н.С., Быков В.А. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНО-АМОРФНОГО СПЛАВА Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub>
- 255 Ханин Д.А., Чубаров В.М. ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ГЛАУБЕРИТ-АНГИДРИТ ИЗ ФУМАРОЛЫ ТЕНОРИТОВАЯ (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТСКИЙ КРАЙ)
- **258** Целуйко А.С., Блинов И.А. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНЫХ КОНКРЕЦИЙ ЮБИЛЕЙНОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

9

- **261** Цельмович В.А., Корзинова А.С., Дороничева Е.В., Голованова Л.В., Дороничев В.Б. ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ ГРОТА САРАДЖ-ЧУКО (БАКСАНСКИЙ РАЙОН КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОЙ РЕСПУБЛИКИ)
- **265** Цыбуляев С.В., Савко К.А., Червяковская М.В. ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ АНДЕЗИТОВЫЕ ПОРФИРИТЫ КУРСКОГО БЛОКА ВОСТОЧНОЙ САРМАТИИ: ГЕОХИМИЯ И ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА
- 268 Чебыкин Н.С., Сандалов И.П., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО МИКРОАНАЛИЗА
- **271** Червяковский В.С., Червяковская М.В., Волчек Е.Н., Слободчиков Е.А. U-Pb BO3PACT И Lu-Hf ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНОВ ИЗ СУБВУЛКАНИЧЕСКИХ ДАЦИТОВ АНДЕЗИТ-ДАЦИТОВОГО КОМПЛЕКСА ВОСТОЧНОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕГО УРАЛА
- **274** Червяцова О.Я., Потапов С.С., Паршина Н.В., Дбар Р.С. МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ)
- 280 Штенберг М.В., Блинов И.А., Попов В.А., Зайнуллина Р.Т. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕНИЯИТА (Na₂Si₂₂O₄1(OH)<sub>8</sub>·6H₂O) ПОСЛЕ ОТЖИГА
- **283** Штенберг М.В., Коробатова Н.М., Королева О.Н. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ M<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> и M<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> (M = Li, Na, K)
- **286** Щапова Ю.В., Панкрушина Е.А., Кисин А.Ю., Киряков А.Н., Зацепин А.Ф., Вотяков С.Л. РАМАНОВСКАЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ
- **288** Щербина М.П., Бусарев В.В., Барабанов С.И. ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ АСТЕРОИДОВ ГЛАВНОГО ПОЯСА

#### 289 Юричев А.Н.

АКЦЕССОРНЫЕ СУЛЬФИДЫ ИЗ ХРОМИТИТОВ ЭРГАКСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (ЗАПАДНЫЙ САЯН)

**292** Юсупова А.Р., Кузина Д.М., Косарева Л.Р., Гареев Б.И., Баталин Г.А. ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ОСАДКОВ ОЗЕР ЮЖНОГО УРАЛА



Светлой памяти Быкова Вадима Николаевича посвящается

1959—2010 гг.

Все в нашей быстротекущей жизни – и очень важное, и малозначимое, и плохое, и хорошее, инициируется нами самими, людьми, а в большинстве случаев отдельно взятым человеком. Так и старт работе нашей школы-конференции был задан практически одним человеком – Вадимом Николаевичем Быковым, в то время в 2008 году заместителем директора по научной работе Института минералогии УрО РАН в Миассе.

Маленькая историческая справка о Вадиме Быкове: родился в 1959 году в Сумской области; в 1982 окончил физико-технический факультет Уральского политехнического института; потом был сотрудником Института геологии и геохимии; в 1987 году переехал в Миасс и стал работать в Ильменском заповеднике, а потом в Институте минералогии УрО РАН; прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией и заместителя директора института по научной работе.

Вадим Быков очень быстро стал специалистом в области экспериментальной минералогии, геохимии и физики минералов; результаты пытался внедрить в производство, в частности, для получения высококачественного кварцевого стекла для оптоволоконных систем. В 1989 году защитил кандидатскую, в 2000 году докторскую диссертацию. Написал много интересных научных работ, несколько монографий; изучал структуру и свойства неупорядоченных расплавов и стекол; участвовал во многих конференциях; учил студентов как профессор геологического факультета Южно-Уральского университета; читал курсы по физической геохимии, методам минералогических исследований, физике минералов; создал лабораторию экспериментальной минералогии и физики минералов с уникальными экспериментальными установками для исследования строения расплавов in situ при высоких температурах; создал центр коллективного пользования по исследованию минерального вещества.

Очень и очень многое успел сделать Вадим – вырастил сына, стал доктором наук, вырастил учеников, придумал и провел несколько первых школ по физике минералов, хотя прожил до обидного мало. Нам очень и очень не хватает его, его теплой располагающей улыбки, самоиронии в дискуссии.

Дорогой Вадим. Уже никогда ты не придёшь на заседание нашей школы, которой в этом году исполняется уже 10 лет. Не пройдёшь на кафедру. Не доложишь о своих новых научных результатах. Никогда. Страшное слово. Очень сложно взять ту ноту, тот камертон, чтобы не скатиться к банальностям в этом кратком эссе о Вадиме, к простому перечислению фактов, из которых складывается жизнь человека, непростого и незаурядного. Как извлечь из памяти те и только те факты, которые смогут передать ту неповторимость, которая была присуща этому и только этому человеку? Что главное? Для меня это совершенно естественная природная интеллигентность и скромность Вадима. В обыденной жизни, в науке, в научно-организационной деятельности. Она порой граничила даже с некоторой жертвенностью. Но при этом за ней всегда чувствовалась несгибаемая воля и жизненная сила Вадима в достижении поставленной цели, его научное и жизненное любопытство.

В моей памяти Вадим – всегда что-то начинающий и «ищущий» в науке, будь то изучение фотолюминесценции РЗЭ в стёклах на дипломе в стенах нашей лаборатории в Институте геологии и геохимии, структуры расплавов и стекол при работе над диссертацией, дефектов и примесей в кварцевом сырье, методов очистки сырья для сверхчистых стёкол в его последней сфере деятельности.

Для меня Вадим – человек нестандартный, неординарный, порой просто парадоксальный. Без сомнения на первом месте он лабораторный учёный-экспериментатор. Но при этом увлекающийся еще очень и очень многим – и зимней рыбалкой, и футболом, и т.д., и т.п.

Нам очень и очень не хватает Вадима Николаевича Быкова, мы чтим и помним его память.

## БЫКОВ ВАДИМ НИКОЛАЕВИЧ

Быков Вадим Николаевич (07.10.1959, с. Красная Слобода Недригайловского района Сумской обл.), физик, д.х.н. (2000), профессор.

Одним из инициаторов создания молодежной научной школы «Минералы: строение, свойства, методы исследований» был доктор химических наук, профессор Вадим Николаевич Быков.

В.Н. Быков окончил физико-технического факультет Уральского политехнического института (1982) и был направлен в Институт геологии и геохимии имени А.Н. Заварицкого УНЦ АН СССР (Свердловск), где работал инженером, а затем младшим научным сотрудником. В 1987 году переведен в Ильменский государственный заповедник, в связи с созданием на его базе Института минералогии УрО РАН, где прошел все ступени научного роста от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией экспериментальной минералогии и физики минералов. С 2002 года – заместитель директора института по научной работе.

В.Н. Быков – крупный специалист в области экспериментальной минералогии, геохимии и физики минералов. Основным направлением его исследований было изучение структуры и свойств неупорядоченных минералообразующих систем: магматических расплавов и стекол. Под его руководством в Институте минералогии УрО РАН организована лаборатория экспериментальной минералогии и физики минералов, оснащенная современным оборудованием, созданы уникальные экспериментальные установки для исследования строения расплавов *in situ* непосредственно при высоких температурах и установлены общие закономерности формирования анионной структуры в некристаллических силикатных системах. Результаты исследований В.Н. Быкова внедряются в высокотехнологичное производство на предприятиях Урала, в частности, в производство высококачественного кварцевого стекла для оптоволоконных систем.

В Институте минералогии УрО РАН им поставлены современные физические методы исследования минералов, такие как мессбауэровская, рамановская, инфракрасная спектроскопия, микрорентгеноспектральный анализ. В 2001 году под его руководством создан Южно-Уральский центр коллективного пользования по исследованию минерального вещества.

В.Н. Быков является автором 105 научных работ, в том числе четырех монографий. В 1990 году работа В.Н. Быкова по колебательной спектроскопии расплавленных силикатов была включена в список важнейших достижений Академии наук.

#### В.Н. Анфилогов

# ИЗУЧЕНИЕ Lu-Hf И U-Pb СИСТЕМ И ГЕОХИМИИ В ЦИРКОНАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ЯКУТИИ

Агашев А.М.<sup>1</sup>, Червяковская М.В.<sup>2</sup>, Серов И.В.<sup>3</sup>, Толстов А.В.<sup>3</sup>, Вотяков С.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург <sup>3</sup>АК АЛРОСА, г. Мирный

Цель работы. Изучение Lu-Hf и U-Pb изотопных систем и геохимии цирконов из разновозрастных кимберлитов Якутской алмазоносной провинции.

Образцы. Изучены цирконы из кимберлитовых трубок Мир, Амакинская, Интернациональная Мирнинского кимберлитового поля; трубок Рижанка и Мало-Куонамская Куранахского поля; трубок Хайрыгастах и Дружба Чомурдахского поля.

Методики. U-Pb датирование цирконов методом ЛА-ИСП-МС и анализ их Lu-Hf-изотопных систем выполнено в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» на двух масс-спектрометрах – квадрупольном NexION 300S и многоколлекторном Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213, соответственно; процедура измерения Pb/U-изотопных отношений и алгоритм расчета возраста изложены в [Зайцева и др., 2016, 2017]. Следуя [Giovanardi and Lugli, 2017], расчет изотопных отношений Lu/Hf, Hf/Hf, а также значений ε(Hf) и модельного возраста выполнен с использованием макроса Excel Hf-INATOR.

Результаты. В каждом зерне проведено одно определение U/Pb возраста диаметром кратера 50 мкм, в отдельных зернах проведено изучение Lu/Hf изотопной системы и микроэлементного состава при диаметре кратера 50 мкм. Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2.





#### Мирнинское поле.

**Трубка Мир.** Было изучено 15 цирконов из трубки Мир. Все зерна крупные класса +2мм, цветовая гамма от светло-коричневых к светло-желтым и почти бесцветным. <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст отдельных зерен варьирует в пределах от 345 до 388 миллионов лет (Ма). Конкордантный возраст составляет 363.5 ± 4.0 Ма, что соответствует возрасту кимберлитов этого поля [Дэвис и др., 1980; Agashev et al., 2016]. По результатам изучения Lu/Hf изотопного состава в цирконах тр. Мир получен диапазон модельных возрастов ( $T_{DM}$ ) от 598 до 685 Ма. Величина  $\varepsilon_{Hft}$ , рассчитанная по U-Pb возрасту, находится в диапазоне 5.6–9.6 единиц.

**Трубка Интернациональная.** Изучено одно зерно циркона из тр. Интернациональная. Конкордантный возраст этого циркона составляет  $365 \pm 17$  Ма. Большая ошибка обусловлена очень низкими содержаниями U и Pb в этом цирконе. Циркон имеет нерадиогенный изотопный состав Hf с отрицательным  $\varepsilon_{\rm Hft}$ (-16.5) и модельным возрастом 1554-1611 Ма.

**Трубка Амакинская.** Конкордантный возраст циркона из тр. Амакинская составляет  $359 \pm 15$  Ма, что соответствует полученным ранее возрастам для этой трубки по рутилу и сфену [Agashev et al., 2016]. Изотопный состав Hf циркона из тр. Амакинская (5.6  $\varepsilon_{\rm Hft}$ ) аналогичен составу Hf из трубки Мир и имеет модельный возраст 666 Ма.

#### Чомурдахское поле.

**Трубка Хайрыгастах.** Изучено 10 зерен циркона из трубки Хайрыгастах, зерна класса +2мм светлокоричневых и желтоватых оттенков. <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст отдельных зерен варьирует в пределах от 397 до 432 Ма. Конкордантный возраст составляет 418.8±4.7 Ма, что подтверждает существование силурийского этапа кимберлитового магматизма на Сибирской платформе. Нf модельный возраст этих цирконов составляет 788-869 Ма, а величина  $\varepsilon_{\rm hft}$  – 3.8-5.9.

*Трубка Дружба.* Проанализировано 9 зерен цирконов из трубки Дружба. Один циркон имеет <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст 561 Ма, пять зерен циркона имеют возраста в пределах 415-438 Ма (конкордантный возраст составляет 426  $\pm$  9.1 Ма, что соответствует силурийскому этапу кимберлитового магматизма, как и цирконы



Рис. 2. Соотношения U-Pb возраста и состава Lu-Hf изотопной системы в цирконах из кимберлитов Якутии

тр. Хайрыгастах) и еще 3 зерна показали девонский возраст, в пределах 359-364 Ма (конкордантный возраст составляет  $361 \pm 9.0$  Ма, что соответствует девонскому этапу кимберлитового магматизма). Нf-модельный возраст цирконов тр. Дружба составляет 828-911 млн лет, а величина  $\varepsilon_{\rm Hf}$  – 1.6-5.0.

#### Куранахское поле.

*Трубка Рижанка.* Было изучено 10 зерен цирконов из трубки Рижанка, размер зерен +2 мм. <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст отдельных зерен варьирует в пределах от 216 до 251 Ма. Конкордантный возраст составляет 231.8±3.1 Ма, что соответствует триасовому этапу кимберлитового магматизма. Нf модельный возраст этих цирконов составляет 429-499 Ма, а величина  $\varepsilon_{\rm Hft}$  – 9.3-11.2. Цирконы из тр. Мало –куонамская имеют аналогичные составы изотопов Pb и Hf.

По форме распределения РЗЭ все изученные цирконы являются мантийными, т.к. имеют типичное для мантийных цирконов распределение РЗЭ. Они, скорее всего являются частью мегакристной ассоциации, которая формируется в пред-кимберлитовый этап мантийного метасоматоза, и поэтому дают возраст, соответствующий внедрению кимберлита.

По результатам изучения цирконов из кимберлитов Якутии можно сделать следующие выводы. Состав U-Pb и Lu-Hf изотопных систем в мантийных цирконах указывает на периодическое поступление астеносферного расплава в литосферную мантию, что вскоре приводит к кимберлитовому магматизму. Исключение представляет циркон из трубки Интернациональная, имеющий нерадиогенный состав изотопов Hf. Этот циркон мог кристаллизоваться из древнего обогащенного материала, либо его U-Pb система была полностью переуравновешена перед внедрением кимберлитов. В Чомурдахском поле зафиксировано два этапа активности кимберлитов, но из одного источника, сформированного в силурийское время и реактивированного в девоне без добавки нового астеносферного материала.

- 1. Дэвис Г. Л., Соболев Н.В., Харькив А.Д. // ДАН СССР. 1980. Т. 254. С. 175-179.
- Зайцева М.В., Вотяков С.Л. К методике анализа Lu-Hf-изотопного состава циркона на исп-массспектрометре NEPTUNEPLUS с приставкой для лазерной абляции // Материалы III международной геологической конференции 2017. Екатеринбург. С. 102-104.
- Зайцева М.В., Пупышев А.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. U-Pb датирование цирконов с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 213 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 294-306 DOI: 10.15826/ analitika.2016.20.4.006
- Agashev A. M., Orihashi Y., Pokhilenko N. P., Serov I. V., Tolstov A. V. and Nakai, S. 20016. Age of Mirny Field Kimberlites (Siberia) and application of Rutile and Titanite for U–Pb dating of kimberlite emplacement by LA-ICP-MS// Geochemical Journal, V 50, pp. 431-438
- Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis // Earth Science Informatics. 2017. P. 1-7.

# ХАРАКТЕР АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Ag, Pt) ПРИ ОТЖИГЕ (t=450 °C) В МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ КВАРЦ-ПИРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Акимов В.В.<sup>1</sup>, Ригин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, vladlen\_akimov@mail.ru <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, arseniy.rigin@mail.ru

В настоящее время при рассмотрении генезиса месторождений благородных металлов (БМ) черносланцевого типа доминирует точка зрения, что основным источником БМ являются мантийные флюиды. Поэтому особенности процессов рудообразования фактически сводятся к вопросу об устойчивости жидкой фазы в отношении образования в ней твердых фаз БМ в зависимости от внешних параметров (Р-, Тпараметров, значения окислительно-восстановительного потенциала, активности летучих компонентов), а также химических форм БМ во флюидной фазе. При таком подходе часто не рассматриваются механизмы зарождения и последующего роста твердых фаз БМ, т.е. игнорируется очень важные стадии любого процесса рудообразования – стадии нуклеации с образованием наночастиц (НЧ) и их агрегации, которые, как известно, могут протекать как в гомогенной системе, так и иметь ярко выраженный гетерогенный характер [Hough, 2011; Palenik, 2004]. Без детального анализа особенностей этих процессов с участием НЧ в конкретной геохимической системе невозможно

предсказать ее дальнейшее поведение. Другими словами, акцент следует делать на исследовании равновесных фазовых отношениях в наноразмерных минеральных системах, содержащих НЧ БМ. Данная работа направлена на решение именно этих задач.

#### Нанесение НЧ БМ на порошковые материалы, методы исследования

Существуют разные методы получения НЧ БМ, но мы ориентировались, в первую очередь, на те, которые бы были просты в техническом исполнении и эффективны при нанесении БМ на порошковые материалы. Эффективность следует понимать как однородное нанесение частиц заданного размера на порошковые материалы. Таким методом оказался метод магнетронного распыления металлических мишеней (Au, Ag, Pt).

НЧ БМ наносились на поверхность высокодисперсных (механически диспергированных или истертых до размеров меньше 300 меш) материалов: пирит, кварц, черный сланец (месторождение «Сухой





Рис. 1. Диагностика НЧ золота, нанесенных методом магнетронного напыления на высокодисперсный графитовый порошок, методами: а – рентгеноструктурного анализа (РСА) уширения рентгеновских линий (РЛ), размер ОКР равен 8 нм; б – просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Сланец*							Кварц**	:	Пирит**				
Au					$\mathbf{Ag}_{0.7}\mathbf{Au}_{0.3}$					Au			
Si	0	Cu	Au	S	Si	0	Au	Ag	S	Fe	S	Au	S
2.9	10.5	4.8	79.2	97.4	32.4	37.2	18.9	0.3	88.9	31.5	13.6	21.9	67.0
8.5	11.7	9.0	69.4	98.5	12.4	28.1	50.4	0.5	91.5	44.1	13.1	1.9	59.1
9.6	22.1	4.3	60.9	97.1	36.3	54.0	6.9	0.4	97.6	11.7	9.5	42.2	63.4
15.2	37.2	4.3	18.0	74.7	14.7	38.5	43.1	0.4	96.6	40.2	4.0	33.4	77.6
2.0	16.7	5.4	54.7	78.8		Т	)4	<u>`</u>			D4	•	•
10.2	33.8	5.1	29.1	78.3	]	ľ	1						
7.1	24.0	3.4	23.2	57.8	Si	0	Pt	S		Fe	S	Pt	S
3.8	31.6	4.6	38.3	78.3	31.1	47.2	3.5	81.8		32.0	26.0	37.6	95.6
3.8	23.6	8.8	62.3	98.6	37.8	23.5	30.6	91.9		29.9	17.3	40.4	87.6
15.5	41.6	2.0	38.3	97.4	30.9	38.3	27.5	96.6					
3.6	13.8	11.1	62.3	90.8	34.9	53.5	10.3	98.7					
	D.				13.4	28.9	50.9	93.2					
		Pt			24.3	38.5	28.4	91.2					
Si	0	Cu	Pt	S	18.1	28.9	42.6	89.6					
3.4	26.7	2.3	33.5	65.8									
15.0	32.1	1.0	28.8	77.1									
17.0	44.9	3.9	17.1	83.0									
13.9	38.9	0.9	19.5	73.2									
2.3	18.4	2.9	32.7	56.2									
29.3	21.8	4.3	35.1	90.5									

Таблица 1. Данные PCMA о составе микрочастиц БМ (мас.%), полученных после термической обработки образцов сланца, кварца и пирита с предварительно напыленными на их поверхность НЧ БМ

Примечание: в таблице опущены значения содержаний примесных элементов, концентрация которых иногда превышает 10 мас.%: S, O, Si, C и др.; \* – отжиг при пирит-пирротиновом буфере и t=450 °C; \*\*– отжиг на воздухе при t=450 °C.

Лог», Россия) и порошковый графит марки МПГ-1. Особенность методики напыления заключалась во встряхивании порошков (высокочастотном вибрировании столика с образцом) во время напыления. При анализе однородности распределения НЧ БМ нами использовались три метода: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА) уширения рентгеновских линий (РЛ) и определение параметров (положения максимума и ширины пика) поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на спектрах оптического поглощения. Исследование показало, что путем варьирования параметрами и условиями напыления можно добиться минимального значения размеров частиц 5-10 нм для Au (рис. 1), Pt и 10-15 нм для Ag и твердых растворов (Au, Ag).

В дальнейшем при анализе размеров НЧ БМ, прошедших термическую обработку, ориентировались на данные РСА и ППР, анализ микрочастиц БМ проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA).

#### Результаты и обсуждение

Были проведены две серии экспериментов по изучению поведения НЧ БМ в «сухих» условиях (при отжиге 450 °С на воздухе или при заданной пирит-пирротиновым буфером активности серы). В этих опытах использовалась трехслойная конструкция (кварц-сланец-пирит). Каждый слой отделялся от соседнего слоя прокладкой из кварцевой ваты. Крайние слои (1 и 3) были свободны от НЧ БМ, а на средний (2 слой) напылялись НЧ БМ (Au, Ag, Au<sub>0.3</sub>Ag<sub>0.7</sub> и Pt). В качестве носителя НЧ БМ (2 слой) по очереди использовались черный сланец, кварц или пирит. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Определена тенденция к агрегации НЧ БМ в «сухих» условиях. Можно выделить следующий ряд, в



Рис. 2. Микрочастицы БМ на пирите (а) и кварце (б), образовавшиеся при отжиге 450 °С и пирит-пирротиновом буфере. Качественный состав микрочастиц БМ приведен на вставках (данные РСМА). Снимки сделаны в режиме обратно рассеянных электронов

котором возрастает активность к агрегации НЧ: Аg, Ag<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>, Pt, Au. Следует отметить, что активность к агрегации НЧ БМ слабо зависит от минералов, на которые они нанесены. Кроме того, пока сложно объяснить два очевидных факта. Во-первых, частицы БМ, достигнув размеров в несколько микрон, в дальнейшем не укрупняются. Процесс агрегации практически прекращается. Нами не обнаружены микрочастицы с размерами более 10 мкм. Во-вторых, после отжига образцов, содержащих золотосеребряные НЧ, их состав резко меняется. Исходные НЧ, содержащие 70 мас.% серебра, практически полностью (менее 1 мас.%) отсутствуют в микрочастицах после отжига. Возможно, НЧ серебра полностью окисляются еще на начальном этапе отжига и поэтому не участвуют в процессе агрегации НЧ с образованием микрочастиц.

Механизм роста НЧ БМ, по-видимому, связан с процессом самосборки НЧ БМ [Waychunas, 2001]. Таким образом, полученные данные могут стать ключом к пониманию механизмов образования "невидимых" форм БМ в пирите и кварце. Исследование выполнено в рамках исполнения государственного задания № 0350-2016-0025 и поддерживается грантами РФФИ №№ 16-05-00406, 18-05-00077, Интеграционным проектом ИНЦ СО РАН №1.3.

- Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M. Natural gold nanoparticles // Ore Geology Reviews. 2011. 42. P. 55–61.
- Palenik Ch.S., Utsunomiya S., Reich M. et al. "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // American Mineralogist. 2004. 89. P. 1359–1366.
- Waychunas G.A. Structure, Aggregation and Characterization of Nanoparticles // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. 44. Pp. 105–166.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ Со<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub>

Акрамов Д.Ф.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Казанцев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, Dmaster96@mail.ru <sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Известно, что халькогениды переходных 3d металлов  $M_7X_8$  (M = Fe, Co; X = S, Se), в том числе и пирротин (Fe<sub>2</sub>S<sub>8</sub>), обладают слоистой структурой типа NiAs [Miller et al., 2005]. В проведенных раннее исследованиях было показано, что при замещении железа кобальтом в системе (Fe<sub>1.x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>X<sub>8</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов. При этом наблюдается изменение характера магнитного состояния от ферримагнитного для Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> к парамагнитному в Co<sub>7</sub>X<sub>8</sub> с критической концентрацией перехода x ~ 0.6 [Baranov et al., 2015]. Известно, что в системе  $Co_7(S_{1-v}Se_v)_8$  при замещении по анионной подрешетке серы селеном также образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, пространственная группа Р63/ттс [Miller et al., 2005]. Данные о влиянии замещения селена теллуром в системе  $Co_7(Se_{1-v}Te_v)_8$  на структуру и физические свойства в литературе отсутствуют, а вопрос о существовании соединения Co<sub>7</sub>Te<sub>8</sub> остается открытым.

В данной работе, с целью выявления влияния структурных превращений на физические свойства в системе Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub>, был выполнен синтез соединений и проведены исследования кристаллической структуры и фазового состава при нагреве до 500 °C совместно с измерениями теплового расширения и высокотемпературной намагниченности.

Соединения  $Co_7(Se_{1-v}Te_v)_8$  (y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1) и Со<sub>7-d</sub> Те<sub>8</sub> (d = 0, 0.32, 0.5) были получены по одностадийной методике твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов (Co, Se, Te) нагревали постепенно, с выдержкой в 12 часов, при температурах: 240 °C, 470 °C, 800 °С – затем отжигали при температуре 800 °С в течение пяти дней. Дальнейшая гомогенизация проходила при температуре 1000 °С в течение трех недель с промежуточным перетиранием образцов и охлаждением ампул на воздухе. Аттестация фазового состава проводилась на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cuk<sub>a</sub> – излучение) с использованием термокамеры HTK-16 Anton Paar в температурном диапазоне 25-500 °С. Измерения теплового расширения образцов проводились на дилатометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU

RIKO (Япония) в интервале температур от 80−800 К. Измерения намагниченности осуществлялись на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 (30 °C  $\leq T \leq$  730 °C).

Соединение Со<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа Р3,21) с упорядочением атомов кобальта и вакансий в катионной подрешетке. Обнаружено, что увеличение содержания теллура в системе  $Co_7(Se_{1-v}Te_v)_8$  y = 0.2 приводит к разупорядочению атомов Со и вакансий в катионных слоях. При этом происходит смена пространственной группы от Р3,21 к Р-3*m*1, а при дальнейшем увеличении концентрации теллура до у ~ 0.9 наблюдается гексагональная структура (пространственная группа Р6<sub>3</sub>/mmc). Кроме стехиометрических составов получены соединения Co<sub>7-d</sub>Te<sub>8</sub> с отклонением от стехиометрии 7:8 (d до 0.5), структура которых описывается пространственной группой *P*-3*m*1. Установлено, что увеличение концентрации кобальта и приближение к стехиометрии к 7:8, приводит к росту параметров элементарной ячейки: с *a* = *b* = 3.885(7) Å и *c* = 5.366(6) Å для Со<sub>65</sub>Те<sub>8</sub> до a = b = 3.894(8) Å и c = 5.375(1) Å для Со<sub>7</sub>Те<sub>8</sub>. Соединение Со, Те, получено после термообработки при повышенной температуре.

Исследования теплового расширения синтезированных соединений на поликристаллических образцах показали, что в соединениях с содержанием теллура более у = 0.5 при нагревании до  $T \sim 450$  °C происходит резкое увеличение линейного коэффициента термического расширения исследуемых соединений. При охлаждении размер образцов с высокой концентрацией теллура не возвращался к исходным размерам, что может свидетельствовать о возникновении фазы с большим объемом. Аномалии наблюдаются и на высокотемпературных зависимостях намагниченности, на которых возникает резкое увеличение намагниченности при T ~ 450 °C. Стоит отметить, что при измерении в режиме охлаждения намагниченность образцов не возвращалась в исходное состояние.

Для подтверждения фазового расслоения была проведена высокотемпературная терморентгенография исследуемых соединений в режиме *in situ*. Анализ рентгенограмм показал, что для замещенных соединений при температурах близких к *T* ~ 450 °C происходит фазовое расслоение. Дальнейший нагрев и последующее охлаждение оставляет материал в полученном высокотемпературном многофазном состоянии. Для соединений Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub> с концентрацией теллура у < 0.5 при нагревании до  $T \sim 325$  °C наблюдается изменение пространственной группы с  $P6_3/mmc$  на P-3m1. Для соединения  $Co_7(Se_{0.6}Te_{0.4})_8$ обнаружено, нагревание до температур  $T \sim 250 \,^{\circ}\mathrm{C}$  сопровождается сначала линейным ростом параметров элементарной ячейки, однако дальнейший нагрев приводит к уменьшению объема ячейки. Структурные изменения и аномальное поведение параметров решетки замещенных соединений Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub> с содержанием теллура у < 0.5 связываются с изменениями в упорядочении атомов кобальта и вакансий в катионных слоях, вызванных внесением беспорядка в анионных слоях при замещении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

- Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layerpreferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> chalcogenides (X = S, Se; M = Ti, Co) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27. P. 286003 (12pp).
- Miller V.L., Lee W.L., Lawes G., Ong N.P., Cava R.J. Synthesis and properties of the Co<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> and Ni<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1508–1512.

# ЗОНАЛЬНЫЕ ОЛИВИНЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ БРОНЗОВОГО ВЕКА: ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, РАМАНОВСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ

Анкушев М.Н.<sup>1</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>2</sup>, Блинов И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ankushev\_maksim@mail.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

#### Введение

Изучение минералого-геохимических особенностей древних металлургических шлаков позволяет ответить на вопрос происхождения исходного рудного протолита и особенностей металлургического процесса в бронзовом веке. Минералогический аспект работы заключается в исследовании структуры, морфологии и геохимических особенностей новообразованных минералов шлаков как аналогов изверженных и пирогенных пород. Основным минералом шлаков бронзового века на Южном Урале является оливин, морфология и геохимические особенности которого уже были изучены ранее [Анкушев и др., 2018а], однако структурные свойства и особенности кристаллизации из расплава пока полностью не ясны.

В предыдущей работе [Анкушев и др., 20186], было определено, что изоморфная смесимость Fe-Mg в оливинах влияет на положение и ширину самых интенсивных линий рамановского спектра минерала около 815 и 840 см<sup>-1</sup>, а также выявлена зона, по составу отвечающая фаялиту, но не обладающая рамановским спектром оливина.

Основной целью настоящей работы стало изучение характера зональности кристаллов оливина древних металлургических шлаков по данным рамановского рассеяния. В задачи работы входило: изучение химического состава различных зон в кристаллах оливина по данным СЭМ, картирование зонального кристалла оливина в спектре рамановского рассеяния.

#### Методы исследования

Состав оливина определялся на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДС Oxford Instrumets X-act, ИМин УрО РАН, аналитик Блинов И.А. Формулы оливина рассчитывались анионным методом на 4 атома О.

Рамановская спектроскопия и картирование проводились на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, в ЦКП «Геоаналитик», г. Екатеринбург, аналитик Панкрушина Е.А. Источник первичного излучения – Аг лазер с длиной волны возбуждения 514 нм. Мощность лазера за объективом ~3 мВт. Объектив – M Plan N 100X (NA=0.9). Дифракционная решетка 1800 штрихов/мм.

# Минералогические особенности и рамановское рассеяние зонального оливина

Для исследований был выбран фрагмент хромитсодержащего металлургического шлака с хорошо изученного поселения бронзового века Каменный Амбар [Multidisciplinary..., 2013]. Образец был приурочен к культурному слою, соответствующему синташтинской культуре. Во фрагментах хромитсодержащих шлаков оливин образует крупные, идиоморфные, зачастую зональные кристаллы.

Хромитсодержащие металлургические шлаки с поселения Каменный Амбар представлены фрагментами с порфировидной структурой, основную массу составляют новообразованные кристаллы оливина, магнетит и стекло, иногда встречаются включения металлической меди, реликтовые минералы пред-

Таблица 1. Состав зонального оливина из металлургического шлака поселения бронзового века Каменный Амбар (образец 3214-718)

№ п/п	Место анализа	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	CaO	Кристаллохим. формула	Миналы, %
1	Центр	30.34	63.5	6.16	-	$(\mathrm{Fe}_{1.73}\mathrm{Mg}_{0.3})_{2.03}\mathrm{Si}_{0.98}\mathrm{O}_4$	Fa <sub>85.26</sub> Fo <sub>14.74</sub>
2	Центр	30.38	61.32	8.30	-	$(\mathrm{Fe}_{1.65}\mathrm{Mg}_{0.4})_{2.05}\mathrm{Si}_{0.98}\mathrm{O}_{4}$	Fa <sub>80.57</sub> Fo <sub>19.43</sub>
3	Центр	31.36	62.61	5.08	0.29	$(Fe_{1.7}Mg_{0.25}Ca_{0.01})_{1.96}Si_{1.02}O_4$	Fa <sub>86.92</sub> Fo <sub>12.57</sub> La <sub>0.52</sub>
4	Переходная зона	31.00	64.76	3.96	0.28	$(Fe_{1.77}Mg_{0.19}Ca_{0.01})_{1.97}Si_{1.01}O_4$	Fa <sub>89.73</sub> Fo <sub>9.78</sub> La <sub>0.50</sub>
5	Переходная зона	31.31	64.51	3.90	0.29	$(Fe_{1.76}Mg_{0.19}Ca_{0.01})_{1.96}Si_{1.02}O_4$	Fa <sub>89.81</sub> Fo <sub>9.68</sub> La <sub>0.52</sub>
6	Кайма	30.69	67.69	1.30	0.33	$(Fe_{1.88}Mg_{0.06}Ca_{0.01})_{1.96}Si_{1.02}O_4$	Fa <sub>96.11</sub> Fo <sub>3.29</sub> La <sub>0.60</sub>
7	Кайма	30.60	67.01	1.42	0.41	$(Fe_{1.87}Mg_{0.07}Ca_{0.01})_{1.96}Si_{1.02}O_4$	Fa <sub>95.64</sub> Fo <sub>3.61</sub> La <sub>0.75</sub>

Примечание: анализы СЭМ выполнены на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И. А. Блинов), прочерк – не обнаружено.



Рис. 1. Зональное зерно оливина обр.3260г/718: оптическое изображение (а), 2D карты распределения спектральных параметров рамановских мод оливина около 815 (б, в, г) и 840 (д, е, ж) см<sup>-1</sup> (положения б, д; ширины в, е; интенсивности г, ж)

ставлены серпентином и хромшпинелидами. Соотношение оливина к стеклу примерно 4:1.

Оливин образует призматические идиоморфные зёрна, часто с хорошо выраженной зональностью (рис. 1) и скелетные кристаллы. В отражённом свете по периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями. Минерал представлен фаялитом (табл. 1.), однако в центральных частях кристаллов может увеличиваться количество форстеритового минала, иногда переходя в форстерит [Анкушев и др., 2018а].

  $+10A_{u}+9B_{1u}+13B_{2u}+13B_{3u}$  (где индекс и – соответствует ИК-активным колебаниям, g – раман-активным колебаниям) [Kolesov et al., 1996]. Для крайних членов ряда оливина – фаялита и форстерита – положения колебательных мод в спектре рамановского рассеяния несколько отличны [см. например Kolesov et al., 1996]. Для диапазона до 350 см<sup>-1</sup> характерны решеточные колебания оливина. Мода порядка 416 в форстерите и 370 см-1 в фаялите характеризуют несимметричное деформационное колебание  $SiO_4$  (v<sub>4</sub>). Диапазон 500 -650 см<sup>-1</sup> характеризуют симметричные деформационные колебания тетраэдра  $SiO_4(v_4)$ , а мода около 824 в форстерите и около 815 в фаялите соответствует симметричному валентному колебанию тетраэдра SiO<sub>4</sub> ( $v_1$ ). Наконец, диапазон порядка 830 – 1000 см<sup>-1</sup> отвечает несимметричным валентным колебаниям  $SiO_4(v_1)$  [Kolesov et al., 1996].

#### Колебательная мода ~815 см-1

Центральная часть и часть периферийной зоны характеризуются положением моды около 815 см-1, значения распределены практически равномерно. Промежуточная зона характеризуется отсутствием данной моды. Ширина пика в центральной и периферийной зоне стабильна и составляет около 10-15 см<sup>-1</sup>. По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика вырастает до 25 см<sup>-1</sup>. В центре промежуточной зоны пик не фиксируется, и его ширина приравнивается к нулю. Наибольшую интенсивность (2800-2400 имп.) данная колебательная мода по зерну проявляет в центральной части, с наибольшим содержанием форстеритового минала. По мере приближения к границам кристалла интенсивность плавно снижается, доходя до нуля в зоне «провала» промежуточной зоны. На периферии кристалла интенсивность составляет 500-1000 имп.

#### Колебательная мода ~840 см-1

Центральная зона характеризуется небольшой неравномерностью по положению моды, от 840 до 845 см<sup>-1</sup>. В промежуточной зоне наблюдается отсутствие данной моды. В периферийной зоне (где мода опять появляется) значения моды находятся в пределах 840 см<sup>-1</sup>. Ширина пика в центральной и периферийной частях постоянна и составляет порядка 35 см<sup>-1</sup>. По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика приближается к 40 см<sup>-1</sup>, затем фиксируется «провал» с отсутствием моды. Интенсивность имеет максимальные значения 3000-2800 имп. в центре кристалла, постепенно снижаясь по удалению от него до значений 400-600, сходя к нулю в середине промежуточной зоны. В периферийной зоне значения интенсивности составляют 600-1000 имп.

#### Выводы

В результате картирования зонального оливина в спектре рамановского рассеяния установлены 3 зоны кристалла: центральная, промежуточная и периферийная. Центральная зона формировалась относительно продолжительное время и характеризуется повышенным содержанием форстеритового минала, соответственно характерные пики спектра рамановского рассеяния оливина в ней выражены наиболее ярко и имеют высокую интенсивность. Наиболее интересной является зона «провала» в промежуточной зоне, где не фиксируются характерные для оливина пики. Вероятно появление такой зоны связано с остыванием расплава и кристаллизацией его в стеклоподобную фазу, которая тем не менее является «составной частью» кристалла. В тонкой периферийной зоне присутствуют характерные для оливина пики рамановского рассеяния, однако они имеют слабую интенсивность и могут быть вызваны мелкими кристаллитами оливина, формирующимися по границам кристалла. Дальнейшие исследований структурных особенностей кристаллов оливина планируется провести с использованием метода дифракции отраженных электронов (EBSD).

Работа выполнена при поддержке бюджетной темы лаборатории минералогии рудогенеза Института минералогии УрО РАН. Исследования рамановского рассеяния проведены в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

- Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в зональных оливинах металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале // Минералогия. 2018. 4(1). С. 55-67.
- Анкушев М.Н., Панкрушина Е.А., Михеева А.В. Рамановская спектроскопия зональных оливинов в древних металлургических шлаках Южного Урала // Уральская минералогическая школа. 2018. № 24. С. 13-18.
- Kolesov B.A., Tanskaya J.V. Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivines. Mater Res Bull. 1996;31(8):1035-1044. doi:10.1016/ S0025-5408(96)00085-2
- Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia) Krause R. & Koryakova L. N. (eds). - Bonn, 2013.

# РТХ-ПАРАМЕТРЫ ОТЛОЖЕНИЯ РУД ЭГИТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЛЮОРИТА (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Анкушева Н.Н.<sup>1, 2</sup>, Бадмацыренова Р.А.<sup>3, 4</sup>, Цыдыпова С.Б.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, ankusheva@mail.ru <sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Muacce <sup>3</sup>Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, brose@ginst.ru <sup>4</sup>Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ <sup>5</sup>Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, brose@ginst.ru

Флюоритовые месторождения эпитермального типа наиболее широко представлены в Забайкалье, Восточной Монголии и Северо-Западном Китае. Одним из наиболее богатых по содержанию CaF<sub>2</sub> является Эгитинское месторождение флюорита, которое относится к кварц-карбонат-флюоритовому типу с содержание флюорита от 5 до 95 % (среднее 52.09). Содержание CaCO<sub>3</sub> изменяется от 1.77 до 43 % (среднее 6.9); SiO<sub>2</sub> – от 7.96 до 53.54 % (среднее 26.42). Целью исследования было определение РТ условий формирования флюоритовых руд месторождения для реконструкции рудообразующих процессов и выявления роли различных факторов в формировании руд.

Для решения задач использовались методы оптической микроскопии на поляризационном микроскопе OLYMPUS BX-52 с цифровой фотокамерой.

Химический состав минералов определен в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) методом сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) на установке LEO 1430 VP с энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 300.

Термометрические исследования проведены в микротермокамере TMS-600 (Linkam) с микроскопом Olympus BX-51, позволяющей измерять температуры фазовых переходов в интервале –196...+600 °С, в лаборатории термобарогеохимии ЮУрГУ (г. Миасс). Солевой состав растворов оценен по температурам эвтектик [Борисенко, 1977]. Концентрации солей в растворах рассчитаны по температурам плавления последних кристаллических фаз включений [Bodnar, Vityk, 1994].

Эгитинское месторождение открыто в 1974 г., в этом же году на месторождении были начаты поисковые работы, которые продолжались с небольшими перерывами до 1977 г. [Булнаев, 1981; Ласточкин и др., 2018]. В 1978–86 гг. на нем проведены разведочные работы с подсчетом запасов, утвержденных в ГКЗ СССР. Лицензия на добычу УДЭ 14292 ТЭ выдана ООО «Рос-Шпат» 30.10.2007 г., срок действия до 18.12.2012 г. На Эгитинское месторождение приходится 8.4 % добычи флюорита РФ. Эгитинское рудное поле представлено ксенолитом нижнекембрийских вулканогенно-осадочных пород, залегающим в позднепалеозойских гранитоидах. На месторождении широко развиты разные по составу дайки палеозойского и мезозойского возраста. В восточной его части установлены верхнемеловые грубообломочные отложения, которые перекрывают все перечисленные образования, включая рудные залежи, сложены галечными и валунно-галечными конгломератами. Мощность отложений варьирует от 5 до 50 м.

В процессе разведочных работ на Эгитинском месторождении выявлены и оценены 23 рудных тела и серия мелких линз, объединенных в три рудные зоны. Наиболее крупная I рудная зона расположена в центральной части месторождения. Протяженность ее по простиранию достигает 940 м, ширина – до 400 м, прослежена на глубину до 270 м. Вторая зона с промышленной минерализацией располагается в 400 м к югу от I рудной зоны, протяженность ее достигает 1 км при ширине около 100 м. На глубину зона прослежена на 250 м. Рудная зона III расположена севернее зоны I на расстоянии 200 м. Протяженность ее 600 м, ширина – 100–150 м, прослежена на глубину до 230 м.

В І рудной зоне выявлено более 10 отдельных рудных тел, из которых тела № 1 и 3 содержат балансовые руды, а тела № 2, 7 и 8 – забалансовые. Остальные рудные тела (№ 4, 6, 9, 21, 22, 23) представлены мелкими линзами.

В составе II зоны только рудное тело № 15 характеризуется наличием балансовых руд, а тела № 17, 18, 24 и 61 содержат забалансовые руды. Еще менее значительны размеры III рудной зоны, состоящей из 7 отдельных тел, из которых только два (№ 10 и 55) содержат забалансовые руды.

Морфология рудных тел также сложная: наиболее крупные из них имеют форму пластообразных залежей, мелкие – представлены линзами.

Рудные тела Эгитинского месторождения сложены брекчиями, в которых обломки известняков и аргиллизированных пород сцементированы кварцфлюоритовым агрегатом. Наряду с брекчиями отмечаются плотные массивные руды. Прожилкововкрапленные руды ограниченно распространены и развиты, главным образом, по породам алюмосиликатного состава. В зонах интенсивной трещиноватости и широкого развития прожилков текстура таких руд переходит в брекчиевидную. Главными рудообразующими минералами являются флюорит, кварц и кальцит, второстепенными – глинистые минералы, полевые шпаты, гидроокислы железа, фторапатит. В единичных зернах установлены также магнетит, гематит, гетит, ильменит, рутил, сфен, пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, монацит, циркон, торит, амфибол, пироксен, биотит, хлорит, гранат, везувиан, турмалин.

Химический состав руд Эгитинского месторождения характеризуется повышенным содержанием  $CaF_2$ , меньшей концентрацией SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Другие компоненты фиксируются как примеси. По данным фазового анализа, CaF<sub>2</sub> практически полностью связан с флюоритом. Среднее содержание его в рудах главных рудных тел примерно одинаковое. Коэффициент вариации содержаний по сечениям характеризует распределение флюорита в рудах как неравномерное. Кремнезем, судя по тем же данным, наполовину представлен рудным кварцем. Остальная часть его связана с обломками присутствующих в рудах алюмосиликатных пород и минералов. Углекислый кальций характерен для брекчиевых руд приконтактовых частей рудных тел, где процессы метасоматоза были фрагментированы. Содержание его в центральных частях тел не превышает 5-10 %. Основным источником СаСО, в рудах являются обломки «недозамещенных» известняков. Глинозем связан с присутствием в рудах глинистых минералов, слюд и полевых шпатов. Содержание его колеблется от 0.37 до 14.70 %, составляя, в среднем, 5.4 %. Фосфор, относящийся к вредным примесям руд, отмечается в десятых и сотых долях процента, в западной части I рудной зоны содержание его повышается до 2.8 %. В целом, концентрация Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в рудных залежах месторождения не превышает 0.7 %. Минералогогеохимическими исследованиями установлено, что появление фосфора в рудах связано с присутствием в них фторапатита и развивающегося по нему в виде тонких пленок редкого алюмофосфата – берлинита [Булнаев, 1981].

Методами термометрии проанализированы первичные и первично-вторичные двухфазные (VL) флюидные включения во флюорите из флюоритовых и кварц-флюоритовых жил Эгитинского месторождения размером до 20–30 мкм (n=250). Включения во флюорите из собственно флюоритовой жилы, согласно температурам эвтектики -33...-24 °C, содержат флюиды с хлоридами Na, K, Mg. Соленость флюидов варьирует от 9 до 12 мас. %, NaCl-экв. Включения гомогенизировались в жидкую фазу при 360–380 °C.

Во флюорите из кварц-флюоритовых жил включения также содержат хлориды Na, K, Mg (T<sub>эвт</sub> = -33...-21 °C) и имеют соленость 8–11 мас. %, NaCl-экв. Температуры гомогенизации составили 300–330 °C.

Флюорит в жилах разбит множеством трещин, которые трассируются двухфазными (VL) вторичными флюидными включениями размером около 5 мкм с температурами гомогенизации 290–300 °C; состав и соленость флюидов в этих включениях измерить не удалось ввиду их мелкого размера. Температуры вторичных флюидных включений свидетельствуют о том, что заполнение трещин происходило одновременно с ростом более поздних зон флюоритовых агрегатов. Кроме того, были обнаружены сингенетичные двухфазным, однофазные (V и L) включения размером до 5 мкм.

Процесс формирования Эгитинского месторождения включает множество стадий и подстадий [Коротаев и др., 1986]. Рудный процесс на месторождении связан с поступлением в зону разлома кремнисто-фтористых гидротермальных растворов, обогащенных F, Ca, Si, Na, K, Al, Fe и отложивших фиолетовый или мелко-, среднезернистый флюорит главных рудных тел. Возобновившиеся на месторождении тектонические движения вызвали частичное дробление сформировавшихся рудных тел и околорудных аргиллизированных и окварцованных пород. Вторая кварц-флюоритовая стадия начинается с выпадения небольшого количества мелкозернистого фарфоровидного кварца, а после него – бесцветного грубошестоватого флюорита в виде маломощных (около 1-2 см) прожилков. После этого начинается завершающая рудный процесс карбонат-кремнистая стадия. Для нее характерно отложение продуктов кремнистой кислоты. Образовавшиеся в эту стадию халцедоновидный кварц и опал слагают в рудной массе и вмещающих породах тонкие прожилки, небольшие гнезда, линзы и желваки.

Наличие кальцита в минеральном составе руд указывает на то, что содержание CaCl<sub>2</sub> в растворе могло достигать значительных величин (0.1 моль на 1 кг воды). По данным [Моргунов, 2006], ассоциация минералов кальцит-флюорит устойчива, начиная с концентраций CaCl<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O и выше. Кальций и фтор, необходимые для образования флюорита привносились магматогенным флюидом (флюорито-

вые руды) и экзогенными кальциевыми растворами (флюорит-кремнисто-карбонатные руды).

Приведенная последовательность минералообразования хорошо согласуется с данными термометрических исследований, которые показали, что формирование руд происходило при понижении температур от 380 до 300 °С из водных Na-K-Mgхлоридных растворов. Окончанию каждой стадии и началу последующей соответствует определенная температурная ступень. Узкий диапазон изменения температур и солености растворов свидетельствует о стабильности условий минералообразования и/или малом поступлении новых порций гидротермальных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-31204).

#### ЛИТЕРАТУРА

Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1997. № 8. С. 16–28.

- Булнаев К.Б. Особенности образования и размешения флюоритовых формаций Забайкалья // Эволюция эндогенных процессов и оруденения в Забайкалье. Улан-Удэ: БФ СО АН СССР, 1981. С 101–109.
- Коротаев И.П., Дивина Л.В., Виноградов П.К. и др. Эгитинское месторождение флюорита // Геология и генезис флюоритовых месторождений. Владивосток. 1986. С 108–117.
- Ласточкин Е.И., Рипп Г.С., Цыденова. С.Д., Посохов В.Ф. Эпитермальные флюоритовые месторождения Западного Забайкалья // Изв. Сиб. отд. Секции наук о Земле РАЕН. 2018. Т. 41. № 2 (63). С. 41–53.
- Моргунов К.Г. Развитие программного обеспечения и термодинамических баз данных для моделирования геохимических процессов с участием микрокомпонентов: Автореф. дис. к.г.-м.н. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 2006, 16 с.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena. P. 117–130.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СПЛАВА МОНЕТ ИЗ РАСКОПОК МАНГУПСКОГО ГОРОДИЩА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Антипенко А.В.<sup>2</sup>, Наухацкий И.А.<sup>1</sup>, Максимова Е.М.<sup>1</sup>, Смекалова Т.Н.<sup>2</sup>, Науменко В.Е.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Физико-технический институт, г. Симферополь, maksimovaem@cfuv.ru

<sup>2</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Научно-исследовательский центр истории и археологии Крыма, г. Симферополь

3Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Таврическая академия, г. Симферополь

В работе было проведено исследование 60-ти монет из раскопок Мангупского городища (Крым) 2018 года. Основной целью исследования являлось прецизионное определение состава сплавов монет методом рентгенофлуоресцентного анализа на настольном волнодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре последовательного действия Supermini 200 (Rigaku, Япония). Прибор Supermini 200 позволяет с большой точностью определить содержание тяжелых элементов (Fe, Со, Ni, Cu, Zn, Ag, Au и др.) в составе сплавов исследуемых монет, а также обеспечивает высокую чувствительность к легким элементам (F, Na, Mg, Ca, Si, Al, P и др.) и высокое спектральное разрешение для разделения перекрывающихся пиков. Съемка образцов происходит в вакууме и носит неразрушающий характер.

В соответствии с уже имеющимся опытом [Черных, 2009; Smekalova, 2018] была разработана методика исследования монет на РФА спектрометре Supermini 200.



Рис. 1. Монета Римской Империи. Констанций I Хлор как Цезарь (293–305 гг. н. э.). Монетный двор Антиохия. Монета выпущена в 300-301 гг. н. э. Фоллис:
1) Лицевая сторона. Бюст императора вправо. Вокруг надпись: «FL VAL CONSTANTIVS NOB CAES»;
2) Оборотная сторона. Гений стоит влево, в руках держит рог изобилия и патеру. Вокруг надпись: «GENIO POPVLI ROMANI». Под ногами Гения – обозначение монетного двора – «ANT». Справа и слева – буквы К / V-Δ

Основным фактором, определяющим качество проводимых исследований в данной работе, было наличие патины на поверхности исследуемых монет. Поэтому, для увеличения точности результатов измерений, с одной стороны, было произведено предварительное очищение монет от патины и сопутствующих загрязнений, а, с другой стороны, отдельно, были проведены исследования элементного состава счищенной с образцов пыли.

Соскоб патины и налёта производился только с тех образцов, материнский материал которых был способен выдержать механические напряжения, присущие этой процедуре. Для этого вся коллекция была разделена на группы по типичному набору элементов - матрице элементного состава, которые, в свою очередь, разделялись на подгруппы по сохранности. Процедуры соскоба с наиболее сохранившихся экземпляров и определение состава этих компонент позволило либо вычленить отдельные химические элементы в протоколе состава каждой конкретной группы, либо их учесть, производя его корректировку.

Запыленность и загрязнённость отдельных экземпляров, их различие по размерам и массе, привели к необходимости изготовления дополнительной оснастки для надежной фиксации проб в спектрометре, что предотвращало искажение геометрии съемки при анализе и обеспечивало необходимую точность результатов измерения. Также были приняты дополнительные меры для защиты спектрометра от попадания инородных частиц, что позволяло сохранить герметичность вакуумной системы измерительного тракта прибора.

Высокомощная (200 Вт) рентгеновская трубка настольной волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной системы позволяет снизить пределы обнаружения (чувствительность – до 10<sup>-3</sup> %) и сократить время измерения, чему также способствует наличие автосменщика на 12 образцов. Программное обеспечение позволило определить состав анализируемых проб путем сопоставления с имеющейся с имеющимися эталонными спектрами.

300–301 г.г. н.з	э.)	1		1		1		
ſ	9	<b>D1</b>	1	~	 		2	

Таблица 1. Элементный состав монеты императора Констанция I Хлора как Цезаря (Римская империя,

Элемент	Cu	Ag	Pb	Fe	Sc	Ti	In	As	Cr	Mn
масс. %	71.854	9.872	8.136	5.426	3.128	0.733	0.440	0.306	0.056	0.050

В соответствии с разработанной методикой были исследованы следующие монеты: Римской империи (рис. 1), Византийской империи, Золотой Орды, Генуэзско-татарские аспры, Молдавского княжества, а также монеты без точной атрибуции. Результаты определения состава изучаемых монет представлены в виде спектров и в виде таблиц (см. табл. 1).

Проделанные анализы позволяют проследить процесс неуклонного уменьшения количества серебра (Ag) в монетах Римской империи, начиная со второй половины III в. н. э. Наиболее ярко эта тенденция проявилась в составе сплава пореформенных фоллисов Диоклетиана (после 296 г.), в которых количество серебра не превышает 5%. «Серебряный» вид монете придавали методом аффинажа, в результате которого на поверхности монетного кружка едкими солями и кислотами растворяли медь, а получившийся пористый слой серебра уплотнялся под ударами верхнего и нижнего штемпелей [Абрамзон, Сапрыкина, 2019]. Более показательно этот процесс демонстрирует фоллис Констанция I Хлора (293-306 гг.) (табл. 1, рис. 1) с содержанием серебра до 10 %, свинца до 8 % и олова до 3 % (мышьяк (As), марганец (Mn) и титан (Ti) присутствуют в концентрациях менее одного процента). Возможно, более высокое, по сравнению с другими послереформенными фоллисами содержание серебра объясняется тем, что монета практически не была в употреблении и, соответственно, поверхностный слой серебра не был стерт в процессе обращения.

В сплаве генуэзско-татарских монет – аспров вариативность основных компонентов (Ag+Cu) минимальна, в пределах 4.5 %. К числу естественных микропримесей, вероятно, перешедших в сплав из руды, относятся золото (Au до 0.6 %), свинец (Pb до 0.7 %) и титан (Ti до 0.4 %). Во всех монетных сплавах присутствует железо (Fe до 1 %).

Ряд золотоордынских монет также изготовлен из сплава серебра и меди, с тем же набором микропримесей. В низкопробных серебряных монетах Крымского ханства меди содержится иногда более половины состава.

Исследования проводились в рамках гранта РНФ № 18-18-00193 по теме «Начальный период истории денег: переход от полновесной монеты к знаку условной стоимости».

- Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А. «Серебряные» статеры Фофорса 286/287 г. н. э. – попытка монетной реформы? // Нумизматический сборник ГИМ. Том XXI. 2019 – в печати.
- Черных Е.Н., Луньков В.Ю. Методика рентгенофлуоресцентного анализа меди и бронз в лаборатории Института археологии // Аналитические исследования. 2009. С. 78–83.
- Smekalova T.N. Evolution of composition of monetary alloys of ancient Greek states on the Black Sea shores, basing on the data of x-ray-fluorescent spectroscopy with the example of Bosporos Cimmerian // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 1043–1050.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТА СЕЙМЧАН НА РОСТ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

#### Бегунова А.С., Камалов Р.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, n.s.begun@gmail.com

Метеорит Сеймчан относится к классу палласитов главной группы (PMG). Металлическая часть метеорита составляет значительную часть метеорита и представлена, в основном, сплавами железа и никеля. В работе приводятся результаты экспериментов по синтезу углеродных нанотрубок и наноструктур на поверхности метеорита Сеймчан методом химического парофазного осаждения.

Синтез углеродных нанотрубок (УНТ) методом химического парофазного осаждения (CVD) необходимо осуществлять на поверхностях, содержащих зародыши для формирования углеродных структур. Предпочтительные подложки для бескаталитического синтеза – железо, никель, кобальт [Ding, 2008].

Используемый в работе образец метеорита представлен камаситом ( $\alpha$ -фаза (Fe,Ni) с 4–7.5 мас.% Ni), тэнитом ( $\gamma$ -фаза (Fe,Ni) с 20-50 мас.% Ni), плесситом (мелкодисперсная смесь камасита и тэнита), шрейбрезитом ((Fe,Ni)<sub>3</sub>P), включениями рабдита ((Fe,Ni)<sub>3</sub>P). В результате медленного охлаждения (7 °С/млн. лет) в метеорите сформировалась видманштеттенова

структура [Yang, 2010; Buchwald, 1975]. Исследование образца производилось с помощью инвертированного оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и сканирующего электронного микроскопа Zeiss SIGMA VP. Концентрация железа и никеля в областях образца была исследована методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Целью исследования было проследить зависимость роста наноструктур на поверхности метеорита от состава и структуры подложки.

Образец метеорита был подготовлен по стандартной методике приготовления металлографических шлифов, затем подвергнут травлению в 1.5% растворе  $HNO_3$  в  $C_2H_5OH$  в течение 10 минут для получения более развитой поверхности подложки. Углеродные нанотрубки синтезировали методом CVD на автоматизированной установке CVDomna, в реакционную зону которой подавалась парогазовая смесь, содержащая этиловый спирт (95 %). Процесс пиролиза этанола проводился при температуре 600 °C и давлении 15 кПа в течение 10 минут. Охлаждение образца проводилось в вакууме.



Рис. 1. Изображение поверхности метеорита Сеймчан до и после CVD: a) оптический микроснимок метеорита до синтеза (К – камасит, Т – тэнит, PL – плессит); б) снимок СЭМ метеорита Сеймчан после CVD; в) снимок СЭМ тэнитной балки после CVD; г) снимок СЭМ границы камасит-тэнит после CVD



Рис. 2. Углеродные нанотрубки, синтезированные на поверхности камасита: а) снимок СЭМ УНТ;б) распределение диаметров трубок; в) распределение аспектных отношений трубок

Исследование образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа позволило установить, что морфология синтезированных на поверхности метеорита структур тесно связана с исходной поверхностью образца. На рисунках 1а и 1б показано, что полученные нанообразования определяются структурой поверхности метеорита. В области повышенной концентрации никеля (49 мас. %) на границе камасита и тетратэнита были сформированы пластинчатые структуры (рисунок 1в), механизм образования которых до сих пор не ясен. Исследование образованных структур методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволяет предположить, что они состоят из углерода и оксидов железа и никеля. Подобные структуры, полученные в результате высокотемпературного окисления железа, были получены

в [Vincent, 2012]. Наиболее качественные углеродные нанотрубки были получены на поверхности камасита, средний диаметр УНТ составил 25 нм, среднее аспектное отношение (отношение длины трубки к её диаметру) составило 25. Изображение трубок и гистограммы распределения диаметров и аспектных отношений приведено на рисунке 2.

Проведённые эксперименты доказывают, что направленность и форма наноструктур, синтезированных на поверхности металлической части метеорита Сеймчан, зависят от её структурного и химического состава. Продемонстрированы различные наноструктуры, полученные на поверхности камасита, тэнита и плессита. Дальнейшие эксперименты направлены на выявление зависимости параметров УНТ от степени травления подложки и сравнение диаметров исходных структурных составляющих метеорита с диаметрами УНТ.

- Buchwald V.F. Primary Structures of Iron Meteorites. Handbook of Iron Meteorites // The UC Regents. 1975. V.1. P. 115-124.
- Ding F., Larsson P., Larsson J.A., et. all. The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes // Nano Lett. 2008. V.8(2). P. 463-471.
- Vincent T., Gross M., Rothschild A. Thermally oxidized iron oxide nanoarchitectures for hydrogen production by solar-induced water splitting // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V.37(9) P. 8102-8109
- Yang J., Goldstein J.I., Scott E.R.D. Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V.74. P. 4471–4492.

# МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УНИКАЛЬНОГО КСЕНОЛИТА В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК LL5

#### Берзин С.В., Степанов С.Ю.

#### ФГБУН Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, sbersin@ya.ru

Метеорит Челябинск упал в Челябинской области 15 февраля 2013 года. Метеорит относится к обыкновенным хондритам LL5. Минеральный состав и строение метеорита Челябинск описаны во многих литературных источниках [Берзин и др., 2013; Коротеев и др., 2013, Богомолов и др., 2013, и др.].

Необычный ксенолит найден нами в крупном полированном шлифе площадью 15.7 см<sup>2</sup>. Ксенолит расположен на границе светло-серого хондрита (т.н. «светлой литологии») и мощного ударного расплавного прожилка с находящимися внутри него фрагментами черного хондрита (т.н. «черной литологии»). Ксенолит имеет близкую к овальной форму, его размер на срезе составляет 6×10 мм (рис. 1). Задача данной работы – исследовать вещественный состав и реконструировать механизм формирования данного ксенолита.

Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (Oxford Instruments).

В отличие от окружающего хондрита ксенолит содержит исключительно оливиновые хондры с колосниковой или «червеобразной» структурой (ВО типа) и практически не содержит металл и сульфиды (рис. 2). Хондры имеют как четкие округлые границы, так и нечеткие угловатые, близкие к идиоморфным зернам оливина. Во внутренней части всех хондр наблюдается кислое плагиоклазовое стекло с микрокристаллами клинопироксена или оливина, очень редко энстатита. Многие хондры деформированные, «смятые», однако характеризуются одинаковым угасанием оливина на всей плоскости среза. Пространство между хондрами очень схоже по строению с самими хондрами и заполнено зернами оливина удлиненной, округлой формы. В ксенолите присутствуют идиоморфные зерна оливина, практически не содержащие внутри стекло. В краевой части ксенолита обнаружен обломок хондры, ограниченный внешней каймой ксенолита. Ксенолит окружен по периметру практически непрерывной энстатитовой каймой мощностью 100-200 мкм, сложенной крупными минеральными



Рис. 1. Ксенолит в полированном шлифе метеорита Челябинск



Рис. 2. Строение ксенолита в метеорите Челябинск. Краевая часть с энстатитовой каймой. а – изображение в отраженных электронах (BSE), b – комбинированная элементная карта, Mg – красный, Ca – зеленый, Al – синий

индивидами энстатита, угасающими в скрещенных николях синхронно на участках 3-5 мм.

Относительно формирования вещества ксенолита нами предполагаются 3 возможных механизма:

1. Горячая аккреция расплавленных, частичнорасплавленных и застывших хондр одного типа — колосниковых оливиновых хондр (англ. barred olivine или ВО). Таким образом, в результате аккреции получился расплав с погруженными в него застывшими и частично застывшими хондрами. В дальнейшем произошло остывание расплава, и в результате пространство между отдельными колосниковыми оливиновыми хондрами стало аналогично по строению внутренним частям хондр. Скорость остывания расплава была аналогичной скорости остывания хондр, в результате чего в хондрах и в межхондровом пространстве наблюдается одинаковая размерность зерен одних и тех же минералов (оливина, клинопироксена, хромита, апатита, троилита). Такое событие теоретически могло произойти в месте массового одновременного зарождения хондр одного типа (ВО). Однако, исходя из того, что метеориты, аналогичные по строению данному хондриту, до сих пор не были найдены, вероятно, это чрезвычайно редкое событие. Более того, соударение даже 2-х хондр в расплавленном состоянии в протосолнечной небуле являлось крайне редким событием, а изредка наблюдаемые в хондритах составные хондры, по мнению отдельных исследователей, были вызваны соударениями твердых частиц [Hubbard, 2015].

2. Исходя из того, что ксенолит имеет относительно небольшой размер 6×10 мм, сопоставимый с размером хондр в некоторых типах хондритов, и имеет овальную форму, возможно, его можно рассматривать как крупную хондру, содержащую внутри себя другие ранее застывшие хондры. В метеоритах многократно описаны хондры, содержащие в себе более мелкие хондры ранних генераций, и это рассматривается как свидетельство повторяемости процессов хондрообразования [Krot et al., 2018]. В таком случае механизм формирования близок к механизму, предложенному в первом пункте: остывание крупной капли расплава, содержащей в себе уже застывшие хондры ранних генераций. Однако, по сравнению с описанными в литературе случаями наш ксенолит (предположительно крупная хондра) имеет значительно больший размер. Тем не менее, этот механизм рассматривается нами как наиболее вероятный.

3. Полностью магматический механизм формирования вещества ксенолита с находящимися внутри него хондрами. Как известно, внутреннее строение хондр характеризуется типично магматической гипидиоморфозернистой структурой. При этом сами хондры в углистых хондритах 1-2 петрологического типа располагаются в хлорит-серпентин-гидрослюдистой матрице, в неравновесных обыкновенных и углистых хондритах 3-го петрологического типа - в обломочной силикатной матрице, в равновесных обыкновенных, энстатитовых и R хондритах 4-6 петрологического типов – в перекристаллизованной силикатной матрице с бластическими структурами. Внутри изученного ксенолита пространство между хондрами имеет явно магматическую структуру, содержит идиоморфный оливин и пироксены, погруженные в кислое плагиоклазовое стекло. Кроме того, как упоминалось выше, хондры и межхондровое пространство имеют схожий минеральный и валовый химический состав, а также сложены зернами

одной размерности. Некоторые ВО хондры имеют не округлую, а угловатую таблитчатую форму и больше напоминают полые коробочные кристаллы оливина. Вполне возможно, что их образование происходило изначально за счет кристаллизации из расплава, или же они имели изначально округлую форму, но при попадании в расплав по их внешним границам произошел рост оливина с образованием почти идиоморфных кристаллов. Несмотря на то, что для большинства хондритов гипотеза формирования хондр внутри расплава не нашла подтверждений, в изученном ксенолите мы допускаем формирование или, что вероятнее, преобразование хондр в расплаве.

Энстатитовая кайма образовалась, вероятно, в результате взаимодействия ксенолита с небулярным газом до его аккреции на родительское тело метеорита Челябинск. Энстатит в кайме отличается по составу от валового состава ксенолита, что свидетельствует о том, что это не просто продукт плавления вещества ксенолита по периферии, а результат реакционного взаимодействия с окружающей его средой (небулярным газом).

Таким образом, нами изучен уникальный ксенолит, найденный нами в метеорите Челябинск. Рассмотрены возможные механизмы его формирования.

Авторы благодарны анонимным рецензентам и главному редактору журнала Meteoritics & Planetary Science Dr. A.J. Timothy Jull за конструктивные замечания и обсуждение полученных результатов. Авторы признательны С.В. Колесниченко за предоставленные образцы метеорита Челябинск. Исследования проводятся при поддержке РФФИ, грант № 17-05-00297.

- Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. Особенности минерального и геохимического состава метеорита «Челябинск» // Литосфера. 2013. № 3. С. 89-105.
- Богомолов Е.С., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Степанов С.Ю., Антонов А.В., Галанкина О.Л. Sm–Nd возраст и геохимия минералов метеорита Челябинск // Доклады Академии наук. 2013. Т. 452. №5. С. 548–553.
- Коротеев В.А., Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. Состав и строение метеорита «Челябинск» // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 4. С. 446–450.
- 4. Hubbard A. Compound chondrules fused cold // Icarus. 2015. Vol. 254. P. 56–61.
- Krot A.N., Nagashima K, Lbourel G., Miller K.E. Multiple Mechanisms of Transient Heating Events in the Protoplanetary Disk Evidence from Precursors of Chondrules and Igneous Ca, Al-Rich Inclusions // Chondrules. 2018. P. 11-56.

## СКАНДИЙ, ИТТРИЙ И ЛАНТАНОИДЫ В БЕРИЛЛЕ ШЕРЛОВОЙ ГОРЫ

#### Борзенко А.А., Юргенсон Г.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (ИПРЭК СО РАН), г. Чита, avonanik@mail.ru

Берилл представляет собой островной силикат бериллия и алюминия,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , ряд разновидностей которого с древнейших времен используется как благородный и дорогой ювелирный камень. Известно, что в качестве изоморфных примесей в берилле могут присутствовать  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Ca, Mn, Ti<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, B, P. Принято считать, что скандий изоморфно замещает ионы алюминия в октаэдрических позициях по схеме изовалентного изоморфизма  $\text{Sc}^{3+}\text{VI} \rightarrow \text{Al}^{3+}\text{VI}$  [Минералы, 1981]. Более того, известна его скандиевая разновидность синего цвета – баццит. Предполагается также, что в структурных каналах располагаются Y и Yb [Минералы, 1981].

Среди кристаллов берилла Шерловой Горы развиты его почти бесцветные разности, голубые и зелено-голубые разной интенсивности окраски (аквамарины), зеленые, желто-зеленые и типичные гелиодоры различной интенсивности желтой и оранжевой окраски. Установлены также переходные к гелиодорам оливково-зеленые бериллы, природа окраски которых совершенно не изучена. Выявлены единичные кристаллы зеленого цвета, по содержанию хрома и ванадия соответствующие изумрудам среднего качества [Юргенсон, Борзенко, 2018]. Кристаллы берилла Шерловой Горы часто неоднородны. Для многих из них характерно закономерное изменение окраски в виде продольной или поперечной её зональности относительно оси с в кристалле, которая зависит от распределения примесей.

Ранее авторами выполнено сравнительное изучение содержания скандия в различно окрашенных кристаллах берилла Шерловогорского рудного поля. Установлена связь его с содержанием Fe<sup>3+</sup>. Выявлено, что максимальные концентрации скандия типичны для кристаллов берилла голубого цвета [Юргенсон и др., 2017]. Но работа была выполнена на относительно небольшом числе образцов, что потребовало продолжения исследований. В связи с тем, что содержание редкоземельных элементов в берилле Шерловой Горы не изучалось, в настоящей статье излагаются первые результаты исследования их распределения в кристаллах берилла различной окраски.

Методом ICP-MS изучено содержание железа, скандия, иттрия и лантаноидов в 58 кристаллах берилла и их фрагментах. Результаты этих исследований представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Анализ данных таблицы показывает, что вариации средних величин содержаний скандия, иттрия и железа достаточно велики. Об этом же свидетельствуют и величины среднеквадратичного отклонения. При этом содержания железа резко преобладает над таковыми скандия (в 31 раз для зеленых и в 154 раза для желтых кристаллов) и иттрия (от 719 до 20500 раз независимо от принадлежности кристаллов к той или иной цветовой разности). Это означает, что вклад

		Элемент и статистические характеристики его содержания, ppm									
Окраска	n	Ска	ндий	Итт	рий	Железо					
		x	σ	x	σ	x	σ				
Бесцветный	2	82.5	77.5	0.7	0.15	3900	700				
Бледно-голубой	8	107.5	57.4	1.7	2.9	4787	1709				
Голубой	11	74.2	72.7	7.8	6.3	5609	1117				
Ярко голубой	2	70.0	0	0.5	0	10250	1050				
Переходный (зеленовато-голубой)	7	46.6	28.2	3.7	2.1	5986	1561				
Бледно-зелёный	7	148.6	57.4	1.3	1.9	4671	1077				
Зелёный	13	55.3	56.3	5.9	4.1	4454	1196				
Жёлтый	4	41.0	22.3	3.8	2.3	6325	642				
Оливковый	2	115.0	25	0.5	0	8900	1000				

Таблица 1. Статистические характеристики содержания Sc, Y и Fe в кристаллах берилла Шерловой Горы

Примечание: n – число проб, x – среднее содержание, о – среднеквадратичное отклонение



Рис. 1. Распределение лантаноидов в кристаллах берилла



Рис. 2. Два тренда соотношений концентраций железа и скандия в кристаллах берилла различной окраски



Рис. 3. Изменчивость содержаний иттрия в различно окрашенных кристаллах берилла

железа в окраску несопоставимо велик по сравнению со скандием и, тем более, с иттрием.

Как видно на рис. 1, содержания лантаноидов в кристаллах берилла Шерловой Горы распределены крайне неравномерно. В целом наблюдается некая тенденция возрастания содержаний тяжелых лантаноидов по сравнению с легкими, что ранее нами выявлено для кристаллов ферберита этого месторождения [Yurgenson et al., 2017]. Исключение составляет лантан в кристаллах зеленого, голубого и желтого цвета, содержания которого в них близки к кларку или выше (до 48 ppm). La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd во всех цветовых разностях берилла содержатся в концентрациях менее 1 ppm, а Tb, Tm и Lu во всех изученных образцах находятся в количествах, близких к их кларкам или превышают их. Не наблюдается европиевый минимум, но вместо него четко проявлен минимум для иттербия в бесцветных и бледно-голубых кристаллах. Эти первые данные о содержании лантаноидов в берилле дают основание для проведения специальных исследований.

Сравнительный анализ соотношений содержаний скандия и железа в цветовых разностях берилла (рис. 2) показал, что существует тенденция к прямой их связи. Но, как видно на этом же рисунке, выявилось две группы кристаллов, отличающихся по содержаниям скандия и железа. Для первой типичны содержания железа до 1200 ррт и скандия, в основном, до 100 ррт, а для второй – содержания железа до 700 ррт и скандия от 120 до 240 ррт. Первая группа включает все желтые, зелено-голубые и оливково-зеленые кристаллы и лишь 17% зеленых, тогда как вторая состоит только из зеленых (60 %) и голубых (35%) кристаллов. Лишь один относится к бесцветным. Эта особенность распределения цветовых разностей кристаллов берилла по двум группам связей между Sc и Fe выявило различную роль их в формировании кристаллов берилла различной окраски и требует дальнейшего исследования.

Распределение иттрия в кристаллах берилла, как это видно на рис. 3, пока не выявило связи его содержаний с кристаллами берилла определенного цвета и требует дальнейшего изучения.

#### Выводы.

1. Установлены пределы вариаций содержаний скандия в кристаллах берилла Шерловой Горы и прямая связь между примесями железа и скандия в них.

 Выявлена тенденция в возрастании концентраций тяжелых лантаноидов в кристаллах берилла.

 Для изученных кристаллов берилла не типичен европиевый минимум.

- 1. Минералы. Справочник. Т. Ш. М.: Наука, 1981. 614 с.
- Юргенсон Г.А., Лимберова В.В., Борзенко А.А. Скандий в берилле Шерловогорского рудного поля в Юго-Восточном Забайкалье // Кулагинские Чтения: техника и технология производственных процессов. Ч.2. Чита: ЗабГУ. 2017. С. 200–206.
- Demartin F., Gramaccioli C.M., Pilati T. Structure refinement of bazzite from pegmatitic and miarolitic occurrences // Canadian Mineralogist. 2000. 38. P. 1419-1424.
- Yurgenson G., Bychkov A., Kononov O. & Popova J. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia)// Goldschmidt-17, Paris 13-18 aug. 2017 (2017) Goldschmidt Abstracts, 2017. P. 4443.

#### КАРБИДНЫЕ ФАЗЫ В МЕТЕОРИТАХ

#### Брусницына Е.В., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.

#### ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, jeka bru@list.ru

Углерод в метеоритах и других внеземных материалах присутствует в металлических частицах Fe-Ni в виде графита, ударно-образованных углеродных полиморфов и карбидов железа: когенита (Fe, Ni)<sub>3</sub>C и хаксонита (Fe, Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. [Scott, 1971; Buchwald, 1975]. И хотя большинство работ по изучению углерода посвящено графитовым компонентам и алмазам, исследование карбидов железа в метеоритах представляет особый интерес, поскольку когенит крайне редко встречается в земных породах, а хаксонит не встречается вовсе.

Впервые эти два минерала были обнаружены именно в метеоритах. Когенит был открыт Э. Вайншенком в 1889 г. в железном метеорите Magura и назван в честь немецкого минералога Эмиля Вильгельма Когена. Когенит встречается в земном самородном железе в вулканических породах. Также данный карбид (Fe,Ni)<sub>3</sub>C известен как цементит, который образуется в искусственных сплавах системы Fe – C. Когенит имеет ромбическую решетку с параметрами ячейки a = 4.518 Å, b = 5.069 Å, c = 6.736 Å, Z = 4. В метеоритах когенит встречается в ассоциации с железом, шрейберзитом, троилитом и вюститом. Химический состав когенита в метеорите Magura следующий: Fe – 89.8%, Co – 0.7%, Ni – 3.1%, C – 6.4% [Handbook of Mineralogy, cohenite].

Минерал хаксонит был открыт в 1971 г. британским ученым Эдвардом Скоттом в железных метеоритах Toluca и Canyon Diablo [Scott, 1971] и назван в честь Ховарда Аксона (H. J. Axon), металловеда, исследователя внеземного вещества из Манчестерского Университета. По своим структурным параметрам хаксонит схож с карбидом хрома  $Cr_{23}C_6$ . Карбид железа (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> имеет кубическую решетку а=10.55 Å, Z=4, аналогичную карбиду хрома  $Cr_{23}C_6$  (a=10.65(5) Å, Z=4) и марганца  $Mn_{23}C_6$  (a=10.56 Å, Z=4). В метеоритах хаксонит встречается вблизи частиц камасита  $\alpha$ -Fe(Ni), тэнита  $\gamma$ -Fe(Ni), шрейберзита (Fe, Ni,)<sub>3</sub>P, когенита Fe<sub>3</sub>C, пентландита (Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> и магнетита. Химический состав хаксонита: Fe – 89.5%, Co – 0.18%, Ni – 4.91%, C – 5.4% [Handbook of Mineralogy, haxonite].

Хаксонит отличается от когенита тем, что имеет кубическую структуру и является изотропным в отраженном свете, тогда как когенит является ромбическим и более анизотропным.

Анализ базы данных минералов [mindat.org] показывает, что хаксонит был обнаружен в 24 различных метеоритах. Преимущественно это железные метеориты типа IAB (16 находок), также встречается в железных метеоритах типа IIIE и IIAB. Помимо этого карбид железа (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> был найден в углистом (C03.0) и обыкновенном (LL3) хондритах. Кроме того, он обнаружен в веществе, доставленном с астероида Итокава [Harries, 2014]. Когенит в метеоритах встречается в два раза чаще – 62 находки, из них 22 приходится на тип IAB и 11 – на IIAB, по одной находке имеется в других типах железных метеоритах (IIIAB, IIIE, IIC, IVA, ungrouped). Также когенит встречается в энстатитовых, углистых и обыкновенных хондритах, в одном палласите и в нескольких уреилитах.

В настоящей работе исследовалась структура двух разновидностей карбидов железа (когенит и хаксонит) в метеоритах Odessa (IAB-MG) и Уакит (IIAB), а также во фрагменте обыкновенного хондрита Челябинск (LL5) со светлой литологией. Идентификация этих фаз проводилась с помощью оптического микроскопа Axiovert 40 MAT и электронного – FE-SEM ∑IGMA VP с использованием приставок EDS и EBSD. Образцы были подготовлены для оптической и электронной микроскопии, используя стандартные металлографические методики. Травление проводилось 2%-ным раствором HNO<sub>3</sub> в спирте.

В железном метеорите Odessa присутствуют металлические минералы, такие как: камасит, тэнит и их смесь в виде плессита. Необычной находкой стало округлое включение графита размерами 0.8 на 0.6 мм. На границе металл/углерод был обнаружен минерал когенит (Fe, Ni)<sub>2</sub>C. На фотографиях когенита во вторичных электронах наблюдается полосчатая структура (рис. 1а). Эти полосы в структуре не имеют отношения к химическому составу или фазовой ориентации. Ранее аналогичный эффект в когените изучался в работах [Brecher, 1976; Reznik, 2017] и был связан с магнитными доменами, проявляющимися в виде фигур Биттера-Акулова. Такая структура в метеорите Odessa возникает в результате формирования контраста из-за взаимодействия электронов с магнитными доменами, в то время как в оптическом микроскопе контраст на этих доменах не наблюдается.

Стоит отметить, что когенит (Fe, Ni)<sub>3</sub>С был также обнаружен в метеорите Уакит (IIAB). Трещины, заполненные продуктами земного выветривания, проходят вдоль крупных включений карбида. Отдельные


Рис. 1. Электронные микрофотографии карбидов железа в метеоритах а) полосчатая структура когенита (Fe, Ni)<sub>3</sub>C в железном метеорите Odessa и б) хаксонит – Х (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> в хондрите Челябинск

включения когенита в метеорите содержат минералы, которые требуют дополнительного изучения.

Исследуемый фрагмент метеорита Челябинск характеризуется большим количеством металлических зерен с зональным тэнитом, что свидетельствует о медленном охлаждении светлой литологии. В данном фрагменте удалось обнаружить уникальную металлическую частицу размером 350 на 1000 мкм, содержащую камасит, зональный тэнит и редкий для метеоритов карбид железа (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (рис. 1,б). Вблизи границы камасит/тэнит располагается участок с двухфазной областью размером порядка 100 мкм, который состоит из светлых частиц в темной матрице. Данные EDS выявили различное содержание Ni и Fe в этих фазах. В темной матрице содержится 87 вес. % Fe и 5 вес.% Ni, в светлых частицах – 43 вес.% Fe и 53 вес.% Ni. Идентификация этих фаз производилась с помощью метода дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). Дифракционные картины Кикучи показали, что светлые высоконикелевые частицы имеют решетку ү-Fe(Ni), а темная матрица – решетку карбида хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, близкую по своим параметрам к решетке карбида железа (Fe, Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [Scott, 1971].

Как отмечается в работе [Scott, 2012], графит и карбиды в метеоритах выделяются после завершения кристаллизации при распаде твердых растворов. Максимальная растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe(Ni) меньше, чем в  $\gamma$ -Fe(Ni), более чем в 10 раз, и растворимость углерода в обеих фазах снижается с уменьшением температуры. Карбиды формируются при низких температурах после камасита и фосфидов (Fe, Ni)<sub>3</sub>P, по-видимому, одними из последних фаз. Более предпочтительным для зарождения является когенит Fe<sub>3</sub>C, однако, иногда в железных метеоритах встречаются оба карбида (Fe<sub>3</sub>C и Fe<sub>23</sub>C<sub>6</sub>). В исследуемых образцах карбиды были обнаружены по отдельности: когенит в Оdessa и хаксонит в Челябинске.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00598, а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проекты 5.4825.2017/6.7, 5.3451.2017/4.6).

- Brecher A., Cutrera M., J. Scanning Electron-Microscope (SEM) Study of Magnetic Domain-Structure of Iron-Meteorites and their Synthetic Analogs // Journal of Geomagnetism and Geoelectrisity. 1976. V 28. P. 31-45.
- Buchwald V.F. Handbook of Iron Meteorites: Their History, Distribution, Composition and Structure. California Press, 1975. 1426 p.
- Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishing, version 1, 2001-2005. http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cohenite.pdf 27.02.2019
- Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishing, version 1, 2001-2005. http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/haxonite.pdf, 27.02.2019
- 5. https://www.mindat.org 28.02.2019
- Harries D. and Langenhorst F. Haxonite from 25143 Itokawa and its implications for metamorphic parent body fluids // Meteoritics & Planetary Science 2014. V. 49. P. 5136.
- Reznik B., Kontny A., Uehara M., Gattacceca J., Solheid P., Jackson M. Magnetic domains and magnetic stability of cohenite from the Morasko iron meteorite // Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V426. P. 594-609.
- Scott E. R. D. New carbide, (Fe, Ni)23C6, found in Iron Meteorites // Nature Physical science. 1971. V229. P. 61-62.
- Scott E. R. D., Goldstein J. I. Occurrence of carbides and graphite in Iron Meteorites and origin of C-rich Irons // 43rd Lunar & Planetary Science Conference. 2012. P. 2671.

# ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АСТЕРОИДОВ И МЕТЕОРИТОВ. ОСОБАЯ РОЛЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

#### Бусарев В.В.

# МГУ им. М.В. Ломоносова, Гос. астрономический институт им. П.К. Штернберга, г. Москва, busarev@sai.msu.ru

Фотометрия, спектрофотометрия и поляриметрия – традиционные оптические методы дистанционных исследований твердых небесных тел (ТНТ), как правило, безатмосферных. При наличии у ТНТ даже разреженной атмосферы данные, полученные с применением указанных методов, подвергаются значительным искажениям. Эти методы независимы и взаимно дополняют друг друга. Характерной особенностью всех ТНТ, облегчающей их изучение оптическими методами, является наличие на поверхности раздробленного материала. Рассеяние света на твердых частицах (вплоть до самых маленьких размеров, что делает их полупрозрачными) обеспечивает возможность определения не только формы, структуры, пористости и других параметров частиц, но также и химико-минерального состава. Как следует из лабораторных измерений и астрофизических наблюдений, фотометрия и поляриметрия наиболее эффективны при изучении физических параметров ТНТ (от микро до макромасштаба), а спектрофотометрия (или спектроскопия), позволяет осуществить качественную, а иногда и количественную, оценку состава вещества этих тел.

38

Спектрофотометрия позволяет получить спектр отражения всей видимой полусферы достаточно удаленного ТНТ, наблюдаемого как точечный объект. Именно таковы условия видимости всех астероидов, наблюдаемых с земной поверхности в телескоп. Следует также отметить, что спектральный диапазон оптической прозрачности земной атмосферы заключен примерно между 350 и 1000 нм. В указанном диапазоне астероид только отражает солнечное излучение, поэтому используется такая его характеристика, как «спектр отражения», представляющий собой измеренный спектр объекта, деленный на усредненный спектр Солнца (или спектр стабильной по светимости звезды солнечного типа, наблюдаемой на близких воздушных массах с астероидом в течение одной ночи). Оказалось, что спектр отражения (нормированный на длине волны 550 нм) характеризует преимущественно состав вещества астероида. Данный факт подтверждается спектральными и геохимическими исследованиями метеоритов – вероятных фрагментов астероидов – и наиболее распространенных земных минералов, которые показали, что особенности спектров отражения этих материалов в диапазоне ~200-2500 нм характеризуют

химию и минералогию их вещества. В частности, было установлено, что в диапазоне 350-1100 нм находятся две самые сильные в силикатном веществе полосы поглощения (ПП): полоса переноса электронного заряда кислород-металл с минимумом в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (у 200 нм) и пироксен-оливиновая с минимумом у 1000 нм. Более интенсивная УФ-полоса в основном зависит от степени окисления силикатного вещества, а ее длинноволновое крыло определяет наклон и форму спектра отражения твердого тела во всем видимом диапазоне [Loeffler, 1974; Burns, 1993]. ПП у 1000 нм, возникающая при разрешенных по спину электронных переходах в катионах Fe<sup>2+</sup> в кристаллическом поле, является суперпозицией ПП, свойственных таким распространенным минералам, как ортопироксен (ПП с центром у 900 нм), клинопироксен (у 1000 нм) и оливин (у 1010 нм) [Adams, 1975; Платонов, 1976; Бахтин, 1985]. Катион Fe<sup>2+</sup> (электронная конфигурация 3d<sup>6</sup>) также дает серию слабых ПП в кристаллическом поле пироксенов (400-700 нм) и оливинов (400-650 нм) [Бахтин, 1985], которые имеют важное значение для уточнения химико-минералогической интерпретации спектров отражения астероидов. ПП, характерные для гидратированного или высоко-окисленного твердого вещества, наблюдаются у 700-800 нм (вследствие электронного переноса заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ) [Платонов, 1976; Бахтин, 1985; Burns, 1993] и у 440 нм (при электронных переходах в  $Fe^{3+}$  в кристаллическом поле) [Busarev et al., 2015]. Интересно, что при повышенном содержании Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> в земных пироксенах и оливинах, первая из этих полос может даже маскировать их диагностическую ПП у 1000 нм [Adams, 1975]. По причине значительного содержания гидросиликатов в углистых хондритах, интенсивная ПП с центром между 700-900 нм придает их спектрам отражения характерную вогнутую форму во всем диапазоне ~500-1000 нм.

Первая чисто спектральная классификация астероидов Дэвида Толена [Tholen, 1984] сразу «попала в точку». Она была выполнена статистическим методом «главных компонент» по данным об отражательной способности примерно 600 астероидов, полученных при их 8-цветном обзоре (ECAS) (с помощью последовательных измерений светового потока от каждого объекта в 8 светофильтрах, распределенных в диапазоне 350–1000 нм) и позволила сразу выделить 14 спектральных классов этих тел [Tholen, 1984]. Причем данные о геометрическом альбедо  $(p_{,})$  потребовались только для разделения 3 из этих классов (Е, М и Р) по причине близкого сходства их спектров. На момент появления этой классификации уже было несколько других классификаций астероидов по разным наборам их параметров, таких как показатели цвета, геометрическое альбедо, линейная поляризация (U-B, B-V, p, Pи др.), с помощью которых удалось выделить ряд таксономических (систематических) классов. Но во всех этих классификациях отсутствовало объяснение физического смысла деления астероидов на классы. Классификация же Толена получила свое обоснование с помощью сопоставления усредненных спектров астероидов каждого таксономического класса и спектральных характеристик образцов-аналогов с известным химико-минеральным составом [Tholen, 1984; Gaffey et al., 1989].

Новый спектральный обзор ~1500 астероидов (SMASS) был выполнение на более совершенном техническом уровне (с использованием ПЗС-матрицы в качестве регистратора спектра), с более высокими точностью (S/N) и спектральным разрешением (до 1 нм); при этом каждый спектр уже регистрировался одновременно во всем спектральном диапазоне 430-920 нм [Bus, Binzel, 2002а]. По данным этого обзора была проведена новая спектральная классификация астероидов с учетом наличия в их спектрах отражения более слабых ПП (причем, как и в классификации Толена, для выделения классов был использован метод главных компонент) и были определены уже 26 спектральных классов [Bus, Binzel, 2002b]. Но оказалось, что примерно половина из них не являются абсолютно новыми, а представляют собой подтипы ранее известных классов. Важно подчеркнуть, что с помощью спектральных классификаций Толена [Tholen, 1984] и Бас-Бинзела [Bus, Binzel, 2002b] удалось установить соответствие основных особенностей спектров отражения астероидов с их предполагаемой минералогией [Gaffey et al., 1989], и значит, с температурой и другими физикохимическими параметрами условий формирования их родительских тел в ранней Солнечной системе. Это также позволило изучить строение Главного пояса астероидов по составу вещества, которое оказалось связанным не только с ранней тепловой эволюцией малых планет при распаде короткоживущих изотопов, но и с динамическими процессами формирования астероидов и больших планет.

Наряду с астрофизическими наблюдениями астероидов и их спектральной классификацией в последние несколько десятилетий осуществлялись более детальные лабораторные исследования образцов-аналогов, в первую очередь, метеоритов. При этом было обнаружено, что есть ряд «критических» параметров (световой фазовый угол, размер частиц исследуемого образца, температура и «космическая зрелость» вещества), которые в некоторых случаях ставят под сомнение достоверность определения химико-минерального состава вещества астероидов с помощью спектрофотометрии.

В докладе будет дано обоснование достоверности спектрального метода оценки вещества астероидов в наиболее часто используемом диапазоне 400–1000 нм с учетом перечисленных проблем. Кроме того, будет рассмотрена возможность количественного моделирования состава вещества астероидов по их спектрам отражения по имеющимся базам спектральных и других данных об образцах-аналогах.

- Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Издат. Казанского ун-та, 1985. 192 с.
- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 264 с.
- Adams J.B. Interpretation of visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes and other rock-forming minerals. In: Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals / Ed. Karr C., New York: Academic Press, 1975. P. 91-116.
- 4. Burns R.G. Mineralogical applications of crystal field theory. New York: Cambridge Univ. Press, 1993. 224 p.
- Bus S.J., Binzel R.P. Phase II of the Small Main-Belt Asteroid Spectroscopic Survey. The Observations // Icarus. 2002a. V. 158. P. 106-145.
- Bus S.J., Binzel R.P. Phase II of the Small Main-Belt Asteroid Spectroscopic Survey. A Feature-Based Taxonomy // Icarus. 2002b. V. 158. P. 146-177.
- Busarev V.V., Barabanov S.I., Rusakov V.S. et al. Spectrophotometry of (32) Pomona, (145) Adeona, (704) Interamnia, (779) Nina, (330825) 2008 XE3, and 2012 QG42 and laboratory study of possible analog samples // Icarus. 2015. V. 262. P. 44-57.
- Gaffey M.J., Bell J.F., Cruikshank D.P. Reflectance spectroscopy and asteroid surface mineralogy. In: Asteroids II / Eds Binzel R. P., Gehrels T. and Mattews M. S. Tucson: Univ. of Arizona Press, 1989. P. 98-127.
- Loeffler B.M., Burns R.G., Tossel J.A. et al. Charge transfer in lunar materials: Interpretation of ultravioletvisible spectral properties of the moon. In: Proc. of the Fifth Lunar Conf. 1974. V. 3. P. 3007-3016.
- Tholen D.J. Asteroid taxonomy: From cluster analysis to photometry// Ph. D. thesis. The University of Arizona, 1984. 150 p.

# ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Мо<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> В ОРТОАЛЮМИНАТЕ ИТТРИЯ

### Важенин В.А.<sup>1</sup>, Потапов А.П.<sup>1</sup>, Шакуров Г.С.<sup>3</sup>, Фокин А.В.<sup>1</sup>, Петросян А.Г.<sup>2</sup>, Артёмов М.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), г. Екатеринбург, andrej.fokin@urfu.ru

> <sup>2</sup>Институт физических исследований НАН РА, г. Аштарак-2, Армения <sup>3</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, г. Казань

Кристаллы YAlO<sub>3</sub>, активированные ионами группы железа и редких земель, находят применение в лазерной физике и оптоэлектронике. Для оптимизации используемых в практических приложениях характеристик этих материалов необходима информация о природе, структуре и количестве дефектов в реальных кристаллах. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет получить такую информацию.

Спектры ЭПР ионов  $Mo^{3+}$  (4 $d^3$ , электронный спин S = 3/2, ядерный – I = 5/2) в YAlO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> впервые зарегистрированы в работе [Асатрян, 2002]. Авторы [Laguta, 2004] предполагают, что наблюдаемые ими спектры принадлежат двум центрам

молибдена, один из которых обусловлен ионом  $Mo^{3+}$ в позиции алюминия, а второй ионом  $Mo^{3+}$  в той же позиции, но с расположенным поблизости дефектом. Ориентационное поведение сигналов центров  $Mo^{3+}$  в трех кристаллографических плоскостях было описано ромбическим спиновым гамильтонианом с эффективным спином S = ½ [Laguta, 2004]. В работе [Важенин, 2017] исследованы спектры Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> (S = 7/2), определены параметры тонкой структуры. Однако кристалл был легирован европием с естественным содержанием изотопов и демонстрировал сложную слабо разрешенную сверхтонкую структуру.

В настоящей работе исследовались образцы монокристаллов YAlO<sub>3</sub> с повышенным содержанием изо-



Рис. 1. ЭПР спектр YAlO<sub>3</sub> при **B**||**a**, 300 К; частота 9833 MHz, нижние стрелки указывают переходы центров Cr<sup>3+</sup>, верхние – Mo<sup>3+</sup>; в нижней части рисунков приведены результаты расчета положений и интегральных интенсивностей переходов: сплошные отрезки – для Gd<sup>3+</sup>, штриховые – для центров сверхтонкой структуры переходов Eu<sup>2+</sup>



Рис. 2. Частотно-полевая зависимость междублетных резонансных переходов ионов Mo<sup>3+</sup> в кристалле YAlO<sub>3</sub> при 4.2 K; расщепление сигналов при увеличении магнитного поля обусловлено существованием четырех магнитно неэквивалентных центров

топа европия 151. Кристаллы выращены методом вертикальной направленной кристаллизации, с использованием кристаллического сапфира (99.95%), высокочистого оксида иттрия (марки ИтО-В) и оксида изотопа европия <sup>151</sup>Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (97.5% <sup>151</sup>Eu и 2.5% <sup>153</sup>Eu). Оксид SiO<sub>2</sub> дополнительно вводился в расплав для стабилизации в решетке центров Eu<sup>2+</sup>. Состав исходных расплавов соответствовал Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x=0.02; y=0.04). Выращивание проводилось в молибденовых трубках на затравки, ориентированные вдоль оси b, в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>. Измерения спектров ЭПР выполнены на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Для измерений в области высоких частот использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, созданный на основе генераторов микроволнового излучения – ламп обратной волны.

В спектрах ЭПР исследуемых образцов (рис. 1) нами наблюдались интенсивные сигналы  $Cr^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$  и Mo<sup>3+</sup>. Переходы  $Eu^{2+}$  перекрываются как друг с другом так и с сигналами  $Gd^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , что затрудняет анализ достаточно сложной сверхтонкой структуры <sup>151</sup>Eu.

Кристаллы YAlO<sub>3</sub> имеют структуру искаженного перовскита с пространственной группой Pbnm  $(D_{2h}^{16})$  [Geller, 1956]. Ионы молибдена и хрома замещают ионы алюминия в решетке кристалла и имеют магнитную кратность 4 (группа симметрии Табл. 1. Параметры спинового гамильтониана триклинных центров Mo<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, 300 K,  $(b_{nm}, c_{nm} \text{ и F(N)})$ приведены в MHz, F(N) – среднеквадратичное отклонение расчетных частот от экспериментальных, N – число экспериментальных положений сигналов, знак  $b_{20}$  не определялся)

Параметры	$Cr^{3+}$	Mo <sup>3+</sup>
g <sub>x</sub>	1.9811	1.970
g <sub>v</sub>	1.9826	1.975
g <sub>z</sub>	1.9802	1.970
$b_{20}$	824	-10350
$b_{2l}$	-1516	-23030
b,,	1594	-9940
$c_{2l}$	-1761	113560
<i>c</i> <sub>22</sub>	-335	-20560
F(N)	8 (417)	32 (162)

позиции  $\bar{1}(C_i)$ ). Они переходят друг в друга при отражении в плоскостях, нормальных к осям **a**, **b**, **c**, вследствие чего в указанных плоскостях две пары центров Mo<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> становятся эквивалентными, при **B**||**a**, **b**, **c** сигналы четырех центров сливаются. Примесные редкоземельные ионы Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> замещают ионы Y<sup>3+</sup> (группа точечной симметрии – C<sub>s</sub>) и имеют магнитную кратность 2. Идентификация сигналов перечисленных парамагнитных центров проводилась с учетом их сверхтонкой структуры.



Рис. 3. Угловая зависимость положений центров Мо<sup>3+</sup> при вращении магнитного поля вблизи плоскости **zy** (**cb**), точки – эксперимент, кривые – расчет при j=90±3° (штриховые – переход 3«4, сплошные кривые – переход 1↔2). Небольшое расщепление наблюдаемых сигналов обусловлено выходом магнитного поля из плоскости **cb** 

На рис. 2 приведена экспериментальная частотнополевая зависимость междублетных резонансных переходов ионов  $Mo^{3+}$  с начальным расщеплением 75.8 GHz. При комнатной температуре на частоте 9850 MHz проведены измерения ЭПР спектра в ориентациях: **B**||**a**, **B**||**b**, **B**||**c** (рис. 1), а также угловой зависимости положений переходов  $Mo^{3+}$  в плоскости **cb** (рис. 3).

В предположении, что наблюдаемые сигналы центров  $Mo^{3+}$  обусловлены двумя внутридублетными переходами одного центра со спином S = 3/2 были получены параметры тонкой структуры спинового гамильтониана вида [Альтшулер, 1972], в системе координат **x**||**a**, **y**||**b**, **z**||**c**, описывающие экспериментальные угловые зависимости. Найденные параметры приведены в таблице 1, вместе с уточненными параметрами центров  $Cr^{3+}$ .

Расчет величины начального расщепления с найденными параметрами для парамагнитных центров ионов молибдена показал величину 75 GHz, что близко к величине расщепления в нулевом поле, полученном из частотно-полевой зависимости (рис. 2). Таким образом, показано, что ион молибдена в ортоалюминате иттрия порождает лишь один центр. Также за счет использования большего, чем в ранних работах количества переходов были уточнены параметры спинового гамильтониана центров Gd<sup>3+</sup>.

- 1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 121 с.
- Асатрян Г.Р., Rosa J. Электронный парамагнитный резонанс ионов Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> в монокристаллах YAIO<sub>3</sub> // ФТТ 2002. Т. 44. С. 830-835.
- Важенин В.А., Потапов А.П., Асатрян Г.Р., Петросян А.Г., Ованесян К.Л., Фокин А.В. Моноклинные центры редкоземельных S-ионов в кристаллах ортоалюмината иттрия // ФТТ 2017. Т. 59. С. 1787-1792.
- Geller S., Wood E.A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO<sub>3</sub>, YCrO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub> // Acta Cryst. 1956.
  P. 563-568.
- Laguta V.V., Slipenyuk A.M., Rosa J., Nikl M., Vedda A., Nejezchleb K., Blazek K. Electron spin resonance study of Mo<sup>3+</sup> centers in YAlO<sub>3</sub> // Radiation Measurements. 2004. 38. P. 735-738.

# ПРОЯВЛЕНИЕ САПФИРОВ НА УЧАСТКЕ НАРЫН-ГОЛ (БАССЕЙН РЕКИ ДЖИДА, БАЙКАЛЬСКАЯ РИФТОВАЯ СИСТЕМА)

Вантеев В.В.<sup>1,2</sup>, Кислов Е.В.<sup>1,2</sup>, Асеева А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Vanteev997@mail.ru <sup>2</sup>Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Evg-kislov@ya.ru <sup>3</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Barkar anna@mail.ru

Сапфир еще с древних времен считается одним из наиболее ценных самоцветов. В России на данный момент разрабатываются только три небольших месторождения на Среднем Урале и в Приморье [Высоцкий, Баркар, 2006]. Поэтому находка благородного корунда на участке Нарын-Гол вызвала большой интерес. Первая находка ярко-синего прозрачного сапфира в бассейне р. Дархинтуй была сделана в 1988 г. Геологи начали изучать это проявление, но время открытия россыпи совпало с распадом Советского Союза. Материалы были сданы в архив и о них забыли до 2016 г. В настоящее время лицензию на участок Нарын-Гол получила компания «Ютерг», ведутся поисково-оценочные работы на цветные камни с нашим участием.

В геологическом отношении рассматриваемый участок сложен отложениями верхнеордовикской джидинской свиты, базальтоидами Правого Барун-Хобольского стратовулкана неоген-четвертичного возраста (βN2-Q1), верхнеплейстоценовыми (QI-II) аллювиальными отложениями I и II надпойменной террасы и голоценовыми аллювиальными, элювиально-делювиальными, делювиальными и элювиальными образованиями [Генералов, 2012].

Эффузивный магматизм. Вулканогенные образования участка Нарын-Гол представлены неогенчетвертичным щелочно-базальтовым стратовулканом Правый Барун-Хобол, небольшими лавово-шлаковыми конусами, потоками лав и покровами пирокластического материала базальтового и щелочно-базальтового состава, содержащими включения мегакристов и глубинных пород. Правый Барун-Хобольский стратовулкан расположен в междуречье Барун-Хобол и Нарын-Гол и имеет размеры 1375×475 м. Абсолютная высота вулкана 1630.8 м, относительная – 280 м. Ручей Нарын-Гол подмывает подножье вулкана, обнажая пирокластические породы, переслаивающиеся с базальтами. В нижней части коренных выходов наблюдаются игнимбриты, основная масса которых представлена красными спёкшимися туфами с включениями фьямме. Ниже по течению обнажается чередование субгоризонтальных слоев серых пористых массивных базальтов и пирокластического материала серого и красного цветов. На всем протяжении русла руч. Нарын-Гол отмечаются слабо окатанные обломки плотных темно-серых базальтов цвета различных размеров.

По химическому составу и минералогическим особенностям базальтоиды Правого Барун-Хобольского стратовулкана принадлежат к известково-щелочным оливиновым базальтам. Базальты чёрные, тёмно-серые и серые, в нижних частях потоков плотные, в верхних пористые или миндалекаменные. Их окраска зависит от структуры: наиболее тёмная у скрытокристаллических разностей. Структура базальтов – порфировая, с долеритовой, офитовой или интерсертальной основной массой. Наиболее распространённый оливиновый базальт состоит из оливина, клинопироксена, плагиоклаза и рудного минерала.

*Корунд*. Большая часть находок зерен корунда сделана в россыпи, лишь одно небольшое зерно обнаружено в туфе вулкана Правый Барун-Хобол. Ранее находки сапфира в обломках черных массивных базальтов были сделаны в аллювии в низовье р. Дархинтуй, но имеют ли они общий источник с сапфирами россыпи р. Нарын-Гол, неизвестно.

Корунды имеют сине-голубую окраску, также встречаются зеленые, желтые, коричневые, серые и черные корунды. Размер зерен варьирует от 3 до 7 мм, иногда достигает 15 и более мм. Наиболее часто встречаются фрагменты бочонковидных и столбчатых кристаллов, реже дипирамидальных. Поверхность кристаллов несет следы оплавления, растворения и роста. В большей части образцов наблюдаются включения, в некоторых – видимые невооруженным глазом.

Концентрации железа в корундах колеблются от 0.5 до 2 мас. %. Определены также примеси Ti, Cr, V, Ni, Mg, Mn.

Также нами был изучен изотопный состав кислорода, поскольку, как показывают недавние исследования, по изотопному составу кислорода корундов можно определить их генетическую принадлежность. Так, минералы метаморфических пород располагаются в поле отрицательных значений  $\delta^{18}$ О относительно SMOW, в то время как  $\delta^{18}$ О в корундах гидротермального происхождения варьирует от ~ +8 до +19 ‰ [Асеева и др., 2018 и ссылки в этой работе]. Изотопные характеристики корундов и ассоциирующих минералов, полученные при изучении, укладываются в узкий интервал  $\delta^{18}$ O=4.5-6.5‰ и свидетельствуют о том, что они имеют магматическое происхождение и вероятней всего не могли образоваться в условиях метасоматического взаимодействия расплава и вмещающих пород.

Как в россыпи, так и в пирокластическом материале, помимо корунда наблюдаются пироп, полевой шпат, авгит, энстатит, оливин, шпинель. Полевой шпат представлен санидином, который наблюдается в виде крупных порфировых вкрапленников в базальтах и включений в туфах, преимущественно бесцветен. Гранат пироп-альмандинового ряда: Ргр 0.545, Alm 0.312, Grs 0.118, встречается в виде мелких зерен красного цвета в аллювиальных отложениях в низовьях руч. Нарын-Гол. Оливин – форстерит (Mg#90.27) имеет желтую зеленовато-желтую окраску различных оттенков, наблюдается как в аллювиальных отложениях, так и в виде включений в плотных темных базальтах. Шпинель представлена плеонастом и содержит 0.57 хрома и 0.81 титана [Асеева и др., 2018]. Также в россыпи руч. Нарын-Гол обнаружены псевдоморфозы магнетита по пириту.

Таким образом, источник камнесамоцветного сырья участка Нарын-Гол – скорее всего продукты извержения стратовулкана Правый Барун-Хобол. Участок перспективен для дальнейшего изучения и промышленного использования. Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.130.3.3., № гос. рег. АААА-А17-117011650012-7.

- Антощенко-Оленев И.В. Кайнозой Джидинского района Забайкалья // М.: Наука, 1975. 128 с.
- Асеева А.В., Кислов Е.В., Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В. Сапфиры Нарын-Гол (Джидинское вулканическое поле, Бурятия): минеральные ассоциации и изотопные характеристики // Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии: материалы V Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 45-летию Геологического института СО РАН / отв. ред. Е.В. Кислов. — Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2018. С. 34–36.
- Ащепков И.В. Глубинные ксенолиты Байкальского рифта // М.: Наука, 1991. 161 с.
- 4. Высоцкий С.В., Баркар А.В. Сапфиры Приморья. Владивосток: Дальнаука, 2006. 99 с.
- Генералов В.И., Марчук О.И., Симончук Б.А. Отчет о выполнении работ по объекту 1-16/11 «Поисковые работы на абразивный корунд в Джидинском вулканическом районе (Республика Бурятия)» // Иркутск, 2012.

# ПОРЯДОК РЕАЛИЗАЦИИ МИССИИ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ АСТЕРОИДОВ

## Ваулин С.Д., Пешков Р.А., Федоров В.Б.

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, peshkovra@susu.ru

Технология предотвращения астероидно-кометной опасности включает в себе решение ряда задач: обнаружения и классификации опасных космических объектов (ОКО), разработки ракетно-космических систем перехвата ОКО и анализа стратегий действий и способов воздействия на ОКО [Дегтярь, 2013]. Решение всех этих задач невозможно без знания состава объекта, с которым планируется взаимодействие. Таким образом, необходимо разработать сценарий миссии по исследованию метеоритов, астероидов и комет.

Реализация миссии невозможна без создания космического аппарата (КА), способного осуществить автономное сближение и посадку на астероид [Shustov, 2013]. Доставка экспедиционного модуля (ЭМ), который имеет в своем составе группы КА различного класса, в область космического пространства на некотором удалении от астероида обеспечивается с помощью межорбитального буксира с ядерной энергетической установкой [Синявский, 2013]. Наличие на борту источника электроэнергии мегаваттного класса позволит включить в состав аппаратуры энергоёмкое оборудование для локационного исследования поверхности космических объектов, а так же лазерного оборудования для воздействия на его поверхность. Подобные предварительные исследования можно проводить и на Земле путем изучения упавших метеоритов. Информация о составе, физико-механических характеристиках метеоритов должна использоваться при формировании состава оборудования размещенного на КА для осуществления возможной посадки, закрепления на его поверхности, проведения сейсморазведки, либо анализа и забора грунта.

Основными этапами реализации миссии являются:

- вывод межорбитального буксира на радиационнобезопасную орбиту и осуществление стыковки с выводимым экспедиционным модулем;
- доставка ЭМ на удаление от 1 до 100 км от астероида (в зависимости от состава ЭМ);
- обеспечение выравнивания вектора скорости центра масс КА с вектором скорости центра масс астероида;
- расстыковка КА с межорбитальным буксиром;
- доставка ЭМ к следующему астероиду.

После высадки всех ЭМ межорбитальный буксир возвращается на орбиту Земли для передачи полученной информации и загрузки новых ЭМ. В состав ЭМ могут входить КА стандарта CubeSat (массой до 8 кг), которые играют роль ретранслятора, либо КА больших размеров (массой до 350 кг) для осуществления исследовательских миссий. В рамках разработки КА перспективными направлениями являются: формирование цифровых двойников элементов конструкции КА, проведение виртуальных испытаний и изготовление прототипов с применением аддитивных технологий, разработка методов и алгоритмов управления динамическими системами в условиях неполной информации и высокоточных систем компьютерного зрения (использование технологии глубоких нейронных сетей для поиска площадки для посадки КА).

После отделения от межорбитального буксира КА необходимо осуществить первичное исследование параметров вращательного движения астероида с помощью средств видеонаблюдения. В связи с тем, что астероид за счёт своего вращательного движения обеспечит возможность фото- и видеосъёмки большей части своей поверхности, то нет необходимости обеспечивать орбитальное движение КА вокруг астероида. Предварительная информация о параметрах вращательного движения астероида позволит локализовать две полюсные области, линейная скорость поверхности на которых, относительно КА, может быть минимальной (в пределе нулевой). Далее рассчитывается и осуществляется маневр «зависания» над одним из полюсов – КА меняет своё расположение в окрестности астероида так, чтобы его центр масс находился в малой окрестности оси вращения астероида. После осуществления манёвра сближения КА с астероидом вдоль его оси вращения выполняется детальное обследование астероида в полярной области, выбор точки посадки и спуск на поверхность астероида. Посадка в полярной области упрощает маневрирование КА вблизи поверхности астероида.

В качестве помощи для осуществления посадки может использоваться оборудование, размещаемой на межорбитальном буксире. Например, размещение на его борту мощного лазера позволит осуществить перфорацию скальной поверхности в полярной области астероида для анкерных зацепов КА с помощью которых осуществляется закрепление на месте посадки.

- Дегтярь В.Г. Ракетная концепция системы противоастероидной защиты Земли / В.Г. Дегтярь, В.А. Волков. – Москва: Машиностроение, Машиностроение-Полет, 2013. – 314 с.
- Синявский В.В. Научно-технический задел по ядерному электроракетному межорбитальному буксиру «Геркулес» // Космическая техника и технология. – 2013. – № 3. – С. 25-45.
- Shustov B., Makarov Yu., Naroenkov S., Molotov I.E., Eselevish M., Panasyuk M., Shuvalov V., Savel'ev M. Activities in Russia on NEO: Progress in Instrumentation, Study of Consequences and Coordination // Proceedings of the 2017 IAA Planetary Defense Conference. – 2017.

# ФОСФИДЫ МОЛИБДЕНА КОСМИЧЕСКОГО И ЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

# Верещагин О.С.<sup>1</sup>, Мурашко М.Н.<sup>1</sup>, Вапник Е.<sup>2</sup>, Шиловских В.В.<sup>3</sup>, Зайцев А.Н.<sup>1</sup>, Бритвин С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, o.vereshchagin@spbu.ru <sup>2</sup>Университет имени Давида Бен-Гуриона, г. Негев, Израиль <sup>3</sup>Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

**Введение.** Фосфиды – соединения, содержащие фосфор в отрицательной степени окисления. Большинство фосфидов могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ.

Минералы этого класса сравнительно широко распространены в метеоритном веществе, что, вероятнее всего, связано с восстановительными условиями его образования. Фосфиды присутствуют во многих группах каменных метеоритов, а в железных и железо-каменных являются основными соединениями фосфора [Buchwald, 1975].

В настоящее время общепринятой является точка зрения, что железные и железо-каменные метеориты представляют собой образцы вещества из внутренних оболочек космических тел пояса астероидов [Buchwald, 1975]. К настоящему моменту железные и железо-каменные метеориты являются единственным источником информации о вероятном составе ядер малых планет. В связи с этим изучение их минералогии представляет фундаментальный интерес. Помимо этого, низкие скорости кристаллизации вещества в метеоритах [Wasson, 1974] дают возможность изучать равновесные фазовые отношения этих минералов.

На сегодняшний день в метеоритах открыто 9 фосфидов: шрейберзит Fe<sub>3</sub>P [Berzelius, 1832], баррингерит Fe<sub>2</sub>P [Buseck, 1969], никельфосфид Ni<sub>3</sub>P [Бритвин и др., 1999], флоренскиит FeTiP [Ivanov et al., 2000], аллобогданит (Fe,Ni)<sub>2</sub>P [Britvin et al., 2002], меллиниит (Fe,Ni)<sub>4</sub>P [Pratesi et al., 2006], андрейивановит FeCrP [Zolensky et al., 2008] и монипит MoNiP [Beckett and Rossman, 2009].

В породах земной коры и верхней мантии Земли минералы фосфора представлены преимущественно фосфатами. До 2012 года были известны лишь единичные земные находки шрейберзита [Бородаев и др., 1982] и баррингерита [Ерёменко и др., 1974], происхождение которых предполагалось космогенным.

В 2012-2014 годах в результате исследования пирометаморфических пород формации Хатрурим (зона рифта Мёртвого моря) фосфиды были впервые открыты в коренных породах земного происхождения. В результате этих исследований в горных породах Хатрурима было найдено 2 фосфида, ранее обнаруженные в метеоритах (шрейберзит и баррингерит), а также открыты 5 новых фосфидов: мурашкоит FeP [Britvin et al., 2013], негевит NiP<sub>2</sub> [Britvin et al., 2014а], зуктамрурит FeP<sub>2</sub> [Britvin et al., 2014b], халамишит Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> [Britvin et al., 2014c] и трансиорданит Ni<sub>2</sub>P [Britvin et al., 2014d]. Минеральные парагенезисы пород формации Хатрурим являются крайне неравновесными, что делает их чрезвычайно интересным объектом для сравнения с метеоритными.

Настоящая работа посвящена описанию двух новых молибденсодержащих фосфидов, обнаруженных в пирометаморфических породах формации Хатрурим.

Объекты и методы исследования. Фосфиды молибдена были обнаружены в образцах пирометаморфических пород формации Хатрурим. Рентгенографические исследования выполнены в Ресурсном Центре (РЦ) СПбГУ «Ренгендифракционные методы исследования». Рентгенофазовый анализ породообразующих минералов выполнен на дифрактометре Rigaku Miniflex II (СиКα, скорость сканирования 3°/ мин). Соотношение фаз в образцах было определено методом Ритвельда с использованием программного пакета Bruker TOPAS v. 4.2. Порошковые рентгенограммы новых фосфидов получены с использованием дифрактометра Rigaku R-AXIS Rapid II (СоКа, изогнутый детектор, время экспозиции 30 минут) и обработаны в программных пакетах osc2xrd и Stoe WinXPOW. Монокристальные рентгеноструктурные данные получены на дифрактометре Bruker Kappa APEX II (МоКα). Кристаллические структуры решены и уточнены в программном пакете SHELX-2014 (Scheldrick 2015) с использованием графической оболочки Olex2 v.1.2.8. Химический состав минералов изучен в РЦ СПбГУ «Геомодель» в плоско-полированных шлифах с углеродным напылением на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400 N, оборудованном приставками для энергодисперисонного (AzTec Energy X-Max 20, Oxford Instruments) и волнодисперсионного анализа (INCAWAVE 500).

Результаты. В результате данной работы изучены и поданы в Комиссию по новым минералам Между-

народной минералогической ассоциации два новых фосфида молибдена: николаит, MoFeP (IMA 2018-126) и полеховскит, MoNiP, (IMA 2018-147).

Николаит обнаружен в фосфоритовом карьере в комплексе Даба-Сивака (Daba-Siwaqa) на Трансиорданском плато, Иордания. В бортах карьера на дневную поверхность выходят переплавленные пирометаморфические породы (паралавы), относящиеся к метаморфической формации Хатрурим.

Паралавы состоят из кристаллов диопсида и анортита размером до нескольких миллиметров. Состав и структура породы напоминают габбродолериты. Акцессорные сопутствующие минералы представлены тридимитом, кристобалитом, хромитом, гематитом, пирротином, фторапатитом, титанитом, повеллитом. Поздний гидротермальный кальцит заполняет микрополости.

Вмещающая порода, содержащая полеховскит, состоит из сильно выветренной диопсидовой паралавы. Акцессорные сопутствующие минералы представлены мурашкоитом, баррингеритом, трансйорданитом, зуктамруритом, гематитом, фторапатитом, титанитом, повеллитом. Поздний гидротермальный кальцит и рентгеноаморфные вторичные водные силикаты Mg-Ca-Fe являются типичными вторичными минералами.

Кристаллическая структура николаита содержит две независимых позиции атомов металла – позиция M1 (Fe) окружена четырьмя атомами фосфора, которые образуют тетраэдр, а позиция M2 (Mo) – пятью, образуя квадратную пирамиду. Фосфор же, в свою очередь, окружен девятью атомами металлов (M1 и M2). Полиэдры FeP<sub>4</sub> и MoP<sub>5</sub>, объединяясь по ребрам, образуют бесконечные цепочки вдоль оси b.

Кристаллическая структура полеховскита относится к структурному типу MoNiP<sub>2</sub>: октаэдры NiP<sub>6</sub> объединяясь по граням с тригональными призмами MoP<sub>6</sub> образуют бесконечные цепи вдоль оси *с*.

Дискуссия. До сих пор в природе был известен лишь один фосфид молибдена – минерал монипит MoNiP метеоритного происхождения (углистый хондрит Allende). Он обнаружен в ассоциации с камиокитом ( $Fe_2Mo_3O_8$ ), тугариновитом ( $MoO_2$ ), апатитом, аваруитом ( $Ni_2Fe$ ) и магнетитом.

Николаит химически похож на монипит, однако отличается от него химическим составом и кристаллической структурой. Полеховскит также отличается от монипита химическим составом и кристаллической структурой. Николаит ромбический и кристаллизуется в структурном типе TiNiSi, полеховскит гексагональный и кристаллизуется в структурном типе MoNiP<sub>2</sub>, монипит гексагональный и относится к структурному типу Fe<sub>2</sub>P.

Открытие земных фосфидов молибдена позволяет по-новому взглянуть на природу геохимических аномалий молибдена, известных ранее в окрестностях Мёртвого моря, а также предположить значительно большее минеральное разнообразие фосфидов, образовавшихся в неравновесных условиях земных паралав.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда 18-17-00079.

- Бородаев Ю.С., Богданов Ю.А., Вяльсов Л.Н. Новая безникелевая разновидность шрейберзита Fe<sub>3</sub>P // Записки ВМО. 1982. 111. 6. С. 682-687.
- Бритвин С.Н., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Богданова А.Н., Крецер Ю.Л., Болдырева О.Н., Рудашевский Н.С. Никельфосфид (Ni,Fe)<sub>3</sub>Р никелевый аналог шрейберзита // Записки ВМО. 1999. 128. 3. С. 64-72.
- Ерёменко Г.К., Полканов Ю.А., Геворкян В.Х. Космогенные минералы в Полтавских месторождениях Конка-Ялынской депрессии в Северо-Азовском районе // Минералогия осадочных образований. 1974. 1. С. 66-76.
- Beckett J., Rossman, G.R. Discovery of a new phosphide mineral, Monipite (MoNiP) in an allende Type B1 CAI. // 72nd Annual Meteorical Society Meeting Abstracts. 2009. 5090.
- Berzelius J.J. Undersökning af en vid Bohumiliz I Böhmen funnen jernmassa // Kongelige Svenska Vetenskaps-Academiens Handlingar, 1832, 106-119.
- Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Negevite, IMA 2013-104 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 166.
- Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Halamishite, IMA 2013-105 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 167.
- Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Transjordanite, IMA 2013-106 // CNMNC Newsletter. 2013. 19. 167.
- Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Ye., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Zuktamrurite, IMA 2013-107 // CNMNC Newsletter. 2014. 19. 167.
- Britvin S.N., Rudashevsky N.S., Krivovichev S.V., Burns P.C., Polekhovsky Y.S. Allabogdanite, (Fe,Ni)<sub>2</sub>P, a new mineral from the Onello meteorite: The occurrence and crystal structure // American Mineralogist. 2002. 87. 1245-1249.

- Britvin S.N., Vapnik Y., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Murashkoite, IMA 2012-071 // CNMNC Newsletter. 2013. 15. 8.
- 12. Buchwald V.F. Handbook of iron meteorites. University of California Press, Berkeley, 1975.
- Ivanov A.V., Zolensky M.E., Saito A., Ohsumi K., Yang S.V., Kononkova N.N., Mikouchi T. Florenskyite, FeTiP, a new phosphide from the Kaidun meteorite // American Mineralogist. 2000. 85. 1082–1086.
- Pratesi G., Bindi L., Moggi-Cecchi V. Icosahedral coordination of phosphorus in the crystal structure of melliniite, a new phosphide mineral from the Northwest Africa 1054 acapulcoite // American Mineralogist. 2006. 91. 451-454.
- Wasson J.T. Meteorites: Classification and Properties. Springer Verlag, 1974. 316.
- Zolensky M., Gounelle M., Mikouchi T., Ohsumi K., Le L., Hagiya K., Tachikawa O. Andreyivanovite: A second new phosphide from the Kaidun meteorite // American Mineralogist. 2008. 93. 1295-1299.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ АВЕРЬЕВИТ $[Cu^{2+}5O_2](VO_4)_2 \cdot n(Cu, Cs, Rb, K)Cl_x$ И ЯРОШЕВСКИТ $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$

Владимирова В.А.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, vladimirovav.sbk.1998@yandex.ru <sup>2</sup>Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, г. Апатиты

Изучение кристаллических структур и соответствующих свойств минералов является актуальным вопросом и одной из основных задач не только минералогии и кристаллографии, но и материаловедения. Благодаря своим уникальным кристаллическим структурам синтетические аналоги многих минеральных видов являются материалами, используемыми в различных областях современной индустрии. Разработка аккумуляторных устройств и батарей с меньшими затратами энергии являются приоритетными научными направлениями химии, физики, материаловедения, кристаллографии и кристаллохимии. Одним из таких перспективных для использования минералов, благодаря своей кристаллической структуре, является оксованадат меди с дополнительным анионом аверьевит  $[Cu_5O_2](VO_4)_2 \cdot nMCl_x$ (M=Cu,Cs,Rb,K), открытый на вулкане Толбачик в 1998 году [Вергасова и др., 1998]. К данному классу химических соединений относится и природный минерал ярошевскит Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, впервые найденный также на вулкане Толбачик, «Ядовитая» фумарола.



Рис. 1. Фотография кристаллов синтетического ярошевскита

Основной целью данной научно-исследовательской работы является получение синтетических аналогов природных минералов тройной системы  $CuO-V_2O_5-CuCl_2$ , а также последующее изучение свойств синтезированных аналогов минералов.

Кристаллы синтетического структурного аналога аверьевита  $Cu^{2+}{}_{5}O_{2}(VO_{4})_{2}$ ·2(Cu<sup>+</sup>Cl) без щелочных металлов были получены в результате высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CuCl<sub>2</sub>, в соотношении 2:1:3. Смесь нагревалась до 600 °C, выдерживалась при данной температуре 5 часов, остужалась до 550 °C со скоростью 4 °C/ч, и затем медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 6 °C/ч. Синтетический аналог аверьевита образовался в тесной ассоциации с минералом-ванадатом меди цизитом. Отобранный кристалл был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура была уточнена в программе *SHELX* в пространственной группе *P*-3*m*1, *a* = 6.406(4) Å, *c* = 8.403(5) Å, *R*<sub>1</sub> = 4.6 %.

Кристаллы синтетического ярошевскита  $Cu_{0}O_{2}(VO_{4})_{4}Cl_{2}$  были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе CuO-V2O5-CuCl2, в соотношении 10:1:6. Поддерживался температурный режим аналогичный тому, который соблюдался при образовании синтетического аверьевита. Отобранный кристалл синтетического аналога ярошевскита был изучен на дифрактометре Bruker APEX DUO. Кристаллическая структура была уточнена в программе SHELX в пространственной группе P-1: a=6.472(4) Å, b= 8.343(6) Å, c= 9.206(7)Å, α=105.177°, β= 96.215°, γ= 107.642°, R<sub>1</sub>=4.8 %. Кристаллическая структура представляет собой цепочки из тетраэдров  $[OCu_{4}]^{6+}$ , соединенных по медным вершинам  $(Cu)^{2+}$ , и окружающих их тетраэдров [VO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>. Кристаллы синтетического ярошевскита характеризуются призматическим габитусом и темно-синим цветом зерен (рис. 1).

Кристаллическая структура аналога аверьевита построена на основе слоев [Cu<sup>2+</sup><sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>6+</sup>, слои окружены ванадатными тетраэдрами по принципу «грань-к-грани». В структуре присутствуют широкие каналы,



Рис. 2. Структура кагомэ, образованная оксоцентрированными тетраэдрами [ОСи<sub>4</sub>]<sup>6+</sup>

вытянутые вдоль оси с, имеющие диаметр 6.406 Å. В структуре природного минерала в данных каналах располагаются хлоридные комплексы с щелочными металлами и двухвалентной медью, в то время как в синтетическом аналоге располагаются комплексы Cu<sup>+</sup>Cl.

Одним из наиболее интересных аспектов кристаллической структуры синтетического аналога аверьевита является наличие широких каналов в пористом каркасе, что позволяет предположить возможность ионообменных реакций с другими комплексами. Синтетический аналог аверьевита является плохорастворимым соединением, а также устойчивым в воде при кипячении. Выполнены ионообменные эксперименты и получены кристаллы  $Cu^{2+}{}_{5}O_{2}(VO_{4})_{2}{\cdot}2(K^{+}Cl).$ 

Катионы меди Cu<sup>2+</sup> в кристаллической структуре синтетического аналога аверьевита образуют правильные симметричные сетки кагомэ (рис. 2). Для таких структур отмечаются исключительные магнитные свойства, обусловленные образованием фрустрированных решеток и приводящие к появлению эффекта спиновой жидкости. Исследования магнитных свойств в данный момент выполняются.

Результаты исследования магнитных свойств образца ярошевскита показали данные, которые на сегодняшний день интерпретированы следующим образом. Выше 200 К наблюдается обычное парамагнитное поведение (рис. 3), эффективный магнитный момент составляет 1.78 muB/Cu, тогда как ожидаемая величина должна составлять 1.73 muB/Cu, то есть все 9 атомов меди – магнитные. В районе 24–27 К (рис. 4) есть магнитный переход, при котором восприимчивость резко возрастает: это может быть признаком ферромагнитного поведения, однако момент насыщения составляет всего 1.4 muB/f.u., тогда как для ферромагнетика мы бы ожидали 1 muB/Cu, что в пересчете составляет 9 muB/f.u. Это может означать, что магнитные моменты упорядочиваются скорее антиферромагнитно, поскольку величина 1.4 muB/f.u. не является целой, тогда как для ферримагнетика должны были наблюдаться более целые числа: например, 1 muB/f.u.



Рис. 3. График зависимости магнитной восприимчивости от изменения температуры для образца синтетического ярошевскита



Рис. 4. График зависимости теплоемкости от изменения температуры для образца синтетического ярошевскита

Также интересным фактом стоит отметить, что температура магнитного упорядочения 24–27 К, представленная на рисунке 3, является заметно меньшей по сравнению с температурой Кюри-Вейсса, составляющей величину 95 К, которая характеризует энергию магнитных взаимодействий. В простом ферро/антиферромагнетике две этих температуры должны были бы совпасть. Когда же одна температура сильно ниже другой, это можно объяснить как признак магнитной фрустрации.

Недавние исследования ученых из Массачусетского технологического института, Гарвардского университета и Национальной лаборатории имени Лоуренса в Беркли позволили сделать вывод, что структуры с эффектом фрустрации влияют на прохождение электрического тока. Во время пропускания электрического тока через такую структуру, было обнаружено, что треугольные части решетки странным образом влияли на протекающие электроны. Вместо того, чтобы проходить через решетку напрямую, электроны отклонялись или даже меняли направление на противоположное. Полученный квантовый эффект ученые сравнивают с эффектом Холла, при котором электроны в двумерной проводящей пластине начинают двигаться по цикличным траекториям вдоль проводника без потери энергии.

Исследование будет продолжаться, осваиваются новые методы и оборудование с целью достижения больших результатов.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РНФ 16-17-10085. Рентгеновские исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

### ЛИТЕРАТУРА

Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Ананьев В.В. Аверьевит Cu<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nM<sub>x</sub>− новый минерал вулканических эксгаляций. Доклады РАН. 1998. Т. 359. С. 804–807.

# ЁМКОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ ДОПИРУЮЩИХ АТОМОВ

### Войтеховский Ю.Л.<sup>1</sup>, Степенщиков Д.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Voytekhovskiy\_YuL@pers.spmi.ru <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН, г. Anamumы, stepen@geoksc.apatity.ru

Введение. Наноструктуры класса фуллеренов весьма распространены в природе. В кристаллических структурах они известны, например, в клатратных соединениях в виде пустот [Рипмеестер, Ратклиф, 1999], способных вмещать допирующие атомы. Таким образом, представляет интерес систематический расчёт объёмов внутренних полостей фуллеренов. Все их комбинаторные типы в диапазоне  $C_{20} - C_{60}$  перечислены и охарактеризованы точечными группами симметрии в [Voytekhovsky, Stepenshchikov, 2001; Войтеховский, Степенщиков, 2002]. Их многообразие растёт с числом вершин быстрее, чем экспонента, а стабильности способствует высокая симметрия и как можно меньшее число контактирующих пентагонов [Kroto, 1987; Schmalz et al., 1988]. Поэтому в диапазонах  $\mathbf{C}_{_{62}}-\mathbf{C}_{_{70}}$  и  $\mathbf{C}_{_{72}}-\mathbf{C}_{_{100}}$ авторами перечислены и охарактеризованы точечными группами симметрии лишь фуллерены с парами, но без троек контактирующих пентагонов и, соответственно, вовсе без контактирующих пентагонов [Voytekhovsky, Stepenshchikov, 2002; Войтеховский, Степенщиков, 2003]. Более точный прогноз ёмкости требует расчёта метрических параметров структур. Но для всякого комбинаторного типа метрические реализации фуллерена могут широко варьировать. В статье предлагается усреднённый параметр, оценивающий объём полости фуллерена С, как функцию числа вершин n. На втором шаге методами компьютерного моделирования изучено влияние метрических реализаций фуллеренов в ограничениях Бартелла.

Сферическая аппроксимация. Пусть  $a_m$  – ребро правильного m-угольника. Тогда его периметр, радиусы вписанной и описанной окружностей равны, соответственно:

P = m  $a_{\rm m}$ , r =  $a_{\rm m}$  / 2 tg ( $\pi$ /m) и R =  $a_{\rm m}$  / 2 sin ( $\pi$ /m).

Для любого т выполнено:

$$r < \rho < R_{e}$$

где  $\rho = P / 2\pi - радиус окружности длиной Р.$ 

Но г / R  $\rightarrow$  1 при m  $\rightarrow \infty$ . Отсюда  $\rho$  / r  $\rightarrow$  1 и  $\rho$  / R  $\rightarrow$  1 при m  $\rightarrow \infty$ , то есть  $\rho$  служит одновременной оценкой для r и R.

Самые симметричные (и стабильные) фуллерены  $C_{60}$  (-3-5m) и  $C_{70}$  (-10m2) обычно характеризуются ра-

диусами вписанной и описанной сфер. Из сказанного выше следует идея использовать радиус γ равноплощадной сферы для характеризации фуллерена C<sub>n</sub> как «почти правильного» выпуклого полиэдра с двенадцатью 5-угольными и n/2–10 6-угольными гранями. Рассмотрим фуллерен, вписанный в сферу. Тогда:

$$R^2 = r^2 + r_6^2$$

где r и R – радиусы вписанной и описанной сфер и

$$r_6 = a / 2 \sin(\pi/6) = a$$

 – радиус окружности, описанной вокруг 6-угольной грани с длиной ребра *a*. Тогда:

$$r / R = [1 - (a / R)^2]^{1/2} \rightarrow 1$$

так как  $R \to \infty$  при  $n \to \infty$ . То есть,  $\gamma$  есть асимптотическая оценка одновременно для r и R. Площади граней фуллерена равны:

$$S_m = m a^2 \operatorname{ctg} (\pi/m) / 4,$$

где m = 5 или 6. Поэтому площадь поверхности фуллерена C<sub>n</sub> равна:

$$S_{evi} = a^2 [15 \operatorname{ctg} (\pi/5) + 3 (n/2-10) \operatorname{ctg} (\pi/6) / 2].$$

Наконец, из соотношения  $S_{ful} = 4\pi \gamma^2$  следует, что:

$$\gamma = a \left\{ \left[ 15 \operatorname{ctg} \left( \frac{\pi}{5} \right) + 3 \left( \frac{n}{2-10} \right) \operatorname{ctg} \left( \frac{\pi}{6} \right) / 2 \right] / 4\pi \right\}^{1/2} \approx a \left( 0.103374 \text{ n} - 0.424548 \right)^{1/2} = a \varphi(n).$$

Из полученной формулы следует, что а есть масштабный параметр, тогда как  $\varphi(n)$  определяет  $\gamma$  как нелинейную функцию от n (табл. 1).

Сравним наши результаты с литературными данными. Для идеального усечённого икосаэдра известно, что R = 2.478 *a*, h<sub>5</sub> = 2.327 *a*, h<sub>6</sub> = 2.267 *a*, где *a*, R, h<sub>5</sub>, h<sub>6</sub> – ребро, радиус описанной сферы и апофемы (расстояния от центра сферы до 5- и 6-угольных граней), соответственно. Наша оценка  $\varphi(60) \approx 2.404$  хорошо соответствует этой модели. Для реального фуллерена C<sub>60</sub> в статье [Наутеt, 1986] даны параметры: *a* = 0.14 и R = 0.35 nm. В статье [Елецкий, Смирнов, 1995] для того же фуллерена сообщается, что длины частично двойных и двойных связей C=C равны 0.144 и 0.139 nm при R = 0.357 nm. Из нашей формулы следует, что R = 0.346 и 0.344 для *a* = 0.144 и 0.139, соответственно. Таким образом, наша оценка близка

n	j	n	j	n	j
60	2.403725	74	2.687960	88	2.944888
62	2.446352	76	2.726147	90	2.979784
64	2.488250	78	2.763806	92	3.014276
66	2.529454	80	2.800959	94	3.048378
68	2.569997	82	2.837626	96	3.082103
70	2.609910	84	2.873825	98	3.115462
72	2.649222	86	2.909573	100	3.148468

Таблица 1. Значения ф (n) для n от 60 до 100

к идеальной модели и экспериментальным данным даже для небольшого n = 60. Следует ожидать, что с ростом n она будет ещё более точной.

Метрические реализации. При фиксированных комбинаторном типе фуллерен допускает разные метрические реализации, особенно при низких точечных группах симметрии. Но даже эти формы представляют интерес, поскольку возможны в качестве стабильных допированных структур и наноразмерных кристаллических пустот. В качестве метрической реализации авторами использована модель Бартелла [Дашевский, 1974]. Компьютерным моделированием найдено, что объём полости фуллерена Cn растёт с n, совершая колебания около средней величины (рис. 1). Но самые стабильные квази-сферические формы – не самые вместительные для допирующих атомов. Таковыми являются линейно вытянутые (тубулены) и уплощённые фуллерены, кривизна поверхности которых обусловлена расположением двенадцати 5-угольных граней.

Заключение. Получена формула для оценки объёма фуллерена Сп как функции от n, показывающая хорошее совпадение для реального С60. Асимптотически для квази-сферических и потенциально стабильных фуллеренов оценка становится всё более точной. Геометрические реализации согласно модели



Рис. 1. Объёмы (V) полостей фуллеренов (C<sub>n</sub>) в зависимости от числа атомов (n) в модели Бартелла. По горизонтальной оси – порядковые номера фуллеренов в каталоге [Войтеховский, Степенщиков, 2003] Бартелла показали, что наиболее вместительные для допирующих атомов – не квази-сферические, а удлинённые (тубулены) и уплощённые фуллерены.

- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены С<sub>20</sub> С<sub>60</sub>: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & M, 2002. 55 с.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены С<sub>62</sub> С<sub>100</sub>: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2003. 50 с.
- Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977-1009.
- 5. Рипмеестер Дж.А., Ратклиф К.И. Вклад спектроскопии ЯМР в исследование клатратов // Журнал структ. химии. 1999. Т. 40. № 5. С. 809-821.
- Haymet A.D.J. Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C<sub>60</sub> // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 321-322.
- 7. Kroto H.W. The stability of the fullerenes C<sub>n</sub>, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70 // Nature. 1987. Vol. 329. P. 529-531.
- Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 1113-1127.
- Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. C<sub>20</sub> to C<sub>60</sub> fullerenes: combinatorial types and symmetries // Acta Cryst. 2001. A57. P. 736-738.
- Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the spectrum of fullerenes // Acta Cryst. 2002. A58. P. 295-298.

# ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ К-Fe-S-Cl В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ Fe-FeS,-KFeS,-KCl ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 400-600 °C

### Воронин М.В.<sup>1</sup>, Осадчий В.О.<sup>1,2</sup>, Баранов А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка, voronin@iem.ac.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Щелочные сульфиды, в связи с многочисленными находками в кимберлитах, карбонатитах и метеоритах, привлекают все большее внимание исследователей, в том числе, как индикаторы условий минералообразования и состава мантии [Clay et al., 2014; Abersteiner et al., 2019]. В настоящее время описано порядка полтора десятка сульфидов щелочных металлов, и около половины из этого числа минеральных видов принадлежит системе K–Fe–S–Cl, или она является краевой для них системой. Среди сульфидов калияжелеза описаны следующие минералы (www.mindat. org): расвумит (KFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), бартонит (K<sub>6</sub>Fe<sub>21</sub>S<sub>27</sub>), хлорбартонит (K<sub>6</sub>Fe<sub>24</sub>S2<sub>6</sub>(Cl,S)), мурунскит (K<sub>2</sub>(Cu<sub>0.75</sub>, Fe<sub>0.25</sub>)<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) и джерфишерит (K<sub>6</sub>Na<sub>1-x</sub>(Fe, Cu, Ni)<sub>Σ24+x</sub> S<sub>26</sub>Cl).

Paнee нами [Osadchii et al., 2018] проведены исследования фазовых отношений в системе K-Fe-S методом сухого синтеза в диапазоне 300-600 °С. В результате было определено, что при температуре выше 513±3 °C реализуется равновесие KFeS<sub>2</sub> – пирит  $(FeS_2)$  – пирротин (Fe<sub>1,x</sub>S). При понижении температуры эта ассоциация становится нестабильной, и в системе реализуются равновесия пирит-расвумит-КFeS, и пирит-пирротин-расвумит. Наличие в природе равновесных расвумита и пирита ограничивает верхнюю температуру образования минеральных ассоциаций. Была оконтурена область существования фазы  $K_{x}Fe_{2\text{-}y}S_{2}$   $(K_{0.74\text{--}1.0}Fe_{1.67\text{--}1.93}S_{2}$  или  $\sim KFe_{2}S_{2})-$  синтетического, не содержащего медь, аналога минерала мурунскита. При исследовании фазовых отношений в изученном температурном диапазоне бартонит не был обнаружен.

Непосредственно к системе K–Fe–S–Cl можно отнести джерфишерит и хлорбартонит. Фазовые и кристаллографические взаимоотношения между ними на данный момент не ясны, и в этой работе принята идентичность этих минералов. Небольшое количество хлора в бартоните [Czamanske et al., 1981; Пеков и др., 2003] и в некоторых образцах джерфишерита [Barkov et al., 1997; Barkov et al., 2015; Abersteiner et al., 2019] может свидетельствовать о том, что преобразование хлорбартонита и джерфишерита начинается с выноса из структуры хлора, которое может происходить как в процессе выветривания, так и при подготовке образцов для анализа. Экспериментальные данные по четверной системе в литературе отсутствуют.

Материалы и экспериментальные методы, использованные в данном исследовании, подробно описаны в [Osadchii et al., 2018]. В качестве исходных веществ использовались KFeS<sub>2</sub>, Fe, S, KCl. Эксперименты проводились в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температурах 400 и 600 °C. Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE BRUKER, излучение Co-K<sub>аl</sub>. Полученные рентгеннограммы анализировались в программе Match! Software.

В результате проведенных исследований было определено, что для составов, лежащих выше линии KFeS<sub>2</sub> – расвумит – троилит, в температурном диапазоне 400–600 °C однозначно определяются два варианта, смена которых происходит в соответствии с данными по системе K-Fe-S при температуре 513 °C:

пирит – пирротин – расвумит – сильвин	(1a);
пирит – KFeS <sub>2</sub> – расвумит – сильвин	(1b);
пирротин – расвумит – KFeS <sub>2</sub> – сильвин	(2a);
пирит – KFeS, – пирротин – сильвин	(2b).

При температуре ниже 513 °С реализуются парагенетические ассоциации (1а) и (1b), выше указанной температуры парагенезисы (2а) и (2b).

Предварительные данные по равновесиям ниже линии KFeS<sub>2</sub> – расвумит – троилит свидетельствуют, что при температуре 400 °C существуют следующие фазовые ассоциации: железо – троилит – KFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – джерфишерит; троилит – KFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – расвумит – джерфишерит; железо – троилит – сильвин – джерфишерит; железо – сильвин – КFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – джерфишерит; троилит – сильвин – джерфишерит; сильвин – КFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – джерфишерит; расвумит – сильвин – КFe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – КFeS<sub>2</sub>

В связи с тем, что при температуре несколько ниже 600 °С происходит плавление/разложение джерфишерита с образованием новой фазы неизвестного состава, фазовые отношения при этой температуре не поддаются интерпретации. Следует отметить, что в работе [Clarke, 1979] указывается на наличие при высоких температурах неизвестного сульфида, названного им калиевым моносульфидным твердым раствором.

Таким образом, ранее [Osadchii et al., 2018] высказанные предположения были подкорректированы с учетом вновь полученных данных. Обращает на себя внимание то, что полученная в данной работе температура устойчивости джерфишерита сильно отличается от данных работы [Clarke, 1979], в которой приводятся данные о плавлении/разложении железистого джерфишерита между 649 и 851 °С. В работе [Minin et al., 2016] сообщается, что не удалось получить джерфишерит при температурах 800 °С и выше и давлении 3 ГПа. Несмотря на некоторые различия в полученных данных, можно утверждать, что РТ-диапазон устойчивости джерфишерита в условиях мантии весьма незначителен, и верхняя температурная граница существования минерала в зависимости от давления и от соотношения железа, никели и меди лежит в пределах 600-700 °C.

- 1. Пеков И.В., Щербачев Д.К., Кононкова Н.Н. Бартонит из Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО, 2003, № 3. С. 97-101.
- Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Golovin A.V., Sharygin I.S., Giuliani A., Rodemann T., Spetsius Z.V., Kamenetsky M. Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: implications for kimberlite melt evolution // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2019, V. 174(1), 8.

- Barkov A.Y., Laajoki K.V.O., Gehor S.A., Yakovlev Y.N., Taikina-Aho O. Chlorine-poor analogues of djerfisherite-thalfenisite from Noril'sk, Siberia, and Salmagorsky, Kola Peninsula, Russia // The Canadian Mineralogist, 1997, V. 35(6), P. 1421-1430.
- Barkov A.Y., Martin R.F., Cabri L.J. Rare sulfides enriched in K, Tl and Pb from the Noril'sk and Salmagorsky complexes, Russia: new data and implications // Mineralogical Magazine, 2015, V. 79(3), P. 799-808.
- Clarke D.B. Synthesis of nickeloan djerfisherites and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith Mine. The Mantle Sample: Inclusion in Kimberlites and Other Volcanics, American, Geophysical Union, Washington, 1979, V. 16, P. 300-308.
- Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G., Busemann H. Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metasomatized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites // American Mineralogist, 2014, V. 99(8-9), P. 1683-1693.
- Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R. Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral // American Mineralogist, 1981, V. 66(3-4), P. 369-375.
- Minin D., Sharygin I., Litasov K., Sharygin V., Shatskiy A., Ohtani E. High-pressure behavior of djerfisherite: Implication for its origin in diamonds and mantle xenoliths. In AGU Fall Meeting Abstracts, 2016.
- Osadchii V.O., Voronin M.V., Baranov A.V. Phase equilibria in the KFeS<sub>2</sub>–Fe–S system at 300–600 °C and bartonite stability // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2018, V. 173(5), 44.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЦИРКОНА

### Вотяков С.Л., Щапова Ю.В.

#### Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, votyakov@jgg.uran.ru

Циркон - ярко люминесцирующий минерал; люминесценция широко используется для изучения его примесных и собственных дефектов в различных приложениях: в гео- и петрохронологии в связи с решением проблемы замкнутости U-Pb-системы минерала, при прогнозировании сохранности цирконовых керамик для утилизации радиоактивных элементов и др. [Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Kirsh, Townsend, 1987; Hanchar, Rudnic, 1995; Gotze et al., 1999; Remond et al., 2000; Kempe et al., 2000; Poller et al., 2001; Gaft, 2002; Laruhin et al., 2002; Correcher et al., 2007].

Для обоснования моделей центров люминесценции (ЦЛ) в цирконе, требующих исследования как внутри-, так и межзонных электронных процессов, в работе изучена люминесценция при 10 и 300 К структурно-совершенного циркона (на примере образцов I-II из кимберлитов Якутии) при его селективном возбуждении синхротронным излучением с энергией от видимого до мягкого рентгеновского диапазона (синхротрон DORIS, HASYLAB, Германия, рис. 1-2). Проанализированы спектры свечения в диапазоне 2.5-6 эВ и спектры возбуждения основных ЦЛ; рассмотрена их физическая природа; проведено сопоставление свойств минерала, содержащего ростовые (радиационные) дефекты структуры, и термически рекристаллизованного. Рассмотрены особенности зонного строения циркона; выполнена оценка ширины запрещенной зоны ( $E_g$ =7.1 эВ). Селективное возбуждение с энергией  $E_{воз6} < E_g$ ,  $E_{воз6} ~ E_g$  и  $E_{воз6} >> E_g$ использовано для выделения ЦЛ, связанных как с дефектами примесной («собственной» - ростовой и радиационной) природы, так и собственно с матрицей минерала, возможно, с участием экситонов.



Рис. 1. Спектры люминесценции при возбуждении синхротронным излучением с энергией E<sub>возб</sub>=6.89 (а-б, г-д), 4.42 (ж), 6.2 (з), 5.64 эВ (и) и рентгеном (в, е) и их разложение на компоненты гауссовой формы в цирконах I (а-в, ж-з) и II (г-е, и). Т=300 (а, г), 10 (б, д, ж-и), 95 и 273 К (в, е)



Рис. 2. Спектры возбуждения синхротронной люминесценции (сплошные линии) в полосах ЦЛ С (а, д – E<sub>набл</sub>=1.97 эВ), В (в - Е<sub>набл</sub>=3.81 эВ; ж - Е<sub>набл</sub>=3.31 эВ), А<sub>1</sub> (г, з - Е<sub>набл</sub>=4.68 эВ) и спектр отражения (пунктир) цирконов I (а-г) и II (д-з). Т=10 К



Рис. 3. Спектры ФЛ циркона GZ3 при T=6.5-300 K (a) (1-11 - 300, 260, 220, 180, 140, 100, 80, 60, 40, 20 и 6.5 K, соответственно; пунктир - провалы в спектрах; звездочки - наложенные линии 517-526 нм лазера накачки 787 нм и лазера возбуждения ФЛ); фрагменты спектров ФЛ циркона МТ, GZ1 и GZ3 в области провала 649.2 нм, нормированные на интенсивность ЦЛ С (б); зависимость интегральной интенсивности (площади) провала 649.2 нм в цирконе МТ, GZ1 и GZ3 от содержания U



Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности полос B<sub>1</sub> (а) и C (б) в цирконе MT, GZ1 и их апроксимация законом Мотта. E<sub>m</sub>, ΔE - значения максимума и ширины полос B<sub>1</sub> и C при T=6.5-30 и 100 K, соотвественно;  $\omega$  -значения энергии активации тушения полос

Табл. Содержание U и Th в цирконе, рассчетные значения накопленной радиационной дозы и эффективной дозы ( $D_a$ ,  $D_a^{3\phi}$ ), ширина (FWHM) рамановской линии  $v_3(SiO_4)$  и средний размер кристаллита (d)

N⁰	Образец	U, ppm	Th, ppm	$D_{\alpha}^{}, 10^{18} \alpha/r$	$D_{\alpha}^{3\phi**}, 10^{18} \alpha/\Gamma$	FWHM, cm <sup>-1</sup>	d ***, нм
1	MT <sub>отож</sub>	6-36*	н/о	-	-		-
2	MT <sub>ucx</sub>	6-36*	н/о	0.02-0.13	-	2.5±0.02	>50
3	GZ1	212	143	0.62	0.345	4.97±0.13	20-32
4	GZ2	589	329	1.59	0.875	7.13±0.74	12-18
5	GZ3	662	353	1.84	1.009	11.9±1.3	5-9
6	GZ4	924	1017	3.09	1.701	17.6±1.3	3-6
7	GZ5	2048	986	5.58	3.07	29.6±3.1	<3
8	GZ6	3586	829	9.22	5.073	Не опр.	Не опр.

Примечание. \* по данным ТИМС [Black, Gulson,1978], остальные – по данным микрозонда; \*\* с эмпирической поправкой на частичное термическое восстановление структуры, следуя [Nasdala et al., 2004]; \*\*\* оценка значения d по ширине линии  $v_3$ (SiO<sub>4</sub>), следуя [Vaczi, Nasdala, 2016].

На примере серии структурно-несовершенных цирконов (образец МТ из карбонатитов Австралии, GZ1-GZ6 из россыпей Шри-Ланка) с дозой автооблучения от 0.02 до 5.07·10<sup>18</sup> α-расп/г (табл.) выполнено исследование их фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К при возбуждении ксеноновой лампой и лазерными линиями 473, 488, 514, 633 нм, а также при 6.5-320 К при возбуждении лазерными линиями 263, 527, 1053 нм. Установлено, что контуры спектра широкополосной ФЛ цирконов имеют ряд провалов (рис. 3), обусловленных реабсорбцией ФЛ центрами поглощения - ионами примесного U<sup>4+</sup>; изучено влияние на реабсорбцию вариаций концентрации U, температуры наблюдения и степени радиационной деструкции минерала; интерпретировано кристаллохимическое состояние примесного U в структуре. Выполнен анализ физических механизмов излучательных и колебательных процессов в структурно-несовершенных цирконах; предложены модели процессов (рис. 4). На примере ряда зерен акцессорного циркона продемонстрированы возможности комплексного подхода, включающего анализ спектров ФЛ и рамановского рассеяния с пространственным разрешением до 1 мкм, карт распределения положения и ширины люминесцентных и рамановских линий к исследованию локальных особенностей структуры зерен циркона.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

- Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А., Крохалев В.Ю., Коржинская В.С. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер. 1986. Т. 22. С. 281-286.
- Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.

- Correcher V., Garcia-Guinea J., Robredo L.M., Sanchez-Mucoz L. Spectra luminescence characterization of metamictization in a Brazilian zircon megacryst // Radiation Measurements. 2007. doi:10.1016/j.radmeas. 2007.10.041
- Gaft M., Shinno, Panczer G., Reisfeld R. Laserinduced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon // Mineralogy and Petrology. 2002. V.76. V. 235-246.
- Gotze J., Kempe U., Habermann D., Nasdala L., Neuser R.D., Richter D.K. Hight-resolution cathodoluminiscence combined with SHRIMP ion probe measurments of detrial zircons // Mineral Mag. 1999. V. 63. P. 179-187.
- Hanchar J.M., Rudnic R.L. Revealing hidden structures: the application of cathodoluminescence and backscattered electron imaging to datting zircons from lower crustal xenoliths // Lithos. 1995. V. 36. P. 289-303.
- Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonians Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415-455.

- Kirsh Y., Townsend P.D. Electron and hole centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. P. 967-980.
- Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R., Turkin A.A., Vanshtein D.I., den Hartog H.W. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3813-3831.
- Poller U., Huth J., Hoppe P., Williams I.S. REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study // Am. J. Sci. 2001. V. 301. P. 858-876.
- Remond G., Phillips M.R., Roques-Carmes C. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 59-126.

# МАГНИТНЫЕ МИКРОСФЕРЫ В ИМПАКТИТАХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

# Глухов М.С.<sup>1</sup>, Сунгатуллин Р.Х.<sup>1</sup>, Цельмович В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, г. Казань, gluhov.mixail2015@yandex.ru <sup>2</sup>Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, Ярославская область, пос. Борок

Начало исследований космической пыли (КП) связано с концом 19 века, когда исследователи обнаружили частицы КП (в частности, магнитные микросферы) на поверхности ледовых покровов Арктики [Nordenskjold, 1874] и в глубоководных океанических глинах [Murray, 1876]. В настоящее время находки космического вещества стали многочисленными в разных депонирующих средах: аллювий современных рек, древние осадочные породы, импактиты, снежные покровы Антарктиды и др. [Виленский, 1872; Львов, 1967; Осовецкий, Меньшикова, 2006; Карпов, Мохов, 2010; Сунгатуллин и др., 2015; Макаров и др., 2017; Цельмович и др., 2019; Kadyrov et al., 2019]. Происхождение данных объектов вызывает споры в научном сообществе, и среди основных гипотез рассматриваются природные (земные), космические и техногенные процессы [Nordenskjold, 1874; Murray, 1876; Виленский, 1872; Львов, 1967; Осовецкий, Меньшикова, 2006; Карпов, Мохов, 2010; Сунгатуллин и др., 2015; Макаров и др., 2017; Цельмович и др., 2019; Kadyrov et al., 2019].

Одним из местонахождений КП является торф, который получает минеральные частицы преимущественно из атмосферы, и поэтому может служить хорошим накопителем космического вещества [Львов, 1967; Цельмович и др., 2019]. Настоящее сообщение посвящено исследованию и сравнению магнитных микросфер из современного торфа, пермских эвапоритов и импактитов.

Объектами исследования явились магнитные микросферы: 1) из торфа Обуховского болота в Ярославской области (глубина отбора пробы 0.5 м, 30 микросфер); 2) из импактитов (зювитов) кратера Попигай (1 микросфера) и Рис, Германия (10 микросфер); 3) пермских эвапоритов Камско-Устинского месторождения гипса (25 микросфер) и Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей (27 микросфер). Объекты для исследований любезно предоставлены коллегами из ГЕОХИ РАН (А.В. Корочанцев, импактиты), КФУ (Р.И. Кадыров, гипс Камско-Устинского месторождения) и ЦНИИгеолнеруд (А.К. Вишняков, соли Верхнекамского месторождения).

Образцы импактитов Попигай (размер образца 17×13×13 мм), Рис (12×9×7 мм) и гипса Камско-Устинского месторождения (6×3×3 см) перед дроблением

исследовались на рентгеновском микротомографе Phoenix V|tome|X S 240 с нанофокусной рентгеновской трубкой с максимальным ускоряющим напряжением 180 kV и мощностью 15 W (КФУ, оператор Е.О. Стаценко) для обнаружения в породах объектов с повышенной плотностью (железооксидных микросфер). Соли Верхнекамского месторождения предоставлены в виде порошковых проб. Магнитные микросферы отбирались с помощью неодимового магнита. Исследования поверхности микросфер проводились с применением электронного микроскопа Tescan Vega II с микрозондовым анализатором (ГО «Борок» ИФЗ РАН, В.А. Цельмович), электронного микроскопа Phillips XL-30, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (КФУ, оператор Б.М. Галиуллин) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 8.9-15 мм, глубине зондирования 1.0-1.5 мкм и пределе измерения 10-2 %.

С помощью микротомографа в импактитах (рис. 1) и в гипсе Камско-Устинского месторождения [Kadyrov et al., 2019] обнаружены вкрапления рентгеноплотных минералов (железоксидных магнитных микросфер). Подобные факты являются прямым свидетельством «природности» магнитных микрочастиц и позволяют не рассматривать их техногенное происхождение.



Рис. 1. Томографический снимок импактита из кратера Рис: синий цвет – вкрапления рентгеноплотных минералов



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки микросфер: а – торф Обуховского болота; б, в – эвапориты (б – Камско-Устинское месторождение гипса, в – Верхнекамское месторождение калиево-магниевых солей); г, д – импактные кратеры (г – Рис, д – Попигай)



Сканирующей микроскопией выявлено (рис. 2), что все микросферы имеют идеальную сферичную форму, размеры микросфер из торфа и эвапоритов составляют 5–150 мкм, микросферы из импактитов более крупные – 50–300 мкм. Поверхность микросфер, чаще всего, имеет дендритовую или мозговидную текстуры, реже поверхность представлена многоугольниками (пентагоны, гексагоны) или она гладкая. Предварительно намечается зависимость текстурного рисунка поверхности микросфер от содержания железа: чем больше железа, тем более гладкая поверхность микросферы.

Микрозондовые исследования показали, что главные элементы микросфер — это железо и кислород, их количественное содержание в микросферах варьирует относительно друг друга и отвечает магнетиту, вюститу и самородному железу (рис. 3). Подобный состав характерен для микросфер, которые образуются при абляции метеоритов, импактных событиях и выпадающей КП [Nordenskjold, 1874; Murray, 1876; Львов, 1967; Сунгатуллин и др., 2015; Цельмович и др., 2019]. Обращает внимание, что микросферы из солей относятся к вюститу и самородному железу, что может говорить о специфике эвапоритового бассейна и условиях сохранения эвапоритовых толщ в восстановительной обстановке. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. С помощью рентгеновской микротомографии подтверждено природное происхождение микросфер.

 По составу поверхности микросфер их можно отнести к объектам космического происхождения.

 Намечаются текстурные и химические критерии для разделения магнитных микросфер по способам их образования.

В ближайшем будущем предусмотрены исследования внутреннего строения и состава микросфер из торфа и эвапоритов с помощью рентгеновской томографии и в полированных шлифах.

- Виленский В.Д. Сферические микрочастицы в ледниковом покрове Антарктиды // Метеоритика. М.: «Наука», 1972. Вып. 31. С. 57–61.
- Карпов Г.А., Мохов А.В. Микрочастицы самородных металлов, сульфидов и оксидов в андезитовых пеплах Карымского вулкана // Вулканология и сейсмология, 2010. № 3. С. 19–35.
- Львов Ю.А. О нахождении космического вещества в торфе // Проблема Тунгусского метеорита. Томск: изд. Томск. ун-та, 1967. С. 140–144.
- Макаров А.Б., Осовецкий Б.М., Антонова И.А. Магнитные сферулы из почв вблизи шлакового отвала Нижнетагильского металлургического комбината // Известия УГГУ. 2017. Вып. 4 (48). С. 42–45.

- Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природнотехногенные осадки. Пермь: Пермский государственный университет, 2006. 209 с.
- Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Глухов М.С., Осин Ю.Н., Воробьев В.В. Возможности использования космических микросфер при корреляции нефтегазоносных отложений // Нефтяное хозяйство. 2015. № 2. С. 16-19.
- Цельмович В.А., Куражковский А.Ю., Казанский А.Ю., Щетников., А.А., Бляхарчук Т.А., Филиппов Д.А. Исследования динамики поступления космической пыли на земную поверхность по торфяным отложениям // Физика Земли. 2019. № 3 (в печати).
- Kadyrov R., Glukhov M., Statsenko E., Galiullin B. Enigma of Ferruginous Inclusions in Evaporites. // Proceedings of the 1<sup>st</sup> Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences (CAJG), Tunisia (2018). Petrogenesis and Exploration of the Earth's Interior. Advances In Science, Technology & Innovation, 2019. P. 97–99.
- Murray I. On the distribution of volcanic debris over the floor of ocean // Proceedings of the Royal Society. Edinburgh, 1876. Vol. 9. P. 247–261.
- Nordenskjold A.E. On the cosmic dust which falls on the surface of the Earth with the atmospheric precipitation // Philosophical magazine, 1874. Vol. 48. P. 546.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЫКНОВЕННОГО ХОНДРИТА GANDOM BERYAN 008 МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гонцова С.С.<sup>1</sup>, Петрова Е.В.<sup>2</sup>, Чукин А.В.<sup>2</sup>, Максимова А.А.<sup>2</sup>, Максимова Е.М.<sup>1</sup>, Яковлев Г.А.<sup>2</sup>, Оштрах М.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Физико-технический институт, г. Симферополь, sgoncova@gmail.com

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Физико-технологический институт, г. Екатеринбург

Метеорит Gandom Beryan 008 был найден Метеоритной экспедицией Уральского федерального университета 5 января 2017 г. в северной части пустыни Лут, Иран. Метеорит был классифицирован как обыкновенный хондрит группы H5 со степенью ударного метаморфизма S2 и степенью земного выветривания W3–4 (*Meteoritical Bulletin*, **106**, 2018). В настоящей работе представлены результаты исследования обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008 методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (EDS), рентгеновской дифрактометрии (XRD) и мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

Аншлиф фрагмента метеорита Gandom Beryan 008 был подготовлен для исследований на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе  $\Sigma$ IGMA VP (Carl Zeiss) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии X-max 80 (Oxford Instruments). Затем с поверхности аншлифа Gandom Beryan 008 был приготовлен порошок для измерений рентгеновской дифрактограммы на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), работающем при 40 кВ и 30 мА на CuK<sub>а</sub>-излучении с использованием монохроматора, и мессбауэровского спектра на спектрометре SM-2201 с высоким скоростным разрешением (измерения проводились при комнатной температуре).

Исследование аншлифа фрагмента метеорита методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с EDS показало, что метеорит состоит из таких железосодержащих минералов, как оливин (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ортопироксен (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, клинопироксен (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>, зерна сплава Fe-Ni-Co, содержащие α-Fe(Ni, Co) и γ-Fe(Ni, Co) фазы, троилит FeS, хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с небольшим количеством (~4 ат.%) Al в качестве третьего по содержанию металла, что предполагает присутствие герцинита FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и продукты окисления железосодержащих фаз в результате земного выветривания (рис. 1). Из минералов, не содержащих железо, найдены хлорапатит Ca<sub>5</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Cl и плагиоклаз (Na, Ca)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Результаты анализа рентгеновской дифрактограммы вещества метеорита Gandom Beryan 008 (рис. 2) показали присутствие следующих фаз: оливин (37.2 вес.%), ортопироксен (32.1 вес.%), анортит (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (7.6 вес.%), низкокальциевый клинопироксен (6.9 вес.%), хромит (4.6 вес.%), троилит (3.6 вес.%), герцинит (0.5 вес.%), ү-Fe(Ni, Co) фаза (0.3 вес.%), α-Fe(Ni, Co) фаза (0.1 вес.%), а также оксигидроксиды и оксиды железа, такие как гетит (α-FeOOH) (5.9 вес.%) и гематит (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (1.2 вес.%).

С помощью полнопрофильного анализа XRD вещества метеорита Gandom Beryan 008 по методу Ритвельда были оценены параметры элементарных ячеек кристаллов силикатных минералов, представленные в таблице 1.

Мессбауэровский спектр обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008 представляет собой суперпозицию большого числа компонент (рис. 3) и похож на мессбауэровские спектры других обыкновенных хондритов с большой степенью выветривания (см. [Maksimova and Oshtrakh, 2019]). В результате аппроксимации мессбауэровского спектра и анализа параметров сверхтонкой структуры выявлены следующие компоненты: два магнитных секстета, связанных с троилитом и остаточной α-Fe(Ni, Co)

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов силикатов в веществе метеорита Gandom Beryan 008

ICTUATO E E AU TUADTO	Параметры элементарной ячейки							
кристалл силиката	a, Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β,°				
Оливин	10.2480(9)	6.0032(7)	4.7665(5)	_				
Ортопироксен	18.263(6)	8.853(5)	5.203(4)	_				
Низкокальциевый клинопироксен	9.63(5)	8.88(4)	5.19(4)	108.5				



Рис. 1. Микрофотография обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008, полученная на сканирующем электронном микроскопе. Указанные фазы определены методом энергодисперсионной спектроскопии



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма вещества обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008



Рис. 3. Мессбауэровский спектр вещества обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации спектра. Дифференциальный спектр приведен снизу. T=295 К

фазой, по две пары квадрупольных дублетов, соотнесенных с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 в оливине и ортопироксене, парамагнитный синглет, связанный с хромитом, небольшой квадрупольный дублет с параметрами сверхтонкой структуры, соответствующими соединению Fe<sup>2+</sup>, вероятнее всего, герциниту, а также компоненты, отнесенные к оксидам и оксигидроксидам железа. С продуктами земного выветривания метеорита были связаны два магнитных секстета, которые можно соотнести с ядрами <sup>57</sup>Fe в октаэдрических (А) и тетраэдрических (В) позициях в магнетите (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), магнитный секстет, вероятнее всего соответствующий гематиту, два магнитных секстета, параметры сверхтонкой структуры которых еще не удалось связать с известными соединениями Fe<sup>3+</sup>, а также два парамагнитных квадрупольных дублета, сверхтонкие параметры которых могут соответствовать частицам наноразмерного гетита, акагениту (β-FeOOH) или ферригидриту (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × 9Н,О). Общая относительная площадь компонент, соответствующих соединениям Fe<sup>3+</sup>, составила ~ 48%.

В мессбауэровском спектре вещества Gandom Beryan 008 были выявлены по две пары дублетов, связанных с позициями М1 и М2 в оливине и ортопироксене. Однако компоненты, соответствующие клинопироксену, в спектре выявить не удалось ввиду их малого содержания и сильного перекрытия линий этих компонент с внутренними линиями магнитных секстетов. Поэтому мы можем сравнить отношения заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2, используя два независимых метода – XRD и мессбауэровскую спектроскопию по аналогии с тем, как это было выполнено в работах [Maksimova et al., 2017; Maksimova et al., 2018], только в оливине и ортопироксене. В результате проведенного полнопрофильного анализа рентгенограммы по методу Ритвельда были получены оценки заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в силикатах и их соотношения ( $X_{Fe}^{M1}/X_{Fe}^{M2}$ ) для кристаллов оливина и ортопироксена. По данным мессбауэровской

Таблица 2. Оценки соотношения заселенностей позиций М1 и М2 ионами Fe<sup>2+</sup> в кристаллах силикатных минералов обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008, полученные по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии

	Метод оценки						
Кристаллы силикатных фаз	Рентгеновская дифракция Х <sub>Fe</sub> <sup>M1</sup> /Х <sub>Fe</sub> <sup>M2</sup>	Мессбауэровская спектроскопия А <sup>M1</sup> /А <sup>M2</sup>					
Оливин	1.43	1.12					
Ортопироксен	0.14	0.21					

спектроскопии соотношение заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 можно грубо оценить по отношению относительных площадей A<sup>M1</sup>/A<sup>M2</sup> соответствующих компонент спектра (в предположении равенства вероятности эффекта Мессбауэра для всех фаз). Полученные результаты представлены в таблице 2. Сравнение соотношений заселенностей позиций M1 и M2 ионами Fe<sup>2+</sup> как в оливине, так и в ортопироксене, полученных с помощью рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, показало хорошее согласие результатов, оцененных двумя независимыми методами.

Авторы выражают благодарность проф. Гроховскому В.И. за предоставленный для исследований образец метеорита Gandom Beryan 008, а также Пастуховичу А.Ю. за помощь в подготовке образца. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 3.1959.2017/4.6) и Акта 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006.

- Maksimova A.A, Chukin A.V., Semionkin V.A., Oshtrakh M.I. The Fe<sup>2+</sup> occupancies in the silicates M1 and M2 sites in Chelyabinsk LL5 meteorite determined using XRD and Mössbauer spectroscopy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. V. 81. P. 845–849.
- Maksimova A.A., Oshtrakh M.I. Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? // Journal of Molecular Structure. 2019. V. 1186. P. 104–117.
- Maksimova A.A., Oshtrakh M.I., Chukin A.V., Felner I., Yakovlev G.A., Semionkin V.A. Characterization of Northwest Africa 6286 and 7857 ordinary chondrites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy // Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 192. P. 275–284.

# ФАЗОВО-ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБЫКНОВЕННОГО ХОНДРИТА MARSA ALLAM 009

### Гонцова С.С., Максимова Е.М., Наухацкий И.А.

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Физико-технический институт, г. Симферополь, sgoncova@gmail.com

Метеорит Marsa Allam 009 (МА 009) был найден 11 января 2015 г. в регионе Аль-Бахр-эль-Ахмар, Египет. Этот метеорит был классифицирован как обыкновенный хондрит H6, S3, W3 [Bouvier, 2017].

В настоящей работе исследован элементный и фазовый состав фрагмента обыкновенного хондрита Marsa Allam 009 (рис. 1) методами рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов. Предварительно, часть образца (порошка) была разделена на магнитную (металлическую) и основную (силикатную) составляющие.

Исследование элементного состава метеорита проводилось на высокомощном настольном волнодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре последовательного действия Supermini200 (Rigaku, Япония). Результаты исследования аншлифа и выделенных металлических включений представлены в таблице 1.

По данным рентгенофазового анализа, проведенного с использованием современного рентгеновского дифрактометра методом порошков, установлено, что доминирующими фазами общего состава метеорита являются: оливин (Fe,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, хлорапатит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, авгит (Ca,Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, диопсид CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, клиноэнстатит MgSiO<sub>3</sub>, с включениями камасита  $\alpha$ -Fe(Ni,Co), тэнита  $\gamma$ - Fe(Ni,Co), троилита FeS и хромита FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Определенный в результате проведенных исследований минеральный состав Marsa Allam 009 соответствует составу метеоритов класса обыкновенных хондритов. Для точного заключения о фазе, содержащей Na, обнаруженный в химическом составе выделенных железосодержащих включений, планируется проведение рентгеноспектрального микроанализа.

Авторы выражают благодарность Крячко Т.В. за предоставленный для исследований образец метеорита Marsa Allam 009.

Химический элемент	Аншлиф	Выделенные металлические включения
Fe	59.10	81.922
Si	13.933	-
Al	11.733	-
Mg	4.580	-
Ni	3.896	12.951
Ca	2.136	-
S	1.730	2.755
Cl	0.669	-
Cr	0.632	-
Mn	0.581	-
K	0.266	-
Р	0.214	-
Na	0.145	2.37
Со	0.17	-
Ti	0.114	-

Таблица 1. Элементный состав исследуемого образца (мас. %)



Рис. 1. Исследуемый образец

### ЛИТЕРАТУРА

 Bouvier A., Gattacceca J., Grossman J., Metzler K. The Meteoritical Bulletin, No. 105 // Meteoritics & Planetary Science. 2017. V.52. Is.11. Pp. 2411-2411.

# О ЛОКАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗЕРНАХ РЯДА ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ

Даниленко И.А.<sup>1,2</sup>, Замятин Д.А.<sup>1,2</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>, Чащухин И.С.<sup>1</sup>

# <sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им А.Н.Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, ira.dnl2014@gmail.com <sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Соотношение окисной и закисной валентных форм переменно-валентных элементов в минералах важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции. Для определения этого соотношения используются как традиционные химические (объемные), так и физические методы анализа - «интегральные» (для Fe - мёссбауэровская спектроскопия и др.) и локальные (XANESспектроскопия и др.). Сопоставление результатов, получаемых в рамках данных методов, сталкивается со значительными сложностями вследствие широко распространенной неоднородности состава зерен и вариаций степени окисления элементов по объему. Электронно-зондовый микроанализ является основным методом определения состава минералов с микронной локальностью; при этом значение степени окисления железа в пробах (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>обш</sub>) оценивается на основе предположения о стехиометричности химического состава минералов, что достаточно спорно для ряда минералов, в частности, хромшпинели [Чащухин и др., 2007]. В работах [Hofer et al., 2007; Fialin et al., 2001] показано, что значение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> в благородной шпинели, гранате, пироксене, амфиболе ряде других минералов может быть оценено по отношению интенсивностей рентгеновских эмиссионных (РЭ) линий  $\operatorname{Fe} L_a/L_b$ , зарегистрированных с

использованием современных электронно-зондовых микроанализаторов. В настоящей работе сообщается о развитии и апробации локальной методики оценки на микроанализаторе Cameca SX100 степени окисления Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> в ряде оксидных минералов, в том числе хромшпинели.

Образцы и методики исследования. Исследованы хромшпинели из уральских ультрамафитовых массивов – Южный Крака (пробы 481, 552, 610, 7646), Войкаро-Сыньинского (6077), Алапаевского (7712, 7802), Кемпирсайского (6913) и Нижнетагильского (682) [Чащухин и др., 2007]; значение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>обш</sub> по данным мёссбауэровской спектроскопии варьирует в них от 8 до 42.3 % [Чащухин и др., 2007]. В качестве лабораторных образцов сравнения использованы минералы вюстит, гематит, ильменит, магнетит, ильменит, хромит, треворит. Состав минералов определен на микроанализаторе Cameca SX100; BSEизображения и спектры FeL<sub>ав</sub> в интервале энергий 685-737 эВ получены для зерен минералов с использованием волновых спектрометров (кристалл-анализаторы ТАР, 15 кВ, 100 нА, диаметр пучка 20 мкм, время экспозиции - 140-420 мин). Для решения задачи количественной оценки значений Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>обш</sub> в минералах по РЭ-спектрам FeL<sub>а.в</sub> использован как стандартный подход, основанный на разложении



Рис. 1. Особенности химического состава хромшпинелей из ультрамафитов Урала (а, б) и соотношение в них величины Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> по мессбауэровским данным и по данным расчета в приближении стехиометричности состава (в). 1 – проба 610; 2 – 552; 3 – 6913; 4 – 481; 5 –6077; 6 – 7712; 7 – 7646; 8 – 7746; 9 – 7802; 10 – 682. Залитые овалы – состав хромшпинелей из ультрамафитов Урала по данным [Чащухин и др., 2007]; не залитые овалы – вариации состава зёрен изученных хромшпинелей по данным настоящей работы



Рис. 2. РЭ-спектры Fe $L_{\alpha,\beta}$  в вюстите (1), магнетите (2), гематите (3), треворите (4), хромите 7962 (5) и ильмените (6)

в программе PeakFit суперпозиционных линий в спектрах на составляющие с последующей оценкой отношения интенсивностей составляющих, так и метод центральных моментов [Kollias et al., 2011], в рамках которого оценка вариаций формы линий FeL<sub>*a*,*β*</sub> проведена по значениям их начального момента  $v_0$ , дисперсии  $\sigma = \mu_2^{1/2}$ , коэффициентов асимметрии полос

 $\gamma_1 = \mu_3 / \sigma^3$  и эксцесса  $\gamma_2 = \mu_4 / \sigma^4 - 3$  ( $v_0$  и  $\mu_n$  – начальный и центральные моменты полос).

**Результаты.** Состав хромшпинелей соответствует твердым растворам в ряду  $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ -FeAl\_2O\_4-FeCr\_2O\_4-MgFe\_2O\_4 с широкими вариациями миналов - Fe#=Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Mg)=0.29÷0.89; Cr#=Cr/(Al+Cr+V+Fe<sup>3+</sup>+Ti) =0.35÷0.83 ф.ед. (рис.1а-б). Достаточно значимо различается у образцов и значение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> (табл.), рассчитанное в приближении стехиометричности состава катионным методом [Finger et al., 1972], причем со степенью окисления Fe по данным мессбауэровской спектроскопии корреляция прослеживается только на качественном уровне (рис.1в). Вариации состава наблюдаются по Fe, Al, Mg, Cr как для центральной части, так и для периферии зерен.

Выполнен анализ составляющих линий РЭспектра FeL<sub>а в</sub>; установлено, что для минералов ряда вюстит-магнетит-гематит отношение интенсивностей  $\operatorname{Fe} L_{\beta}/L_{a}$  (рис.3а), оцененное из модельного спектра, полученного при разложении экспериментальных данных, удовлетворительно коррелирует со значением  $Fe^{3+}/Fe_{obm}$ . В образцах хромшпинели линии  $FeL_{a,\beta}$ имеют явно неэлементарный характер, причем их форма достаточно значимо варьирует по пробам (рис.2); корреляции отношения интенсивностей  $\operatorname{Fe} L_{\beta}/L_{a}$  со значением Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> не фиксируется; представляется, следуя [Hofer et al., 2007, Fialin et al., 2001], что наблюдаемые отклонения определяются контрастом массового коэффициента самопоглощения (μ/ρ) с двух сторон от края поглощения линии FeL<sub>3</sub> (706.8 эВ), расположенной вблизи линии FeL<sub>a</sub>, а также FeL<sub>2</sub> (719.9 эВ) – вблизи Fe $L_{\beta}$ . Отмечено, что форма РЭлинии FeL<sub>а в</sub> в хромшпинели и ильмените достаточно значимо отличается от таковой в других изученных оксидных минералах (рис.2); можно предположить, что в этих минералах с высоким средним атомным



Рис. 3. Соотношение FeLβ/Lα (a) и коэффициента асимметрии γ1 линии FeLα (б) с величиной Fe3+/Feoбщ по данным мессбауэровской спектроскопии в хромшпинели (1), оксидах железа (2), ильмените (3), треворите (4) и в ряде железосодержащих минералов (5) по данным работы [Albee et al., 1970]

		Проба											
Оксид	61	610		552		481		7712		7646		7802	
	C*	$\Delta^{**}$	С	Δ	C	Δ	C	Δ	С	Δ	С	Δ	
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.1	0.05	0.14	0.04	0.30	0.05	0.08	0.05	0.27	0.04	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.79	1.00	52.24	1.09	45.20	1.27	41.86	0.74	55.69	1.21	44.40	0.66	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.01	0.22	0.02	0.18	0.02	0.19	0.01	0.18	0.03	0.17	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.01	0.92	14.92	0.73	19.46	0.90	24.88	0.54	4.44	0.46	23.38	0.20	
FeO	14.13	0.44	21.06	0.84	22.23	0.61	16.09	0.29	30.56	1.46	14.82	0.35	
MnO	0.07	0.03	0.16	0.02	0.16	0.03	0.07	0.03	0.25	0.03	0.06	0.03	
MgO	16.12	0.29	10.30	0.36	11.08	0.41	15.65	0.37	6.56	0.50	15.84	0.35	
CaO	н. о.***	-	н. о.	-	н. о	-	н. о.	-	н. о	-	н.о.	-	
NiO	0.12	0.02	н. о	-	0.08	0.03	0.15	0.02	0.07	0.02	0.12	0.03	
ZnO	н. о	-	0.16	0.02	0.19	0.04	н. о.	-	0.21	0.06	н. о	-	
K <sub>2</sub> O	н. о	-	н. о	-	н. о	-	н. о	-	н. о	-	н. о	0.03	
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>общ</sub> (стех.)	0.07	0.02	0.11	0.03	0.17	0.05	0.23	0.03	0.24	0.06	0.20	0.05	
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>общ</sub> (мессб.)	0.0	08	0.1	39	0.1	81	0.2	236	0.2	262	0.2	236	
$v_{\theta}$ , кэВ (FeLa)	0.70	046	0.70	048	0.7	048	0.7	047	0.7	049	0.7	045	
$\gamma_1$ (FeL $\alpha$ )	-1.1	347	-1.1	897	-1.1	955	-1.1	618	-1.2	328	-1.1	142	
$\nu_0$ , кэВ (FeL <sub><math>\beta</math></sub> )	0.72	229	0.72	224	0.72	224	0.72	227	0.72	220	0.72	228	
$\gamma_1(\text{Fe}L_\beta)$	0.6	940	0.8	049	0.8	138	0.7	310	0.9	006	0.7	062	

Таблица. Состав, значение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> по данным мессбауэровской спектроскопии и по данным расчета в приближении стехиометричности состава, величина начального момента  $v_0$  и коэффициента асимметрии  $\gamma_1$  линий FeLa/L<sub>g</sub> для ряда хромшпинелей из ультрамафитов Урала

Примечание. \*содержание, мас. %; \*\*относительное стандартное отклонение по серии проб, %; \*\*\* ниже пределов обнаружения.

номером линия  $\text{Fe}L_a$  испытывает особенно сильное поглощение за счет элементов Сг и Ті. Последнее обуславливает «выпадение» Сг- и Ті-содержащих оксидов из тренда изменения отношения интенсивностей  $\text{Fe}L_{\beta}/L_{a}$  от величины  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{ofm}$ .

Выполнен анализ значений начального и центральных моментов линий  $FeL_a/L_\beta$  (табл.); показано наличие пропорциональной связи значений  $v_0$  и  $\gamma_1$ ; установлена качественная обратная корреляция параметра  $\gamma_1$  линии  $FeL_a$  со значением  $Fe^{3+}/Fe_{obut}$  (рис.3); предложено использовать данный параметр для формирования калибровочной зависимости от  $Fe^{3+}/Fe_{obut}$ .

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 0316-2019-0004 государственного задания ИГГ УрО РАН и при поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

### ЛИТЕРАТУРА

 Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Монография. Екатеринбург, 2007.

- Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>/ Mn<sup>3+</sup> in oxides and silicates and its application to petrologic problems // American Mineralogist. 1970. V.55, № 3/4, P. 103-107.
- Fialin M., Wagner C. Metrich N. et al. Fe<sup>3+</sup>/∑Fe vs. FeLα peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe //American Mineralogist. 2001. V. 86, P. 456–465.
- Finger L.W The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis // Carneg. Inst. Wash. Year Book. 1972. V.71, P. 600-603.
- Hofer H. E. Brey G. P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis// American Mineralogist. 2007, V.92, P. 873–885.
- Kollias P., Rémillard J., Luke E., Szyrmer W. Cloud radar Doppler spectra in drizzling stratiform clouds: 1. Forward modeling and remote sensing application // J. Geophys. Res. 2011. V.116, D13201.
# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК

## Даниленко И.А.<sup>1,2</sup>, Петрова Е.В.<sup>1</sup>, Яковлев Г.А.<sup>1</sup>, Гроховский В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, evgeniya.petrova@urfu.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, ira.dnl2014@gmail.com

В процессе формирования структуры вещество метеоритов испытывает воздействия различных давления и температуры. Обыкновенные хондриты представляют собой вещество, претерпевшее несколько процессов: аккрецию из газопылевого облака, термический метаморфизм в родительских телах метеоритов и, в большинстве случаев, ударный метаморфизм. Значительный вклад в метаморфизм примитивного вещества вносят температурные воздействия.

Исследование химического состава и структуры минералов, слагающих метеориты, позволяют определять термическую историю вещества. В настоящем исследовании выполнены эксперименты по термическому воздействию на вещество метеоритов и последующий анализ влияния на структуру известного приложенного воздействия. В качестве материала для данного исследования было выбрано вещество обыкновенного хондрита Челябинск LL5.

Метеоритный дождь Челябинск выпал 15 февраля 2013 года и множество его фрагментов было собрано метеоритной экспедицией УрФУ практически сразу после падения. Вещество метеорита было классифицировано как обыкновенный хондрит группы LL, петрологического типа 5, степень ударного метаморфизма 4, земного выветривания – 0 (LL5 S3/4 W0) [Ruzicka et al., 2015]. Особенности структуры вещества, присутствие различных литологий в составе фрагментов метеорита было подробно описано ранее в [Popova et al., 2013, Galimov et al., 2013; Kohout et al., 2014; Badyukov et al., 2015; Reighter et al., 2015]. Особенность брекчии хондрита Челябинск в том, что светлая и темная литологии данного обыкновенного хондрита имеют практически одинаковый



Рис. 1. Образцы светлой литологии метеорита Челябинск LL5, подготовленные для проведения термического эксперимента химический состав, соответствующий хондриту LL5 типа [Galimov et al., 2013]. Вместе с тем, отмечаются некоторые отличия в структуре (текстуре) вещества светлой и темной литологий.

Таким образом, результаты лабораторных экспериментальных воздействий на вещество светлой литологии можно сравнивать со структурой других литологий данной брекчии. Полученные данные могут помочь в поиске возможных объяснений того, в результате каких процессов из вещества светлой литологии может быть сформирована темная литология.

Для проведения эксперимента от образца светлой литологии метеорита Челябинск были отпилены 5 фрагментов с помощью пилы Buehler IsoMet с водяным охлаждением и последующей сушкой феном. Идентификация структурных признаков исследуемых фрагментов проводилась с помощью оптического инвертированного микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 МАТ с регистрацией изображений системой AxioVision, а также электрнного микроскопа FE-SEM ∑IGMA VP. Образцы светлой литологии метеорита Челябинск LL5 (рис. 1) были подвергнуты тепловому воздействию до температур 700, 900, 1100, 1300 и 1500 °С. Эксперимент осуществлялся в вакуумной электропечи СНВЭ-9/18 при давлении 10-2 Па. До 70°С нагрев осуществлялся со скоростью 700 °С/час, до 900 °С со скоростью 2000 °С/час, до 1100°С со скоростью 1200 °С/час, до 1300 °С со скоростью 600 °С/час, до 1500 °С со скоростью 300 °С/час. Охлаждение образцов осуществлялось в печи от 1500 °C до 1300 °C со скоростью 600 °С/час, от 1300 °С до 1100 °С со скоростью 1200 °С/час от 1100 °С до 900 °С со скоростью 2000 °С/час, далее до комнатной температуры 20 °С охлаждение протекало со скоростью 5 °С/мин. Образцы, нагретые до температур 1100 °С, 1300 °С, 1500 °С выдерживались при данных температурах 15 минут, а образцы, нагретые до температур 700 °С и 900 °С выдерживались 30 минут. Для исследования микроструктуры на образцах были подготовлены аншлифы по стандартной методике.

Исходная структура образцов метеорита Челябинск LL5 со светлой литологией представлена хондритовой структурой, которая сложена группами силикатных минералов оливина (Fe,Mg),SiO<sub>4</sub>, пирок-



Рис. 2. Фрагменты метеорита Челябинск LL5, исходно имевшие светлую литологию, после термического воздействия: а – нагрев до температуры 1100 °C; б – нагрев до температуры 1300 °C

сена (Fe,Mg)SiO<sub>3</sub>, плагиоклаза. В силикатной матрице присутствуют в основном отдельные зерна металла Fe(Ni,Co), троилита FeS и их срастаний.

На рисунке 2 представлены фрагменты метеорита Челябинск LL5 после термического воздействия, исходно представлявшие собой образцы светлой литологии. Образец нагретый до температуры 1100 °С приобрел внешнее сходство с темной литологией метеорита Челябинск LL5 (рис. 2, а). При визуальном осмотре образца, нагретого до температуры 1300°С, видно, что данный образец приобрел внешнее сходство с литологией ударного расплава метеорита Челябинск LL5 (рис. 2, б). При этом полагается [Galimov et al., 2013; Badyukov et al., 2015], что темная литология и литология ударного расплава метеорита Челябинск образована в результате нагрева в естественных условиях от ударного события в космосе.

Изучение микроструктуры образца светлой литологии после термического воздействия (1100 °C, 1300 °C) выявило плавление фаз металла Fe(Ni, Co) и троилита FeS, с последующей кристаллизацией на поверхности образца. Для образца, нагретого до 1300 °C, наблюдалось частичное изменение формы образца.

Нагрев до температуры 1500 °С вызвал массивное плавление образца. При этом фрагмент полностью утратил свою форму. Изучение топологии образца во вторичных электронах демонстрирует течение расплава и его медленную кристаллизацию с ростом крупных хрупких параллельных кристаллов (рис. 3). Следует отметить, что преобразованный от температурного воздействия образец отличается от структуры литологии ударного расплава как по внешним характеристикам (цвет), так и по форме и размеру кристаллов в структуре.

Таким образом, в результате нагревательных экспериментов с веществом светлой литологии обыкновенного хондрита Челябинск LL5 показано, как преобразуется структура вещества при воздействии различных температур. В работе выполнено сравнение особенностей структуры образцов свет-



Рис. 3. Изображение во вторичных электронах фрагмента метеорита Челябинск LL5, испытавшего тепловое воздействие 1500 °С

лой литологии хондрита Челябинск, подвергнутых нагреву до различных температур и образцов вещества хондритной брекчии Челябинск разных литологий, различимых невооруженным глазом (светлая, темная, ударный расплав). Показано, что экспериментально нагретые фрагменты светлой литологии имеют как сходства, так и различия с образцами темной литологии и ударного расплава метеорита Челябинск LL5, испытавшими нагрев в естественных условиях при ударном событии в космосе. Показано, что на формирование литологий оказало влияние не только температурное воздействие, но и ударное преобразование, как это было исследовано в [Petrova et al., 2018, Петрова и др., 2019]. При этом, в результате нагревательных экспериментов получены структуры, которые еще не были обнаружены в изученных образцах метеоритного дождя Челябинск.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проекты 5.4825.2017/6.7, 5.3451.2017/4.6), а также Акта 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006.

- Петрова Е.В., Гроховский В.И., Кохоут Т., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А. Метеорит Челябинск после ударно-волнового эксперимента // Геохимия. 2019. №8 (в печати).
- Badyukov D.D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A.V. Chelyabinsk meteorite: Shock metamorphism, black veins and impact melt dikes, and the Hugoniot // Petrology. 2015. Vol. 23, No. 2, pp. 103-115.

- Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A., Kubrakova I.V, Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alexeev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S. Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite // Geochemistry International. 2013. Vol. 51, pp. 522-539.
- Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V.I., Yakovlev G.A., Haloda J., Halodova P., Michallik R.M., Penttilä A. and Muinonen K. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – insight into shock induced changes in asteroid regoliths // Icarus. 2014. Vol. 228, pp. 78-85.
- Petrova E.V., Kohout T., Grokhovsky V.I. Spherical shock experiments with Chelyabinsk meteorite: characterization of shock gradient by optical and electron microscopy // Meteorit. & Planet. Sci. 2015. Vol. 53, SI, A245.
- 6. Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A., Biryukov E., Khaibrakhmanov S., Shuvalov V., Rybnov Yu., Dudorov A., Grokhovsky V.I., Badyukov D.D., Yin Q.-Z., Gural P.S., Albers J., Granvik M., Evers L.G., Kuiper J., Kharlamov V., Solovyov A., Rusakov Yu.S., Korotkiy S., Serdyuk I., Korochantsev A.V., Larionov M.Yu., Glazachev D., Mayer A.E., Gisler G., Gladkovsky S.V., Wimpenny J., Sanborn M.E., Yamakawa A., Verosub K.L., Rowland D.J., Roeske S., Botto N.W., Friedrich J.M., Zolensky M.E., Le L., Ross D., Ziegler K., Nakamura T., Ahn I., Lee J. Ik, Zhou Q., Li X.-H., Li Q.-L., Liu Y., Tang G.-Q., Hiroi T., Sears D., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Ishchenko A.V., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Nagao K., Haba M.K., Komatsu M., Mikouchi T. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization // Science. 2013. Vol. 342, P. 1069.

- Righter K., Abell P., Agresti D., Berger E.L., Burton A.S., Delaney J.S., Fries M.D., Gibson E.K., Haba M.K., Harrington R., Herzog G.F., Keller L.P., Locke D., Lindsay F.N., Mccoy T.J., Morris R.V., Nagao K., Nakamura-Messenger K., Niles P.B., Nyquist L.E., Park J., Peng Z.X., Shih C.-Y., Simon J.I., Swisher III C.C., Tappa M.J., Turrin B.D., and Zeigler R.A. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body. // Meteorit. & Planet. Sci. 2015. Vol. 50, No 10, pp. 1790-1819.
- Ruzicka A., Grossman J., Bouvier A., Herd C.D.K. and Agee C.B.// The Meteoritical Bulletin. 2015. No. 102 pp. 8-9.

## ТЕРМОМЕТРИЯ НАСЫЩЕНИЯ АПАТИТА КОЖИМСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

#### Денисова Ю.В.

#### Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, yulden777@yandex.ru

Кожимский массив, обнажающийся в сводовой части Ляпинского антиклинория (Приполярный Урал), расположен в бассейнах ручьев Понью, Осею и Епкошор. Это группа вытянутых гранитных тел, относящихся к одной межпластовой интрузии, которая прорывает отложения пуйвинской свиты среднего рифея. Кожимские граниты сильно катаклазированы и рассланцованы [Фишман и др., 1968]. Породы этого массива, имеющие наибольшую сохранность первичной структуры и облика, представляют собой плотные гнейсовидные среднезернистые породы розового цвета с зеленовато-серым оттенком. Минеральный состав гранитов представлен калиевонатриевым полевым шпатом, плагиоклазом, кварцем, биотитом, мусковитом. Среди акцессорных минералов пород Кожимского массива отмечаются циркон, апатит, ортит, титанит, флюорит, гранат, монацит и др. Акцессорный апатит встречается в виде это светложелтых полупрозрачных и непрозрачных кристаллов гексагонального дипирамидально- призматического габитуса. Размер зерен составляет 0.10-0.4 мм при коэффициенте удлинения 1.5-3.5.

Целью настоящей работы является определение температурного режима образования гранитов Кожимского массива с использованием термометрии насыщения для апатита.

Для определения искомых температур автором использована методика Е. Ватсона, согласно которой температура кристаллизации апатита и апатитсодержащей породы зависит от уровня насыщения фосфора, необходимого для образования апатита, и содержания кремния в породе [Harrison and Watson, 1984]:

$$T^{c} = (8400+26400(SiO_{2}-0,5))/(In(42/P_{2}O_{5})+3,1+$$
  
+12,4(SiO\_{2}-0,5))-273,15, P\_{2}O\_{5}(HW)=42/D\_{p},

где  $D_p$  – соотношение концентрации фосфора в апатите и расплаве,  $P_2O_5$ ; SiO<sub>2</sub> – весовая доля оксида фосфора, кремния в расплаве, мас. вес,  $T^c$  – температура, Цельсий.

Однако формула Ватсона составлена только для метаалюминиевых пород (A/CNK< 1). Ф. Беа с коллегами было предложено преобразовать исходную формулу для пералюминиевых пород (A/CNK>1) [Bea et al., 1992]:

Компонент,					Номер	пробы					C
масс. %	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10	Среднее
SiO <sub>2</sub>	77.78	76.89	75.95	75.89	76.49	78.12	77.54	76.26	77.48	76.95	76.94
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.22	0.48	0.52	0.48	0.11	0.24	0.42	0.31	0.59	0.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.88	11.95	12.69	12.52	10.05	11.34	11.78	12.22	11.09	10.92	11.64
FeO	1.72	1.29	1.15	1.24	0.56	0.50	0.59	0.62	0.61	1.03	0.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	1.12	0.52	1.05	0.92	1.21	0.87	1.02	0.89	0.56	0.90
MnO	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02
MgO	0.16	0.25	0.17	0.33	0.38	0.39	0.18	0.29	0.19	0.18	0.25
CaO	0.31	0.29	0.22	0.38	0.59	0.28	0.45	0.42	0.37	0.51	0.38
Na <sub>2</sub> O	3.65	3.33	4.22	4.02	3.08	3.15	3.22	4.51	3.01	3.89	3.61
K <sub>2</sub> O	3.88	4.51	4.09	3.89	4.15	5.17	4.99	3.78	4.65	3.28	4.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02
ппп	0.05	0.29	0.59	0.15	0.75	0.62	0.39	0.98	1.02	1.23	0.61
Σ	100.46	100.17	100.10	100.02	97.50	100.92	100.28	100.57	99.68	99.19	-
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.09	0.02	0.05	0.06	0.08
A/CNK	1.103	1.098	1.078	1.087	0.945	1.005	1.023	0.996	1.041	1.004	-
T, ℃	722	798	770	764	856	836	768	770	840	826	795

Таблица 1. Химический состав и температура образования пород Кожимского массива

Примечание. Химический состав получен с помощью силикатного метода в ЦКП «Наука» Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик Кокшарова О.В.).

 $T^{c} = (8400 + 26400(SiO_{2} - 0.5))/(In(42/P_{2}O_{5}*e^{\frac{6429(A/CNK - 1)}{T - 273,15}}) + 3,1+12,4(SiO_{2} - 0.5))-273,15,$ 

A/CNK=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O).

Температуры формирования гранитов Кожимского массива были определены на основе данных химического состава рассматриваемых пород (табл. 1).

Согласно полученным данным, гранитогенезис Кожимского массива проходил при высоких температурах (от 722 °С до 856 °С). Это соответсвует раннее полученным данным, которые автор получил на основе термометрии насыщения Ватсона для циркона (606–648 °С) и классического эволюционно- морфологического анализа Пюпена (650–700 °С и 800–900 °С) [Денисова, 2014, 2016].

Исследования проведены в рамках НИР ИГ Коми НЦ УрО РАН ГР № АААА-А17-117121270035-0 и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

- Денисова Ю.В. Типоморфические и типохимические особенности акцессорных цирконов гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, № 5, 2014. С. 9–16.
- Денисова Ю.В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, № 11, 2016. С. 11–22.
- Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. М.-Л.: Наука, 1968. 252 с.
- Bea F., Fershtater G.B., Corretgé L.G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effects of aluminium // Lithos. 1992. V. 48, P. 43–56.
- Harrison T.M., and Watson E.B. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1467–1477.

# РУДОНОСНОСТЬ ТЕБИНБУЛАКСКОЙ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ПЛОЩАДИ (СЕВЕРНАЯ ЧАСТЬ СУЛТАНУВАЙСА)

### Джуманиязов Д.И.

Институт геологии и геофизики им.Х.М. Абдуллаева Госкомгеологии Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан, denisbey@mail.ru

Тебинбулакская площадь поисковых работ и опережающих специализированных поисковых работ на комплексные ванадийсодержащие титаномагнетитовые руды и другие полезные ископаемые, расположена на территории Караузякского района Республики Каракалпакстан в северо-западной части горной системы Султанувайс.

По новейшему обобщению сведений о геологии региона [Никитина и др., 2007], строение палеозойского фундамента гор Султанувайса во многом определено влиянием глубинных структур Уральского и Южнотяньшаньского направлений, разбивающих территорию Султанувайса на 4 тектонических блока: Шейхджейлинский, Джамансайский, Каракудукский и Казансайский. Шейхджейлинский и Джамансайский разделены субмеридиональным Урусайским глубинным разломом, Джамансайский и Казансайский субширотной зоной Каракудукского глубинного разлома, в которой сформирована стенообразная структура продуктов неоднократного внедрения и излияния основных и ультраосновных магм. Глубинным разломом Южнотяньшаньского направления по выходам Актауского тоналит-трондьемитового комплекса Султанувайсский антиклинорий дополнительно разбит на северный и южный блоки. Эти глубинные разломы (Урусайский, Каракудукский и Актауский) сформировали стержневую в каркасе структур Султанувайса трехгранную призму, во многом определившую ориентацию линейной складчатости в каждом тектоническом блоке.

Ю.С. Савчук и его соавторы [Савчук и др., 1977] характеризуют структуру Султанувайса как шарьяжно-покровную. Единственным автохтоном на территории Султанувайса они считают Шейхджейлинский синклинорий, шарьированный в позднепалеозойское время. Аллохтоны Тебинбулакский и Джамансайский трактуются как структуры с опрокинутым залеганием одноименных интрузивов. Серпентинизация и интенсивная тектонизированность пород каракудукской свиты – главной части разреза офиолитового комплекса (центрального мафит-ультрамафитового пояса) – дают основание считать толщу частью аллохтона Казансая [Савчук и др., 1977]. По А.К. Бухарину, Шейхджейлинский синклинорий – один из тектонических покровов.

Тебинбулакский массив представляет несколько ассиметричное эллипсоидально вытянутое с юга на север тело, размером 4.5×1.8км. Его западный и восточный контакты падают навстречу друг другу под углами 65-70 градусов на восток и 80-85 градусов на запад, соответственно. В его составе преобладают ультраосновные породы: пироксениты, тебениты, горнблендиты, перидотиты (около 80-90 % от площади интрузива), основные, главным образом, роговообманковое габбро (до 8 %). Доля габбро-сиенитов Джамансайского габбро-сиенитового комплекса составляет 3% от всей площади интрузивных образований проектной площади, и влияния на строение и рудоносность Тебинбулакской поисковой площади не оказывают. Последние интрузивные образования небольшими штоками следятся на юго-западе и юговостоке площади проектных работ.

Абсолютные отметки в её пределах колеблются от 110 до 260 м. Площадь (60-65 %) характеризуются слабогористым рельефом, прорезана сетью «меридиональных» саёв.

С позиций классического геосинклинального развития в структуре Султанувайса А.А. Кулешом и другими исследователями 1958-1974 годов выделяются два структурных комплекса – сложно дислоцированный палеозойский фундамент и платформенный мезо-кайнозойский чехол. Среднепалеозойский структурный этаж характеризуется разрезом эвгеосинклинального типа и осложнен глубинными разломами, линейными складками и интрузиями. Верхнепалеозойский этаж отличается субплатформенным типом разреза (флиш) и пологой складчатостью. Зоной меридионального Урусайского глубинного разлома горный массив разделён на Шейджейлинский синклинорий (западный блок) и Султануиздагский антиклинорий (восточный блок) структурно-формационные зоны.

По И.М. Жигарловскому субширотные пликативные сооружения осложнены серией крутопадающих субмеридиональных разломов, разделяющих горный массив на восемь блоков. Их пересечениями с субширотными разломами контролируется, по его мнению, положением рудных месторождений и ру-

	Компоненты %								
Типы руд	осно	вные	второстеп. вредные						
	Fe общее V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S				
А) вкрапленные	13-19/15.2*	0.12-0.22/0.15	1.5-2.7/1.96	0.02-1.5/0.23	<0.1				
Б) густовкрапленные	22-38/28	0.15-0.27/0.2	2.5-3.0/2.7	0.05-0.2/0.10	<0.1				
В) массивные	60-63/60.7	0.25-0.3/0.28	4.5-5.0/4.75	0.08-0.12/0.1	<0.1				

Примечание: \* – в числители пределы содержаний, в знаменателе – среднее содержание.

допроявлений на территории Султанувайса. Однако достаточно отчётлива приуроченность проявлений золоторудной минерализации только к Урусайскому трансрегиональному глубинному разлому. Но и здесь проявления золотосульфидно-кварцевой вкрапленопрожилковой минерализации локализованы только в углерод- и сульфидсодержащих вулканогенных и терригенных породах урусайской свиты.

Тебинбулакское месторождение титаномагнетитовых руд пространственно и генетически связано с одноименным сложнодифференцированным перидотит-пироксенит-габбровым интрузивом, который расположен в зоне Урусайского субмеридионального глубинного разлома и размещается в синклинальной структуре вулканогенно-осадочных пород нижнегосреднего девона. В расслоенных породах Тебинбулакского интрузива широко распространены: железо, титан, ванадий, медь, платина, хром, никель, кобальт, цирконий, скандий, марганец и стронций. Реже встречается свинец, цинк, золото, галлий, палладий и совсем редко радий, бериллий, иттрий, иттербий, молибден и олово.

С породами интрузива связана титаномагнетитовая и платино-золото-сульфидная минерализация. Вдоль западного и восточного эндоконтакта встречаются субмеридиональные зоны вермикулитовой минерализации, а вдоль восточного еще отмечаются несколько мелких проявлений марганца (родонит). Но наибольший интерес представляет титаново-магнетитовая минерализация. Обычно зоны прожилкововкрапленного оруденения образуют крутопадающие полосы меридионального направления, из которых наиболее изучена западная зона, прослеженная с поверхности на 2500 м при мощности от 100 до 400 м. Падение её на восток под углом 70 градусов. Рудная минерализация установлена до глубин 500 и более метров. Зону эту слагают преимущественно вкрапленные руды (до 97 %) с содержанием титаномагнетита в них 10-20 %, с примесью пирита, пирротина и халькопирита (до 1 %). Вкрапленность титаномагнетита неправильной, изометрической формы размером 0,1-2 мм, иногда 5-7 мм, развивается по границам нерудных минералов, заполняя пространство между ними. Реже

встречаются густовкрапленные руды, состоящие на 50-60 % из рудных минералов, которые содержат: магнетит (92-95 %), ильменит (3-5 %), халькопирит (0.5-1 %), гематит (0.5-2 %). Титаномагнетит равномерно распределён по породе, заполняя промежутки между зернами породообразующих минералов. Размер зерён 0.3-3 мм. Руды такого типа образуют отдельные обособления во вкрапленных рудах, а также встречаеются среди секущих жил. Жилы массивных титаномагнетитовых руд встречаются в центральной части Западной рудной зоны, реже в северной её части и на востоке интрузива. Простирание жил, как правило, субмеридиональное, реже северо-западное, в северной части массива северо-восточное, иногда они расходятся веером.

В длину жилы прослежены на 20-114 м, при мощности 0.2-3.0 м. Рудные минералы в них составляют 85-95 % и представлены главным образом среднезернистым (0.5-2 мм) агрегатом изометрических выделений титаномагнетита с единичными включениями сульфидов.

Из легирующих кроме титана и ванадия содержатся марганец (0.22-0.33 %); пробирным анализом обнаружены платина (0.02 г/т) и следы золота, серебра и палладия.

По своим петрологическим и минералого-геохимическим особенностям Тебинбулакский интрузив весьма сходен с Качканарским, Гусевским и другими дунит-пироксенит-габбровыми массивами Уральского платиноносного пояса.

- Никитина О.Н., Панасюченко В.К. Новые представления о геологическом строении гор Султанувайс // Геология и минеральные ресурсы. 2005, № 5. С. 11-16.
- Савчук Ю.С., Миркамалов Р.Х., Ванесян Т.А., Воронов О.А. Геодинамические обстановки палеозоя гор Султанувайс (Узбекистан) // Геотектоника, 1997, № 5. С. 57-71.

# ПРИРОДА ЭНСТАТИТОВОЙ КАЙМЫ В ТУГОПЛАВКИХ БОГАТЫХ ФОРСТЕРИТОМ ВКЛЮЧЕНИЯХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ EBSD

### Дугушкина К.А., Берзин С.В., Замятин Д.А.

## Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, dugushkina.kseniya@mail.ru

Тугоплавкие богатые форстеритом включения (refractory forsterite-rich inclusions) найдены в неравновесных углистых [Reid et al., 1970; Fuchs et al., 1973; Steele, 1989, и др.], обыкновенных [Steele, 1986, и др.], и R-хондритах [Pack et al., 2004, и др.]. Данные включения присутствуют как внутри хондр, так и в виде обособленных зерен размером 5-500 мкм в матрице хондритов. Для форстерита из тугоплавких включений характерна низкая железистость (Fa 0.2-2.0), обогащение тугоплавкими литофильными элементами (RLE), в частности CaO 0.5-1.0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 0.3 %, и при этом резкий дефицит MnO [Pack et al., 2004, и др.]. Тугоплавкие богатые форстеритом включения являются общим компонентом для разных классов хондритов. Согласно общепринятым представлениям, богатые форстеритом включения относятся к одним из первых минеральных образований Солнечной системы наряду с богатыми кальцием и алюминием включениями (CAIs) и амебоидальными оливиновыми агрегатами (AOAs). При этом богатые форстеритом включения в отличие от других тугоплавких включений (CAIs и AOAs) характеризуются наименьшей изученностью. Согласно наиболее распространенным представлениям, формирование богатых форстеритом включений происходило путем непосредственной конденсации из небулярного газа [Steele, 1986; Olsen, Grossman, 1978, и др.], либо путем кристаллизации в каплях расплава, обогащенного RLE, (протохондрах, хондрах начальной генерации) с дальнейшим разрушением последних и высвобождением тугоплавкого форстерита [McSween, 1977; Roedder, 1981; Pack et al., 2004, 2005, и др.], после чего зерна тугоплавкого форстерита оказались в образовавшихся позднее хондрах и в матрице хондритов.

В некоторых тугоплавких богатых форстеритом включениях наблюдается кайма, состоящая из энстатита мощностью 20-100 мкм. В литературных источниках она традиционно называется реакционной, хотя специального изучения ее не проводилось. Теоретически возможны два пути ее формирования: обрастание форстерита новообразованным энстатитом или замещение форстерита энстатитом по периметру. В первом случае на поверхности изначальных зерен форстерита, очевидно, должна наблюдаться зона геометрического отбора индивидов энстатита, направленная в сторону внешней границы. Во втором случае кайма будет сложена одним или несколькими индивидами энстатита, а геометрический отбор если и будет, то по направлению в сторону центра зерна форстерита. Целью работы является установление природы данной энстатитовой каймы. Представляется, что локальное исследование ориентации кристаллической решетки форстерита и энстатитовой каймы, а также их взаимной ориентации, позволят получить информацию о посткристаллизационных воздействиях на форстерит и установить генезис энстатитовой каймы.

Локальное изучение ориентации кристаллических решеток проводились методом дифракции отраженных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV, оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 X-Max80 и EBSD-приставкой NordlysNano Oxford Instrumentsc, в ЦКП «Геоаналитик», ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург. Анализ минерального фазового состава в выбранном участке выполнялся по элементным картам в программе Aztec v3.1. Регистрация ориентационных карт производилась при расположении образца под углом 70° к пучку электронов; обработка и построение ориентационных карт – в программе CHENNEL5.

Для исследования было выбрано крупное богатое форстеритом включение размером 1 мм в метеорите NWA 11781 (СМ2) [Дугушкина, Берзин, 2018] (рис. 1, а). Центральная часть сложена несколькими сросшимися индивидами форстерита, по периферии наблюдается значительная ярко выраженная энстатитовая кайма. В отличие от других аналогичных включений, в нем наблюдается небольшое количество плагиоклазового стекла и клинопироксена, заполняющего мезостазис между зернами форстерита в краевой части включения. Во включение присутствуют зерна металла, которые заместились гидроксидами железа. Для EBSD картирования был выбран участок на границе срастания двух зерен форстерита, окруженных энстатитовой каймой.

В результате картирования установлено, что каждое из двух зерен тугоплавкого форстерита обрастает отдельным цельным зерном энстатита (рис. 1, б). Вдоль каймы наблюдается изогнутость индивидов энстатита и их разориентировка до 40°. На наш взгляд это свидетельствует в пользу образования энстатитовой



Рис. 1. Тугоплавкое богатое форстеритом включение из метеорита Northwest Africa 11781. а – изображение в обратно рассеянных электронах (BSE), б – карта ориентировок минералов, построенная по дифракции отраженных электронов, цвета Эйлера

каймы путем псевдоморфного замещения форстерита в результате реакционного взаимодействия с внешней средой. При этом не исключено, что наблюдаемое строение энстатитовой каймы связано с ударными воздействиями. Однако для более надежного подтверждения данной гипотезы потребуется данные по другим аналогичным включениям.

Вторым результатом картирования EBSD стало то, что кайма практически целиком сложена моноклинной разновидностью энстатита (клиноэнстатитом). В центральной части рисунка наблюдается полисинтетическое двойникование, отчетливо видное на карте в цветах Эйлера (рис. 1, б).

Присутствие и строение энстатитовой каймы свидетельствует о существовании этапа реакционного взаимодействия с внешней средой в истории богатых форстеритом включений после кристаллизации форстерита, вероятно во время нахождения их в протосолнечной небуле. Причем реакционному взаимодействию подверглась только часть зерен тугоплавкого форстерита. После чего богатые форстеритом включения, подвергавшиеся и не подвергавшиеся реакционному взаимодействию, оказались в одном образце углистого хондрита.

Представленные данные являются первыми результатами EBSD картирования богатых форстеритом включений. Планируется продолжение работ в выбранном направлении.

Все аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геоаналитик». Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00297 и темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дугушкина К.А., Берзин С.В. Новый углистый хондрит из Северо-Западной Африки // Мате-

риалы IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 24-25.

- Fuchs L.H., Olsen E., Jensen K.J. Mineralogy, mineralchemistry and composition of the Murchison (C2) meteorite // Smith. Contrib. Earth Sci. 1973. Vol. 10. P. 1–39.
- McSween H.Y.Jr. On the nature and origin of isolated olivine grains in carbonaceous chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. Vol. 41. P. 411–418.
- Olsen E. and Grossman L. On the origin of isolated olivine grains in Type 3 carbonaceous chondrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 41. P. 111–127.
- Pack A., Palme H., Shelley J.M.G. Origin of chondritic forsterite grains // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. Vol. 69. P. 3159–3182.
- Pack A., Yurimoto H., Palme H. Petrographic and oxygen-isotopic study of refractory forsterites from R-chondrite Dar al Gani 013 (R3.5-6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68, № 5. P. 1135–1157.
- Reid A.M., Bass M.N., Fujita H., Kerridge J.F., Frederiksson K. Olivine and pxyroxene in the Orgueil meteorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. Vol. 34. P. 1253–1255.
- Roedder E. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchison type II carbonaceous chondrite // Bull. Mineral. 1981. Vol. 104. P. 339–353.
- Steele I.M. Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986. Vol. 50. P. 1379–1395.
- Steele I.M. Compositions of isolated forsterites in Ornans (CO3) // Geochim. Cosmochim. Acta 1989. Vol. 53. P. 2069–2079.

## СВОЙСТВА СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ: СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

#### Еремин Н.Н., Уланова А.С., Михайлова П.С., Марченко Е.И.

#### МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Монацит и ксенотим являются наиболее известными и распространенными природными ортофосфатами с общей формулой TRPO, (TR - лантаноид). Ортофосфаты, содержащие легкие и относительно более крупные редкоземельные элементы (La-Gd), характеризуются моноклинной структурой монацита. В структуре монацита изолированные тетраэдры РО, связаны между собой девятивершинниками TRO<sub>0</sub>, которые являются резервуарами для изоморфного внедрения актиноидов. С закономерным уменьшением радиуса редкоземельного элемента структурный тип монацита сменяется на родственный ему структурный тип ксенотима. В этом структурном типе (в нем кристаллизуются фосфаты тяжелых редкоземельных элементов (Tb-Lu) а также Y) тетраэдры PO<sub>4</sub> связаны между собой додекаэдрами TRO<sub>2</sub> существенно меньшего, чем в монацитах, объема. В кристаллической структуре относительно недавно расшифрованной еще одной модификации TRPO рабдофана с усреднённой кристаллохимической формулой TRPO<sub>4</sub> ·0.67H<sub>2</sub>O (пр. гр. C2, [Mesbah et al., 2014]) изолированные тетраэдры РО<sub>4</sub> также связаны между собой восьмивершинниками TRO<sub>6</sub>. Молекулы воды локализуются в псевдогексагональных каналах структуры упорядоченно, что и определяет понижение симметрии этой псевдогексагональной структуры до моноклинной. При температуре ~150° происходит переход гидратированной фазы в безводную с сохранением пространственной группы С2. Рабдофановые модификации характерны, согласно данным [Mesbah et al., 2014] лишь для легких лантаноидов.

Ортофосфаты редкоземельных элементов являются потенциальными материалами для изготовления консервирующих матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов. На эту возможность указывают, в том числе, факты редкого нахождения этих природных соединений в метамиктном состоянии. Определенная сложность экспериментальных исследований с объектами, содержащими радиоактивные элементами, вынуждает использовать различные математические эксперименты, дополняющие и заменяющие физические. Так, достаточно достоверную информацию для таких систем можно получить теоретически с помощью квантово-химических расчетов или с помощью полуэмпирического структурного моделирования.

Однако, для решения таких расчетных задач, как моделирование структур переменного состава, оценка изо- и гетеровалентных изоморфных замещений в кристалле, желательно использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть применен для любого соединения изучаемой серии, в том числе переменного состава. Согласованность модели обеспечивается аналогичной формой потенциалов для изоморфно замещающих друг друга атомов и фиксацией параметров общих потенциалов взаимодействия во всех структурах (например, Р-О и О-О для фосфатов разного состава). Кроме того, атомы одной формальной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться. При этом кристаллические структуры всех соединений должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью. С этих позиций нами в работах [Еремин и др., 2017, Уланова и др., 2018] был проведен критический анализ существующих моделей для структурного моделирования безводных фосфатов; а в работах [Еремин и др., 2019, Eremin et al., 2019] разработан собственный оригинальный набор потенциалов, удовлетворяющий всем вышеперечисленным требованиям. Набор был с успехом использован для расчетов свойств смешения в бинарных твердых растворах различных монацитов переменного состава, в том числе обогащенных радио-



Рис. 1. Сверхячейка структуры монацита состава Gd<sub>128</sub>Pu<sub>128</sub>P<sub>128</sub>O<sub>512</sub> с неупорядоченным распределением катионов Gd и Pu, использованная для расчетов свойств смешения

	GdPO <sub>4</sub> –PuPO <sub>4</sub>										
	Q1	Q2	$\Delta H(0.5)$	$\Delta G0.5 (T=200 K)$	$\Delta G0.5 (T=400 K)$	ΔG0.5 ( <i>T</i> =600 <i>K</i> )					
Монацит	4.16	4.38	1.05	-0.143	-1.2693	-2.3952					
Ксенотим	6.55	6.04	1.396	0.2205	-0.9647	-2.1466					
Рабдофан	3.624	3.856	0.935	-0.3275	-1.4686	2.6210					
			TbPO <sub>4</sub> –PuPO <sub>4</sub>								
	Q1	Q2	$\Delta H(0.5)$	ΔG0.5 ( <i>T</i> =200 <i>K</i> )	$\Delta G0.5 (T=400 K)$	$\Delta G0.5 (T=600 K)$					
Монацит	10.42	10.08	2.563	1.2369	0.0887	-1.0761					
Ксенотим	24.74	18.79	4.911	3.577	2.245	0.929					
Рабдофан	11.75	12.655	3.051	1.6436	0.4955	-0.6660					

Таблица 1. Рассчитанные энергетические свойства смешения эквимолярных составов бинарных твердых растворов GdPO<sub>4</sub>—PuPO<sub>4</sub> и TbPO<sub>4</sub>—PuPO<sub>4</sub> для трех структурных модификаций редкоземельных фосфатов, кДж/моль

активным плутонием. Как было показано в [Eremin et al., 2019] полученные результаты находятся в хорошем согласии как с экспериментальными [Neumeier et al., 2016], так и с квантовохимическими [Li et al., 2014] оценками этих величин, а также с теоретическими значениями, полученными в рамках теории регулярных твердых растворов [Mogilevsky, 2007]. Это дало нам основание использовать вышеописанную модель потенциалов и для предсказания кристаллических структур и соответствующих свойств смешения в бинарных системах безводных рабдофанов и ксенотимов с примесью радиоактивного плутония.

Оценка свободной энергии смешения в системах  $TbPO_4 - PuPO_4$  и GdPO\_4 - PuPO\_4 для трёх различных структурных модификаций была произведена методом расчета в больших сверхъячейках. Для расчётов были использованы сверхъячейки размером 4×4×4, содержащие, в зависимости от структурного типа, от 256 до 384 изоморфных атомных позиций в катионной подрешетке (рис. 1). Результаты расчетов, включая параметры взаимодействия (Q), энтальпия смешения и свободная энергия смешения для различных температур представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, зависимость свободной энергии смешения от температуры в данных системах, может быть представлена в хорошем приближении в качестве линейной функции. Поведенные расчеты позволили количественно оценить коэффициенты распределения плутония между изучаемыми кристаллическими структурами. Показано, что в фосфатах лёгких редких земель примесь плутония аккумулируется преимущественно в структуре рабдофана (пр. гр. *C*2), а в фосфатах тяжёлых редких земель более подходящей для иммобилизации радиоактивных актиноидов является структура монацита (пр. гр. *P*2<sub>1</sub>/*n*).

Благодарности. Часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов // Вестник филиала МГУ в г. Душанбе 2017. Т. 1. № 3. С. 95–108.
- Еремин Н.Н. и др. Теоретическая оценка энергетики вхождения примеси плутония в фосфаты со структурой монацита, ксенотима и рабдофана // Сборник «Проблемы кристаллологии» КДУ Москва, 2019. Вып. 7. С. 16–29.
- Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // Сборник материалов IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 188–190.
- Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid solutions of monazites of lighter rare earth elements and plutonium: atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties // Computational Materials Science. 2019. V. 157, № 1, P. 43–50. DOI: 10.1016/j. commatsci.2018.10.025
- Li Y. et al. Calculation of excess properties of La<sub>1-x</sub>(Ln, An)<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> solid solutions // J. Solid State Chemistry. 2014. V. 220. P. 137–141.
- Mesbah A. et al. The monoclinic form of the rhabdophane compounds: REEPO<sub>4</sub>·0.667 H<sub>2</sub>O. // Cryst. Growth Des. (2014) DOI: 10.1021/cg500707b
- Mogilevsky P. On the miscibility gap in monazitexenotime systems // Phys. Chem. Minerals. 2007. V. 34. P. 201.
- Neumeier S. et al. Thermochemistry of La<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> monazites // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 105. P. 396-403.

## ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПОИСК СОБСТВЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ В НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

#### Еремин Н.Н., Марченко Е.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Вопрос существования собственных фаз алюминия в мантии Земли до настоящего времени остается дискуссионным [Eremin et al., 2016]. Теоретический расчет содержания кальция и алюминия в трех основных фазах нижней мантии Земли [Марченко и др., 2017] показал, что не все количество Са и Al в мантии может быть в них сосредоточено, следовательно, представляется возможным образование в нижней мантии собственных фаз кальция и алюминия: например, алюмината кальция с простейшей стехиометрией. Это определило основную цель настоящей работы – осуществить эволюционный поиск возможных кристаллических структур алюмината кальция, устойчивых при давлениях и температурах глубинных геосфер.

Известные на сегодняшний момент полиморфные модификации с простейшей стехиометрией CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> можно разделить на структуры низкого давления, в которых атомы алюминия находятся в тетраэдрической кислородной координации, и фазы высокого давления с алюминием с более высокими координационными числами. Из структур CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с октаэдрической координацией АІ наиболее известна фаза, впервые описанная еще в 1957 году [Becker and Kasper, 1957]. Она кристаллизуется в марокитовом структурном типе, в котором в каналах, образованных сдвоенными цепочками октаэдров, располагаются более крупные катионы (рис. 1а). Экспериментально неоднократно показывалось [Yamanaka et al., 2008], что многие соединения (например, CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) могут находиться в нижней мантии Земли именно в структурном типе марокита в качестве постшпинелевых фаз. Так, CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> переходит в структурный тип марокита при давлении около 30 ГПа, а CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – при 39 ГПа. Также отметим, что в многочисленных работах, посвященных структурным исследованиям сходных с марокитом ферритов, галлатов и титанатов структурные данные часто приводятся в нестандартных установках, что нередко приводит к значительной путанице в интерпретации результатов. Так, группа Стст может обозначаться как *Bbmm*, группа *Pbcm* эквивалентна группе *Pmab* в другой установке, и т.д. Среди этих «туннельных» структур с каналом, образованным шестью октаэдрами выделяются структуры с центрированной

и примитивной элементарной ячейкой. Оба случая топологически эквивалентны. Разница заключается лишь в том, что если в примитивной ячейке позиции атомов Са слегка «гофрированы» в направлении соседних каналов (рис. 1а), то в центрированной ячейке они находятся строго на одной линии. В работе [Lazic et al., 2006] была синтезирована несколько менее плотная моноклинная P2<sub>1</sub>/m модификация CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со «слоистой» структурой. Слои октаэдров AlO<sub>6</sub> связаны между собой катионами Са, которые находятся в межслоевом пространстве. Проведенный в [Eremin et al., 2016] кристаллохимический анализ экспериментальной и теоретической информации позволил сделать вывод, что для стехиометрии  $CaAl_2O_4$  при *P-T* условиях, соответствующих мантии Земли, могут проявляться лишь эти две модификации CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При этом поле устойчивости «марокитовой» ромбической модификации должно покрывать практически весь *P-T* мантийный диапазон.

Поиск возможных кислородных фаз высокого давления, аккумулирующих Са и Аl, среди соединений с формулой CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, был осуществлен с использованием эволюционного подхода, реализованного в программном комплексе USPEX [Oganov and Glass, 2006]. Расчеты кристаллических структур осуществлялись с помощью программ GULP 4.5 [Gale, Rohl, 2003], Quantum Espresso [Giannozzi et al., 2009] и VASP [Kresse and Furthmüller, 1996]. Визуализация кристаллических структур осуществлялась при помощи пакета VESTA [Momma and Izumi, 2011]. Для моделирования структур был использован частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия из работы [Eremin et al., 2016], хорошо зарекомендовавший себя при моделировании оксидов и силикатов. Расчеты проводились при давлениях 50, 100 и 150 ГПа. Из всех популяций полученных структур для каждого давления выбирались десять лучших представителей, обладающих наименьшими значениями энтальпии. Дальнейшая энергетическая оптимизация этих структур проводилась с использованием ab initio расчетов.

В таблице 1 приведены наиболее выгодные по энергии кристаллических структуры для состава CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по результатам настоящих расчетов. Разница в энтальпии приведена относительно наилучшей

Ранг пробной структуры	Пространственная группа	$\Delta H$ , эВ GULP	$\Delta H$ , эВ <i>ОЕ</i> (после оптимизации)	Ранг структуры после <i>ab initio</i> оптимизации
10 01		Р=50 ГПа		
1	Рпта (новый стр.тип – рис. 1г)	0	0	1
2	<i>Стст</i> (стр. тип марокита – рис. 1 <i>а</i> )	0.605	0.166	2
3	$P2_1/m$	0.702	0.200	4
4	C2/m	0.889	0.177	3
5	P4/nmm	1.008	0.471	6
		Р=100 ГПа		
1	<i>Рпта</i> (стр. тип марокита – рис. 1 <i>а</i> )	0	0	1
2	Рпта (новый стр.тип – рис. 1г)	1.593	0.370	2
3	<i>Стст</i> (стр. тип марокита – рис. 1 <i>а</i> )	1.737	0.468	3
4	$P2_1/m$	2.353	0.614	4
5	C2/m	3.227	0.615	5
		Р=150 ГПа		
1	<i>Рпта</i> (стр. тип марокита – рис. 1 <i>а</i> )	0	0	1
2	<i>Стст</i> (стр. тип марокита – рис. 1 <i>а</i> )	1.952	0.511	3
3	Рпта (новый стр.тип – рис. 1г)	2.113	0.463	2
4	Ст	3.679	1.086	4
5	Сс	3.733	1.200	6

Таблица 1. Результаты эволюционного поиска с использованием комплекса USPEX наиболее выгодных кристаллических структур для состава CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

структуры. В правом столбце показан ранг структуры после *ab initio* оптимизации.

Как видно из таблицы, среди найденных эволюционным поиском энергетически наилучших фаз присутствуют экспериментально изученные структуры с октаэдрической координацией алюминия, что говорит об эффективности эволюционного подхода в данном случае. *Рпта* «марокитовая» модификация является наиболее энергетически выгодной при давлениях 100 и 150 ГПа. *Р2*<sub>1</sub>/*т* модификация менее предпочтительна по энергии и пропускает впереди себя несколько гипотетических структур. Во всех расчетах среди наиболее выгодных по энергии структур при давлении 50 ГПа присутствует ранее не наблюдавшаяся ромбическая модификация (рис. 1г). При давлениях 100 и 150 ГПа эта гипотетическая структура уступает по энергии «марокитовым» модификациям, а при давлении 50 ГПа является вообще наилучшей. В структуре этой гипотетической модификации CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (пр. гр. *Pnma*) атомы Al занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции и находятся в октаэдрах атомов O, образуя «стенки» из четырёх связанных по ребрам AlO<sub>6</sub> двух ориентаций. В структуре наблюдаются



Рис. 1. Известные и гипотетические структуры CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> содержащие октаэдры AlO<sub>6</sub>: а) *Рпта*-модификация со структурным типом марокита; б) «слоистая» *P*2<sub>1</sub>/*m* модификация; в) предсказанная структура нерасшифрованной фазы из работы [Ito et al., 2006] (пр. гр. *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2); г) новая гипотетическая *Рпта*-модификация. Крупными шарами показаны атомы Ca, полиэдрами – октаэдры AlO<sub>6</sub>

сдвоенные каналы, которые по топологии схожи с одиночными «марокитовыми» каналами. Атомы Са находятся в восьмивершинниках атомов О и заполняют все пустоты каналов структуры. Полиморфный переход от новой гипотетической *Рпта* структуры с двойным каналом к «марокитовой», согласно настоящим расчетам, происходит при давлении 60 ГПа.

Из рис. 1 видно, что гипотетическая модификация CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со сдвоенным каналом является своеобразной переходной структурой между «слоистой» *P*2<sub>1</sub>/*m* (стабильной при более низком давлении) и «марокитовой» модификацией (стабильной при более высоком давлении). Этот процесс может быть схож с трансформацией политипов MgSiO<sub>3</sub> в процессе перехода в постперовскит [Oganov et al., 2005].

В результате расчетов с фиксированными параметрами элементарной ячейки была также найдена гипотетическая слоистая кристаллическая структура с пространственной группой  $P2_12_12$ . AlO<sub>6</sub> октаэдры в этой структуре сочленяются по ребрам и граням, образуя слои, между которыми располагаются атомы Ca. Сравнение теоретического дифракционного спектра этой предсказанной структуры с данными эксперимента [Ito et al., 1980] показало совпадение основных пиков теоретической и экспериментальной дифрактограммы, что позволяет говорить об идентичности предсказанной и синтезированной в работе [Ito et al., 1980] и до конца не расшифрованной в той работе фазы.

Благодарности. Авторы выражают глубокую признательность доктору физ.-мат. наук, профессору РАН Оганову Артему Ромаевичу за помощь и консультации при проведении эволюционных подходов. Основная часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и на суперкомпьютере Сколковского института наук и технологий.

- Марченко Е.И. и др. Са- и Мд перовскитовые фазы мантии земли как возможный резервуар А1 по данным компьютерного моделирования // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2017. № 4. С. 3–7.
- Becker D.F., Kasper J.S. The structure of calcium ferrite // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 332–337.
- Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I. Atomistic and ab-initio modeling of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> highpressure polymorphs under Earth's mantle conditions // Cryst. Reports. 2016. V. 61. N. 3. P. 432–442.
- Gale J.D., Rohl A.I. The General Utility Lattice Program (gulp) // Molecular Simulation 2003. V. 29. N. 5. P. 291–341.
- Giannozzi et al. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21(39). P. 395502.
- Ito S. et al. High-pressure modifications of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Materials Research Bulletin. 1980. V. 15. P. 925–932.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. 1996. B.54, P. 11169–11186.
- Lazic B. et al. On the polymorphism of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structural investigations of two high pressure modifications // Solid State Sciences. 2006. V. 8. P. 589–597.
- Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
- Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. Art. 244704.
- Oganov A.R. et al. Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase // Nature. 2005. V. 438. P. 1142–1144.
- Yamanaka T., Uchida A., Nakamoto Y. Structural transition of post-spinel phases CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under high pressures up to 80 GPa // American Mineralogist. 2008. V. 93. Pp. 1874–1881.

# АНАЛИЗ СИММЕТРИИ СТРУКТУР Rb-БОРОЛЕЙЦИТА Rb(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> И БОРОПОЛЛУЦИТА Cs(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

### Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, t eremina@list.ru

Исследованы структуры Rb-боролейцита  $Rb(BSi_2)$ O<sub>6</sub> (I) и борополлуцита Cs $(BSi_2)O_6(II)$ , относящиеся согласно принятой систематике цеолитов к структурному типу лейцита [Baerlocher, McCusker, 2017]

Монокристаллы **(I)** и **(II)** получены в гидротермальных условиях в системе  $A_2O-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ , где A = Rb, Cs, при давлении  $p \sim 80-90$  атм. %. и t = 280 °C в присутствии ионов  $CO_3^{2-}$  в качестве минерализаторов при концентрации 15 вес. %.

Кристаллы I и II бесцветные, прозрачные, блестящие, изометричные, ограненные. Характерны сростки в виде «виноградных гроздьев». Определенный на микрозондовом комплексе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV состав фаз I и II показал присутствие лишь атомов Rb и Si и Cs и Si соответственно. Характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

Обе структуры,  $Rb_{1.0}(B_{0.333}Si_{0.667})_3O_6$  и  $Cs_{0.87}(B_{0.290}Si_{0.710})_3O_6$ , имеют идентичные друг другу каркасы, в которых диагональные алмазные клиноплоскости размножают тетраэдры в перекрестные кристобалитовые цепочки, конденсирующиеся в каркас лейцитового типа (рис. 1). Тетраэдры изоморфно заселены двумя сортами атомов В и Si в

соотношении 1:2 с небольшим отклонением в пользу кремния для борополлуцита. Щелочные элементы находятся в пустотах каркаса и имеют высокие координационные числа (табл. 2). Обе структуры практически идентичны, несмотря на то, что описываются различными группами, связанными соотношением группа-подгруппа.

Сходство топологии каркасов обуславливает отсутствие значимого сигнала ГВГ, несмотря на ацентричность структуры Rb-боролейцита. Вероятно, его псевдосимметрия, отвечающая надгруппе, определяет склонность к столь явно выраженному двойникованию. Немалую роль играет размер щелочного иона, так что для крупного Cs осуществлен центросимметричный вариант, в то время, как для меньшего Rb реализуется ацентричная структура при склонности к псевдо-центру инверсии. Несколько завышенные факторы расходимости для низкотемпературных экспериментов можно связать с возможными предпосылками фазовых превращений, которые, однако, не выявлены при температурах экспериментов.

В структурном типе лейцита-поллуцита и его производных боролейцита и борополлуцита роль щелочных металлов весьма велика и напрямую опре-

Таблица	1. Характеј	ристики экс	перимента и	параметры	уточнения	структур I	иII

Хим. формула	Rb <sub>1.0</sub> (B <sub>0.33</sub>	<sub>3</sub> Si <sub>0.667</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	Cs <sub>0.87</sub> (B <sub>0.29</sub>	<sub>00</sub> Si <sub>0.710</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>6</sub>			
Температура, К	293	120	293	120			
М	248	3.46	280.87				
Пр. гр., Z	I-43	<i>d</i> , 16	Ia3a	<i>l</i> , 16			
a (Å)	12.7868(7)	12.7571(7)	12.9992(7)	13.0029(8)			
V, Å <sup>3</sup>	2090.7(2)	2076.1(2)	2196.6(2)	2198.5(2)			
D <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	3.157	3.180	3.397	3.394			
Излучение		Mo	o-K <sub>a</sub>				
μ	9.8	389	6.3	316			
Размер образца, мм	0.22×0.	22×0.22	0.11×0.	11×0.11			
Дифрактометр		Bruker SMAF	AT APEX DUO				
Число параметров	3	52	1	7			
Rall	0.0232	0.0241	0.0217	0.0290			
Rgt, Rwgt	0.0226, 0.0535	0.0214, 0.0517	0.0204, 0.0493	0.0278, 0.0608			
S	1.273	1.168	1.341	1.356			
Δ	-1.190/+0.577	-1.067/+0.302	-0.649/+0.127	-0.879/+0.160			
Программы		SH	ELX				

	293	K	100 K				
Т	<b>Rb</b> –O x12	3.290	<b>Rb</b> –O x12	3.269			
1	<b>Si</b> –O x4	1.558	<b>Si</b> –O x4	1.565			
п	<b>Cs</b> –O x12	3.298	<b>Cs</b> –O x12	3.302			
ш	Si - Ox4	1.560	Si - Ox4	1.560			

Таблица 2. Средние межатомные расстояния в координационных полиэдрах

деляют модификации и пространственные группы, которые отличаются для соединений с различными катионами. Для лейцита (К) наиболее характерна тетрагональная модификация (пр. гр. 14,/а), а кубическая (пр. гр. *Ia3d*) известна лишь при температурах выше 983К [Dove et al., 1993]. Для поллуцита (Cs) кубическая модификация стабильна при охлаждении вплоть до температуры 248 К, ниже которой наблюдается переход в тетрагональную фазу I4,/acd [Yanase et al., 1997]. Для лейцитов, полученных ионным замещением,  $Rb_{_{0.99}}Cs_{_{0.01}}Al_{_{0.99}}Si_{_{1.99}}O_6$  и  $Cs_{_{0.96}}K_{_{0.01}}Ca_{_{0.01}}Al_{_{1.00}}Si_{_{1.99}}O_6$ (фактически поллуцита), было установлено, что точка фазового превращения в соединениях смещается в зависимости от количества крупного катиона. Область существования кубической фазы расширяется, сдвигаясь в область низких температур при переходе от атомов К к Rb и Cs от 948 К до ~760 К и ~400 К соответственно [Palmer et al., 1997].

Для К-боролейцита, в котором атомы Al заменены на атомы B, была установлена кубическая структура с пр. гр. *I*-4*cd*, которая не была характерна ни для одного представителя семейства структур с Al. Для фазы I (Rb-боролейцита) также не наблюдается тетрагональной модификации ни при обычных условиях, ни при низких температурах, и сохраняется та же пр. группа *I*-4*cd*. Характерно проявление двойникования, которое, по-видимому, связано с тенденцией к «кубизации» структуры с увеличением ионного радиуса Rb по сравнению с K.

Для борополлуцита [Bubnova et al., 2004] была установлена пр. группа *Ia3d*, характерная и для поллуцита. Исследование структуры **II** вплоть до низких температур показывает сохранение данной пр. группы в отличие от поллуцита, для которого фазовый переход в тетрагональную структуру был обнаружен при 248K [Kobayashi, 2006]. Для дефектных составов,  $Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O_6$ ,  $Cs_{0.8}Al_{0.8}Si_{2.2}O_6$  и  $Cs_{0.75}Al_{0.75}Si_{2.25}O_6$ , обнаружено подавление фазового превращения в тетрагональную модификацию вплоть до температур 123K и ниже. Это подобно результату, полученному для борополлуцита II  $Cs_{0.87}(B_{0.290}Si_{0.710})_3O_6$ , обладающего дефектностью заполнения позиции Cs.

**Выводы.** Подтверждена определяющая роль крупных катионов для реализации и сохранения



Рис. 1. Каркас в структурах кубических боролейцитов (борополлуцита), проекция вдоль оси 3; показаны тетраэдры каркаса, шары – атомы щелочных металлов, тонкой линией дана кубическая ячейка

пространственных групп *I*-4*cd* или *Ia*3*d* в структурах кристаллов Rb-боролейцита и борополлуцита в широком интервале температур вплоть до 100 К. Показано, что велика также роль более мелких катионов в тетраэдрах, а именно замена Al на B.

- Baerlocher C., McCusker L.B.: Database of Zeolite Structures: http://www.iza-structure.org/databases, 2017.
- Bubnova R.S., Stepanov N.K., Levin A.A., Filatov S.K., Pafler P., Meyer D.C. Crystal structure and thermfl behavior of boropollucite CsBSiO<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // Sol. St. Sciences 2004. V. 6. P. 629.
- Dove M.T., Cool T., Palmer D.C. On the role of Al-Si ordering in the cubic-tetragonal phase transition of leucite. // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 486.
- Kobayashi H., Sumino S., Tamai S., Yanase I. Phase Transition Lattice Thermal Expantion of Cs-Deficient Pollucite, Cs<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>2+x</sub>O<sub>6</sub> (x≤0.25), Compounds. // J. Am. Cer. Soc. 2006. V. 89. P. 3157.
- Palmer D.C., Dove M.T., Iberrson R.M., Powell B.M. Structural behavior, crystal chemistry, and phase transitions in substituted leusite: High-resolution neutron powder diffraction studies. // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 16.
- Yanase I., Kobayashi H., Shibasaki Y., Mitamura T. Tetragonal-to-cubic structural phase transition in pollucite by low-temperature X-ray powder diffraction. // J. Am. Cer. Soc. 1997. V. 80. P. 2693.

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

#### Замковская А.И., Максимова Е.М.

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, trabem.z@gmail.com

Информация о глубинах Земли поступает к нам главным образом в виде скоростей сейсмических волн из геофизических данных. Для того чтобы построить адекватную минералогическую модель строения Земли, необходимо знать свойства отдельных породообразующих минералов. Изучение упругих свойств остается на сегодняшний день сложной и актуальной задачей в области минералогии, физической химии, физики твердого тела, [Кантор, 2007].

Целью данной работы было исследование и визуализация анизотропии упругих свойств кристаллов.

Под действием напряжения форма твердого тела изменяется. При достаточно малых напряжениях деформация пропорциональна величине приложенного напряжения. Согласно закону Гука:

$$arepsilon_{ij} = S_{ijlm} \sigma_{ij}$$
 (1)  
Справедлив и обратный закон

 $\sigma_{ij} = C_{ijlm} \varepsilon_{ij}$  (2) В формулах (1) и (2)  $S_{ijlm}$  – тензор коэффициентов упругой податливости, а  $C_{ijlm}$  – тензор коэффициентов упругой жесткости, [Максимова, 2002]. В развернутом виде уравнения (1) и (2) представляются девятью уравнениями с 81 коэффициентами S и C. Совокупность ( $S_{iilm}C_{iilm}$ ) образует тензор четвертого ранга. Поскольку тензоры деформаций и напряжений – симметричные тензоры второго ранга (т.е.  $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{ii}$ ), то независимых компонент в S и C будет не 81, а только 36.

Для сокращения числа индексов вводят так называемые матричные обозначения, согласно которым пары индексов заменяются однократными:

$$11 \rightarrow 1; 22 \rightarrow 2; 33 \rightarrow 3; \begin{array}{c} 32\\23 \end{array} \rightarrow 4; \begin{array}{c} 13\\31 \end{array} \rightarrow 5; \begin{array}{c} 21\\12 \end{array} \rightarrow 6$$

В таком обозначении S и C уже не являются тензорами, а представляют из себя квадратную матрицу 6-го порядка. Компоненты этих матриц удовлетворяют условию симметрии  $C_{mn} = C_{nm}$  и  $S_{mn} = S_{nm}$ , [Александров, 2000]. Из этого условия следует, что из 36 упругих постоянных лишь 21 является в общем смысле независимыми. Число независимых компонент уменьшается с повышением симметрии. Так, в среде кубической симметрии число независимых постоянных всего три.

Для наглядного представления анизотропии свойств и точного определения величины свойства

вдоль произвольного направления удобно использовать указательную поверхность, радиус-векторы которой характеризуют относительные величины свойства в данном направлении. Для коэффициента упругой податливости и коэффициента упругой жесткости уравнение указательной поверхности имеет следующий вид:

$$S_n = S_{ijkl} n_i n_j n_k n_l \tag{3}$$

 $C_n = C_{ijkl} n_i n_j n_k n_l$ (4) где *n* – проекции единичного вектора направления

на оси координат, выбранные в соответствии с кристаллофизическими правилами установки. Для создания трехмерных, вращающихся моделей

указательных поверхностей удобно использовать пакет прикладных программ MathCad. Большие математические возможности этого пакета делают его удобным инструментом физических исследований.

В рамках этого пакета была написана программа, позволяющая строить указательные поверхности упругих коэффициентов. Программа позволяет определить максимальное и минимальное значение упругих свойств, определить их симметрию и анизотропию.

Рассмотрим указательные поверхности упругих свойств на примере одного из самых распространенных минералов в земной коре – кварца. Кварц принадлежит к тригональной системе и к классу 32.

Классу симметрии кварца соответствует следующая матрица коэффициентов упругой жесткости:

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix},$$

где С<sub>11</sub>=84.84 ГПа, С<sub>12</sub>=5.32 ГПа, С<sub>13</sub>=12.24 ГПа, С<sub>14</sub>=-17.66 ГПа, С<sub>33</sub>=105.44 ГПа, С<sub>44</sub>=57.55 ГПа, при температуре *Т*=300 К, [de Boer, 1996].

На рисунке 1 и 2 представлены указательные поверхности коэффициента упругой податливости и коэффициента упругой жесткости кварца. Форма и ориентировка указательных поверхностей упругих свойств кварца относительно кристаллической си-



Рис. 1. Указательная поверхность коэффициента упругой податливости S кварца и ее проекция на координатную плоскость XOY



Рис. 2. Указательная поверхность коэффициента упругой жесткости С кварца и ее проекция на координатную плоскость XOY

стемы координат зависит от симметрии кристалла и описывается классом симметрии 3m в соответствии с принципом Неймана: симметрия кристаллического свойства должна включать в себя элементы симметрии самого кристалла.

- Александров К.С., Продайвода Г.Т. Анизотропия упругих свойств минералов и горных пород. СО РАН, 2000, 347 с.
- Кантор А.П. Изучение упругих свойств минералов при высоких давлении и температуре на примере вюстита и железо-никелевого сплава // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геологоминералогических наук, Москва, 2007. 169 с.

- Максимова Е.М. Тензорные свойства кристаллов. // Метод. пособие для практических занятий по курсу «Кристаллофизика», Симферополь, ТНУ. 2002. 23 с.
- de Boer K., Jansen A.P.J., van Santen R.A., Watson G.W., Parker S.C. Free-energy calculations of thermodynamic, vibrational, elastic, and structural properties of a-quartz at variable pressures and temperatures // Condens. Matter, 1996, 54, p. 826-835.

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ОТЖИГ КАК «ИНСТРУМЕНТ» ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗЕРЕН ЦИРКОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В.

#### Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, г. Екатеринбург, zamyatin@igg.uran.ru

Циркон – минерал-геохронометр с высокой устойчивостью U-Th-Pb-системы и низкой емкостью матрицы к нерадиогенному Рb. При распаде радионуклеидов минерал аккумулирует структурные повреждения (метамиктизируется), что понижает его «резистентность» к вторичным воздействиям, в частности, при метаморфизме. Вторичные преобразования сопровождаются нарушением изотопной системы минерала и изменением его микроэлементного состава; при повышенных р-Т-условиях они происходят более интенсивно. Для решения петрогенетических и геохронологических задач актуально изучение перераспределения примесных элементов, изменение фазового состава и внутреннего строения циркона в результате внешних высокотемпературных (высокобарических) воздействиях. Подобное исследование актуально и в связи с использованием матрицы циркона для создания керамик и покрытий, стабильных до 1900-2000 °C, а также эффективных люминофоров и диэлектрических материалов; термические характеристики последних являются определяющими при их техническом использовании. Несмотря на длительную историю изучения термоиндуцированной перестройки дефектной структуры и химической гетерогенности природных и синтетических цирконов

(см. например, [Ginster et al., 2019]), лишь в единичных работах рассматриваются температурные эффекты во вторично измененных цирконах, насыщенных водой, редкоземельными, радиоактивными и неформульными элементами [Váczi et al., 2009; Pidgeon et al., 2017]. Подобные цирконы представляют собой достаточно специфическую и сложную разновидность, но интересную с позиций геохронологических и технических приложений. Настоящая работа продолжает авторские исследования особенностей метамиктного состояния природных цирконов с повышенными содержаниями примесных элементов [Вотяков и др., 2014] и посвящена изучению влияния высокотемпературного лабораторного отжига на их внутреннее строение, структурное состояние, примесный состав, люминесцентные и колебательные свойства.

Образцы и оборудование. Исследование химического состава зерен циркона К1098 из метаморфитов Талдыкского блока Мугоджар, Южный Урал (проба 98, согласно [Краснобаев, Давыдов, 1999]) выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Сатеса SX100; зерна монтировались в шашку из эпоксидной смолы, шлифовались и полировались алмазными порошками, пастами и коллоидными



Рис. 1. CL- (а, г), BSE- (в, е) и оптические темнопольные изображения (рассеянный свет) (б, д) исходного (а-в) и отожженного (г-е) зерна циркона Мугоджар. Красным выделены участки, в которых «оптимизации» яркости и контраста CL не проводилось; 1-15 – точки регистрации рамановских спектров



Рис. 2. Рамановские спектры в различных точках (1-15) зерна циркона Мугоджар после его высокотемпературного лабораторного отжига. 1-15 – положение точек регистрации спектров представлено на рис. 1е

жидкостями с размерностью абразива от 10 мкм до 50 нм. Люминесцентные и колебательные свойства проб изучены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution при возбуждении лазерными линиями 488 и 633 нм; внутреннее строение зерен – на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6390LV с приставкой дифракции отраженных электронов EBSD NordlysNano. Были изучены зерна цирконов как в исходном состоянии, так и после лабораторного отжига на воздухе при 1400 °C в течение 96 ч в керамических тиглях на основе  $Al_2O_3$ .

**Результаты и обсуждение.** В исходном состоянии для зерен циркона (рис.1а) характерно наличие внешней оболочки, практически стерильной от примесей, и ядра с повышенным содержанием Hf и U (до 1.6 и 4 мас. %), Y, Yb, тяжелых P3Э и неформульных элементов (Fe - до 8; Ca - до 0.31; A1 - до 0.73; воды - до 6.43 и F - до 1.34 мас. %). Наличие последних в составе ядер является признаком преобразования этих зон зерна минерала под действием водного флюида [Geisler et al., 2007]. Внешние оболочки и ядра значимо различаются по степени метамиктности – она варьирует от низкой до высокой при переходе от оболочек к ядрам, на что указывают вариации от 5 до 35 см<sup>-1</sup> значений ширины линии  $\Delta v_3(SiO_4)$  рамановского рассеяния (PP).

Высокотемпературный лабораторный отжиг практически полностью залечивает накопленные дефекты авторадиационной природы в ядрах зерен и существенно влияет на свойства циркона (см. например [Váczi et al., 2009]): окраска ядра исследованных цирконов изменяется после отжига с коричневой на мутно-белую (рис. 16, д), но при этом ядра сохраняют обильное количество минеральных включений (рис. 1в, е); яркость CL ядер возрастает (рис. 1а, г); линии на спектрах РР и фотолюминесценции сужаются и сдвигаются в низкочастотную область. Отжиг приводит к изменению внутреннего строения ядер с перераспределением элементов в матрице и образованием новых фаз (?). В ядрах отожженных зерен (рис. 1е) фиксируется как основная фаза циркона, так и поры, минеральные включения, «червовидные» участки с повышенным содержанием О, проявляющиеся по слабой интенсивности на BSE-изображении, и яркие BSE-участки с крайне высоким содержанием РЗЭ (Dy-Lu до 3 мас. %) и Ү (до 9 мас. %). Данные участки характеризуются спектром PP с линией  $v_3(SiO_4)$  шириной до 9 см<sup>-1</sup> (в основной фазе циркона ширина составляет 4-5 см<sup>-1</sup>, рис. 2); представляется, что наблюдаемое уширение обусловлено химическим разупорядочением матрицы циркона за счет повышенного содержания гетеровалентных примесей. По данным EBSD на участках с высокой BSE-интенсивностью, кроме насыщенного примесями циркона, фиксируется фаза субмикронного размера с моноклинной структурой, нехарактерной для минерала.

Авторы благодарны Краснобаеву А.А. за предоставленные образцы цирконов. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке темы №0316-2019-0004 государственного задания ИГГ УрО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Доклады Академии Наук, 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.

- 2. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // Доклады Академии наук, 1999. Т. 366. № 1. С. 95–99.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Reequilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts // Elements, 2007. V. 3. Iss.1. P. 43-50.
- Ginster U., Reiners P.W., Nasdala L., Chanmuang N. C. Annealing kinetics of radiation damage in zircon // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019. V. 249. P. 225–246.
- Pidgeon R.T., Chapman P.G., Danišík M., Nemchin A.A. Dry annealing of metamict zircon: A differential scanning calorimetry study // American Mineralogist, 2017. V. 102. P. 1066–1072.
- Váczi T., Nasdala L., Wirth R., Mehofer M., Libowitzky E., Häger T. On the breakdown of zircon upon "dry" thermal annealing // Mineralogy and Petrology, 2009. V. 97. P. 129–138.

# ОСОБЕННОСТИ АКЦЕССОРНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ТУРГИНСКОГО МАССИВА АМАЗОНИТСОДЕРЖАЩИХ Li-F ГРАНИТОВ В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ И ЕЁ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

#### Иванова А.А., Сырицо Л.Ф.

#### Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург, st022316@student.spbu.ru

В Восточном Забайкалье с массивами амазонитсодержащих редкометальных Li-F гранитов (РГ) ассоциирует Та-оруденение (Орловский, Этыкинский, Ачиканский массивы). На их фоне выделяется Тургинский массив, где не происходит концентрирование традиционных для таких систем рудных элементов – Li и Ta. Сопоставление петрохимии, геохимии выявило ряд особенностей состава исходного расплава и путей эволюции Тургинского массива [Иванова, Сырицо, 2018]. Тургинский интрузив является полиформационным и состоит из двух разновозрастных комплексов пород: шахтаминского монцодиорит-гранодиоритового и кукульбейского гранит-лейкогранитового, с которым традиционно и связывается редкометальное оруденение. В рамках последнего выделяется ряд дифференциатов, состоящий из трех фаз, представленных соответственно биотитовыми, протолитионитовыми и амазонитовыми гранитами. Наиболее характерной особенностью формирования изучаемого массива является существенный подъем температуры кристаллизации главной фазы относительно ранней и инверсия геохимической специализации пород с ведущей ролью легких РЗЭ, Zr, Th, U. Главным отличием от рудоносных массивов Восточного Забайкалья являются отсутствие топаза, типичной для массивов РГ структуры «снежного кома» («snow-ball кварц»), ограниченный ряд дифференциации слюд от биотита до протолитионита-циннвальдита.

Объектом настоящего исследования явилось изучение акцессорных минералов в ряду дифференциатов. На данном этапе исследования эти минералы изучены в шлифах и шайбах с мономинеральными фракциями при помощи сканирующей электронной микроскопии с оценкой состава и примерной стехиометрии.

В биотитовых гранитах ранней фазы присутствуют циркон, гранат, апатит, флюорит, оксиды железа, монацит, ксенотим, ильменорутил. В протолитионитовых гранитах происходит резкое обогащение акцессорной минерализации, здесь появляются новые минералы: Fe-колумбит, гематит, алланит, торит, уранинит, другие ближе не определенные минералы U, Th и Nb, флюоцерит, бастнезит, паризит, галенит.

Типоморфной становится редкоземельная и Th-U минерализация. Это сказывается и на сквозных минералах, таких как циркон, в составе которого установлен скачкообразный подъем содержаний ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> в среднем до 3 и 7 масс. % соответственно, в отдельных случаях до 15 масс. % этих оксидов, и образование самостоятельных U-Th фаз в виде микровключений [Иванова и др., 2018]. Преимущественное развитие получает циртолит. В амазонитовых гранитах к этим минералам добавляются касситерит, сфалерит, стибнит, ближе не определенный силикат Y (предположительно иттриалит).

Таким образом, в протолитионитовых и амазонитовых гранитах Тургинского массива впервые для редкометальных Li-F гранитов Восточного Забайкалья обнаружены редкие фториды, фторкарбонаты и силикаты легких РЗЭ и Y: флюоцерит (La,Ce)F<sub>3</sub>, алланит (TR,Ca)<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>]O[O,OH] и предположительно иттриалит Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, бастнезит (Ce,La,Y) CO<sub>3</sub>F и паризит Ca(Ce,La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>.

В рудоносных массивах значительная часть тантала заключена в минералах группы колумбита-танталита, в меньшей мере пирохлора-микролита и в касситерите. В Тургинском массиве минералы группы колумбита-танталита представлены исключительно ферроколумбитом Fe<sup>2+</sup>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> с низкими содержаниями Мп и Та. Часто встречается в сростках с касситеритом (в амазонитовых гранитах), иногда встречается в ассоциации с цирконом, монацитом, торитом, ильменитом, может развиваться по трещинкам в слюде. В ряде случаев установлено обрастание колумбита урансодержащей фазой (до 20 масс. % UO<sub>2</sub>), а также срастание с волокнистым U-минералом с эмпирической формулой  $(U_{0.92}Ca_{0.19}Pb_{0.04}Th_{0.02})_{\Sigma=1.17}(Nb_{0.93}Al_{0.35}Si_{0.29}Fe_{0.14})_{\Sigma1.71}O_6.$ Внутри кристаллов колумбита зональность не выявлена. Из примесей преобладают титан до 2.9 масс. % TiO<sub>2</sub> (среднее 1.2) и вольфрам до 5.4 масс. % WO<sub>3</sub> (среднее 2.2), иногда присутствуют олово до 0.8 масс. % SnO<sub>2</sub> (преимущественно в протолитионитовых гранитах) и скандий до 0.2 масс. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Колумбит из протолитионитовых гранитов демонстрирует некоторую вариацию по Mn/(Mn+Fe)=0.22±0.09 при Ta/(Ta+Nb)=0.04±0.02, а колумбит из амазонитовых гранитов - по Та/(Та+Nb)=0.09±0.06 при выдержанной

марганцовистости 0.27±0.02. В отличие от Тургинского массива для минералов группы колумбита-танталита в пределах известных рудоносных массивов региона характерно дискретное возрастание марганцовистости и танталистости вплоть до образования танталита-(Mn) в поздних дифференциатах [Melcher et al., 2016; Вэнь, Баданина, 2010]. По составу колумбиты Тургинского массива сходны с колумбитами из Зашихинского массива щелочных РГ, имеющими средние значения характеристических отношений Mn/(Mn+Fe)=0.29 и Та/(Та+Nb)=0.14 [Владыкин и др., 2016]. Таким образом, состав колумбитов можно считать ещё одной предпосылкой для отнесения РГ Тургинского массива к иному геохимическому типу, отличному от классических для Восточного Забайкалья плюмазитовых Li-F гранитов, завершающихся образованием амазонитовых гранитов с танталитом и микролитом.

Наиболее яркой особенностью акцессорной минерализации изучаемого массива является обилие фторидов и фторкарбонатов легких РЗЭ. Сквозным минералом класса фторидов является флюорит. В ряду дифференциатов изменяется его состав: в гранитах главной и заключительной фаз в нем появляются примеси Y и РЗЭ вплоть до образования иттрофлюорита с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5 масс. %. В ряде случаев установлено развитие РЗЭ-минерализации по флюориту.

Флюоцерит, как правило, приурочен к слюде или флюориту. Встречается как в виде образований неясной формы (до 250 мкм), так и хорошо ограненных идиоморфных кристаллов размером 100-120 мкм короткопризматически-таблитчатой гексагональной формы, а также в сростках со слюдой. Состав в целом выдержанный (37.5 масс. % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17.4 масс. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.5 масс. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), во флюоцерите из амазонитовых гранитов установлено небольшое увеличение роли Th, Ca, Si в числе примесей, что соответствует эмпирической формуле (Ce<sub>0.58</sub>La<sub>0.29</sub>Nd<sub>0.12</sub>  $Pr_{0.04}Si_{0.04}Ca_{0.03}Th_{0.03})_{1.12}F_3$ . Часто фиксируется наличие кислорода вплоть до 8 масс. %, что согласуется с литературными данными [Фельдман и др., 1973]. Во многих случаях флюоцерит окружен бастнезитом, что можно интерпретировать как процесс замещения и образования псевдоморфоз бастнезита по флюоцериту. Согласно исследователям амазонитовых гранитов Северного Тянь-Шаня [Фельдман и др., 1973], наличие в гранитоидах флюоцерита свидетельствует о повышенной щелочности в пределах плюмазитового петрохимического типа. Авторы называют флюоцерит «типоморфным минералом одного из подтипов редкометальных гранитов, а

именно плюмазитовых амазонитсодержащих колумбитоносных гранитов».

Фторкарбонаты бастнезит и паризит относятся к наиболее поздней парагенетической ассоциации, развиваются преимущественно по флюоцериту и алланиту. Согласно результатам микрозондового анализа преимущественно распространен бастнезит-(Се) с содержанием (в масс. %): F – 6.7, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 35.2, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11.2, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.6, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.2, Ca – 1.5, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.8, Th – 2.3. Можно предположить следующую последовательность формирования минералов: флюорит  $\rightarrow$  флюоцерит  $\rightarrow$  бастнезит; а также алланит  $\rightarrow$  бастнезит. При этом замещение флюоцерита идет преимущественно с внешнего края, а алланит разъедается изнутри по многочисленным трещинам.

Из сквозных фосфатов распространен преимущественно монацит, ксенотим встречается реже. Вероятно, это связано с общим преобладанием легких РЗЭ в составе расплава. Монациты из биотитовых гранитов имеют максимальную концентрацию Th и U, монациты из амазонитовых гранитов имеют максимум содержаний РЗЭ и Y. Для монацитов из рудоносных массивов наблюдается обратная тенденция [Борисова и др., 2018]. В биотитовых гранитах ранней фазы довольно широко представлен фторапатит.

В протолитионитовых гранитах (а изредка и в амазонитовых гранитах) отмечены многочисленные находки торита в гематитовой (установлено по данным СЭМ и рамановской спектроскопии) оторочке толщиной в среднем 30 мкм, что отражает повышение железистости на этапе формирования пород главной фазы, которое фиксируется в общем составе пород и замещении биотита Li-сидерофиллитом.

Минералого-геохимические исследования дают основание полагать, что специфический набор минералов может наравне с геохимическими особенностями пород являться предпосылкой для отнесения гранитов Тургинского массива к особому подтипу – плюмазитовым амазонитсодержащим колумбитоносным гранитам повышенной щелочности с обильной Zr-REE-Th-U-Nb минерализацией. Установленный набор минералов можно считать типоморфным для принципиально нового для Забайкалья подтипа плюмазитовых редкометальных гранитов.

Микрозондовые и рамановские исследования выполнены в Ресурсном Центре СПбГУ «Геомодель» при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N и рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 18-05-00957.

- Борисова Е.Б., Иванова А.А., Баданина Е.В. Акцессорные минералы Тургинского массива амазонитовых гранитов в Восточном Забайкалье // Новое в познании процессов рудообразования: Восьмая Российская молодёжная научно-практическая Школа, Москва, 26-30 ноября 2018 г. Сборник материалов - Электрон. дан. (1 файл: 45 Мб) - М.: ИГЕМ РАН, 2018.
- Владыкин Н.В., Алымова Н.В., Перфильев В.В. Геохимические особенности редкометальных гранитов Зашихинского массива, Восточный Саян. // Петрология, 2016, том 24, № 5, с. 554–568.
- Вэнь Ц., Баданина Е.В. Сравнительный анализ колумбитов-танталитов из месторождений гранитов восточного Забайкалья и юго-восточного Китая // Материалы молодежной научной конференций, посвященной памяти К.О. Кратца. г. Санкт-Петербург. 18-25 октября 2010 г. 2010. Т. 1. С. 169–172.
- Иванова А.А., Сырицо Л.Ф. Геохимические предпосылки безрудности Тургинского массива амазонитовых гранитов в Восточном Забайкалье. // Вопросы естествознания, № 3 (17), 2018. Иркутск.

- Иванова А.А., Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Сагитова А.М. Циркон полиформационного Тургинского массива с амазонитовыми гранитами (Восточное Забайкалье) и его петрогенетическое значение. ЗРМО. 2018. № 6. С. 1-21.
- Фельдман Л.Г., Сурков Б.К., Столярова Т.И. Флюоцерит из редкометальных гранитов Северного Тянь-Шаня и некоторые данные к генетической минералогии фторидов редкоземельных элементов // Труды минералогического музея. Выпуск 22. Новые данные о минералах СССР. Наука, Москва, 1973 г., 216 стр.
- Melcher F., Graupner T., G\u00e4bler H.-E., Sitnikova M., Oberth\u00fcr T., Gerdes A., Badanina E., Chudy T. Mineralogical and chemical evolution of tantalum– (niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns // Ore Geology Reviews. Volume 89, October 2017, P. 946-987.

## ТЕХНОГЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ В СОВРЕМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

## Илгашева Е.О.<sup>1,2</sup>, Селезнев А.А.<sup>2</sup>, Ярмошенко И.В.<sup>2</sup>, Малиновский Г.П.<sup>2</sup>, Киселева Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, boomo4ka@mail.ru <sup>2</sup>Институт промышленной экологии УрО РАН, г. Екатеринбург <sup>3</sup>Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

#### Введение

Антропогенные отложения на урбанизированных территориях содержат в себе производные деятельности человека, в том числе: обломки строительных материалов, отходы металлургического производства, бытовой мусор, следы облагораживания территорий. Их изменение в поверхностных условиях под действием различных агентов ведет к созданию новых минеральных фаз, изменению механизмов миграции химических элементов и, как следствие, преобразованию геохимического фона. По наличию и преобладанию тех или иных частиц в поверхностном осадке, можно сделать выводы о типе промышленности, характерном для исследуемого региона, и степени его влияния, морфологических особенностях территории и, в меньшей степени, геологическом строении.

Цель исследования состоит в выделении и детальном изучении техногенных частиц из проб пылегрязевого осадка, оценке количества таких частиц и степени их преобразования. Цель достигается из того, что каждая частица имеет определенный химический состав и структуру, которые, в конечном счете, определяют её конституцию, физические и химические свойства, внешние признаки. К физическим свойствам относятся: блеск, цвет, твердость, упругость, плотность. К химическим – основность и окислительная способность шлаков, адгезионные свойства, химическая и коррозионная стойкость, растворимость. В отдельных случаях внешние признаки позволяют однозначно определить тип и генезис частицы.

#### Материалы и методы

Пробы поверхностного осадка отбирались в Екатеринбурге и Нижнем Новгороде в разных точках города, которые характеризуются различным геологическим и географическим расположением, годом и характером застройки, в различных функциональных зонах: на проезжей части, газонах, во дворах и на детских площадках. Для каждой пробы был проведен гранулометрический анализ методами сухого и мокрого ситования. Из пробы фракцией 250-1000 мкм отобраны частицы, для которых предполагается техногенный генезис. Отобранные техногенные частицы фотографировались с помощью оптического микроскопа Axioplan 2 фирмы Carl Zeiss и бинокуляра MБС-10, оснащенных фотоаппаратом Olypmus C-5060. Далее техногенные частицы изучались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [Власов и др., 2011]. Эти исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390/6390LV, оборудованном приставкой для энергетической дисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA Energy 350 X-Max 50 с полупроводниковым детектором.

Для обобщения полученной информации была составлена классификация техногенных частиц [Илгашева, Ярмошенко, 2018]. В качестве описываемых критериев были выбраны следующие: морфология частиц, цвет и прозрачность, степень окатанности, размер частиц, их химический состав, полученный с помощью методов СЭМ, и генезис [Суставов, 2007]. Цвет и прозрачность частиц напрямую зависят от их химического состава и преобладания тех или иных оксидов. Генезис определяет, прежде всего, такие параметры, как температура образования частицы и химический состав сырья для ее получения. К этому критерию можно отнести скорость остывания сырья, и особенности процесса кристаллизации. Форма частиц определяется генезисом и временем нахождения частицы в пылегрязевом осадке. Размер частиц указан в мкм, и верхняя граница размерности составляет 1000 мкм. Это обусловлено размером отверстий сит, используемых при гранулометрическом анализе проб. Минимальный размер частиц установлен с помощью методов СЭМ.

Исходя из этих данных, был сделан вывод по принадлежности частиц к определенному классу.

#### Выводы

На территории Екатеринбурга и Нижнего Новгорода суммарно было отобрано 155 проб пылегрязевого осадка. Из проб отобрано 172 частицы, для которых предполагается техногенное происхождение. Из них подтверждено техногенное происхождение у 116 частиц, что составляет 67 % от числа всех изученных частиц. Техногенные частицы могут быть отнесены



Рис. 1. Распределение техногенных частиц в поверхностном осадке

к 11 классам. Распределение частиц в поверхностном осадке представлено на рисунке 1. Среди изученных частиц преобладают шлаковые частицы (более 50 %), из них камневидные шлаки составляют 33 %, гранулированные – 19 %. Широко распространены обломки строительных материалов – штукатурки и керамического кирпича (11 % и 7 % соответственно) [Волженский и др., 1979]. Микросферы в сумме составляют 13 % от общего числа изученных частиц [Кизильштейн, 2008]. Меньше всего было обнаружено частиц тарного стекла (9 %) [ГОСТ 1103 – 55], краски (3 %), угольных частиц (2 %), фрагментов фольги (2 %) и автомобильных шин (1 %).

По результатам исследования, в т.ч. объемно-весовым методом, было определено, что техногенные частицы в поверхностном осадке на территории изучаемых городов могут составлять от 10 до 30 % от объема пробы. Техногенные частицы в основном являются побочным продуктов благоустройства города, т.к. широко используются в строительстве зданий и дорог. Присутствие таких частиц в современных поверхностных отложениях используется для изучения потоков миграции, причин изменения геохимического фона и выявления источников техногенного вещества. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-77-10024).

- Власов А. И. Электронная микроскопия: учеб. пособие / А. И. Власов, К. А. Ел- суков, И. А. Косолапов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.
- Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. Учебник для вузов. 3-е издание, переработанное и дополненное. Москва: Стройиздат, 1979.
- ГОСТ 1103 55. Бутылки для пищевых жидкостей. Технические требования.
- Илгашева Е.О., Ярмошенко И.В. Техногенные частицы в составе грязевого осадка в городе Екатеринбург: Уральская горная школа – регионам. Сборник докладов Международной научнопрактической конференции, Екатеринбург, 2018. С. 474-475.
- Кизильштейн Л. Следы угольной энергетики // Наука и жизнь. 2008. № 5.
- Суставов С.Г. Морфология, физические свойства и определитель минералов по внешним признакам: Учебно-методическое пособие, Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2007. 119 с.

# МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СОВРЕМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ГОРОДАХ В РАЗНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ, ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗОНАХ

## Илгашева Е.О.<sup>1,2</sup>, Рянская А.Д.<sup>3</sup>, Селезнев А.А.<sup>2</sup>, Ярмошенко И.В.<sup>2</sup>, Малиновский Г.П.<sup>2</sup>, Киселева Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, boomo4ka@mail.ru <sup>2</sup>Институт промышленной экологии УрО РАН, г. Екатеринбург, seleznev@ecko.uran.ru <sup>3</sup>Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

### Введение

Поверхностный осадок городских отложения является верхней частью культурного слоя. Накопление осадка началось совместно с процессами геоурбанизации и субурбанизации территорий, которые затрагивают последние десятки лет, и продолжается в настоящее время. Изучение минерального состава поверхностных отложений разделяется на два основных направления: изучение унаследованных и новообразованных минералов.

К унаследованным минералам относятся минералы, сохранившихся в горных породах, после воздействия на них техногенных процессов. Новообразованные или аутигенные минералы - минералы, генезис которых связан с воздействием человека на горные породы и почвы, привносом и выветриванием антропогенных ксенолитов [Каздым, 2012].

Трудность изучения унаследованных минералов заключается в том, что их сохранность связана с устойчивостью ко вторичным изменениям: выветриванию, гидролизу, гидратации и растворению. С другой стороны, основная часть культурного слоя формируется на четвертичных отложениях, которые представлены осадочными горными породами, или почвах. Следовательно, ассоциации унаследованных минералов зависят от их сохранности в таком субстрате.

Аутигенные минералы и их ассоциации лишь косвенно связаны с коренными горными породами. Новообразованные минералы образуются в результате антропогенного воздействия. Таким образом, аутигенные минералы являются индикатором деятельности человека.

### Материалы и методы

Для изучения минерального состава поверхностных отложений на территории Екатеринбурга и Нижнего Новгорода было отобрано 155 проб пылегрязевого осадка. Пробы были отобраны в различных функциональных зонах: на проезжей части, тротуарах, газонах и на детских площадках. Для изучаемых образцов проводилось определение гранулометрического состава [Вадюнина, 1986]. Сухим просеиванием отделялась фракция размером больше 1 мм. Мокрым ситованием отделялись гранулометрические фракции 0.05-0.1 мм, 0.1-0.25 мм и 0.25-1 мм. Методом отмучивания с вакуумным фильтрованием через мембранные фильтры с разным размером пор отделялись фракции: 0.002-0.01 мм и 0.01-0.05 мм. Порошковые образцы исследовались методами рентгенофазового и термического анализов.

Рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в фильтрованном медном излучении в области брэгговских углов 20 3-70°, скорость съемки – 1°/мин. По полученным дифракционным картинам определен фазово-минеральный состав исследованных образцов. Полуколичественный расчет проводился методом полнопрофильного рентгенодифракционного количественного анализа (метод Ритвельда) с использованием программного комплекса SIROQUANT V4 (Австралия).

Для части образцов (фракции 0.002-0.01 мм и 0.01-0.05 мм) выполнен также термический анализ (ДТА) на дериватографе Q-1500D (Венгрия), атмос-

Таблица 1. Минеральный состав поверхностных отложений (Нижний Новгород)

		Количество минерала. %											
Фракция	Кварц	Доломит	Кальцит	Полевые шпаты	Хлорит	Гидрослюды	Амфибол						
2-10	54.5	8.4	2.5	16.9	3.2	4.4	0.5						
10-50	41.7	13.1	3.1	22.9	4.7	6.4	0.8						
50-100	58.0	9.6	2.7	21.7	4.2	4.1	1.4						
100-250	81.8	3.3	0.8	16.8	0.0	0.0	0.0						
250-1000	80.0	2.0	1.3	15.5	1.3	0.3	0.0						

	Количество минерала. %											
Фракция	Кварц	Полевые шпаты	Магнетит	Слюды	Амфибол	Эпидот	Кальцит	Доломит				
2-10	18.9	29.6	2.0	38.5	9.0	0.0	0.5	1.4				
10-50	22.0	30.9	1.9	33.5	8.9	0.0	0.8	1.9				
50-100	22.2	37.0	2.9	21.0	11.7	1.1	2.2	2.0				
100-250	20.7	37.0	2.3	8.9	14.0	6.7	6.0	4.5				
250-1000	21.5	37.6	3.7	2.8	15.5	5.2	8.3	5.5				

Таблица 2. Минеральный состав поверхностных отложений (Екатеринбург)

фера печи – воздух. Термические характеристики образцов определяются по кривым ДТА – качественно, и по кривым ТГ (и ДТГ) количественно (полуколичественно).

## Результаты

По результатам исследования видно, что исследованные образцы имеют примерно одинаковый фазово-минеральный состав (табл. 1 и табл. 2).

Как видно из данных таблиц, наиболее распространены кварц и полевые шпаты (ортоклаз, микроклин, члены ряда альбит-анортит). В Нижнем Новгороде отмечается увеличение содержания кварца в крупных фракциях на 35 % по сравнению с тонкими фракциями. Это объясняется привносом кварцевого песка для облагораживания газонов и детских площадок, с которых, в дальнейшем, производится снос материала на тротуары и дороги. Повышение содержания амфибола на 30-35 % в крупных фракциях в городе Екатеринбурге обусловлено использованием в зимний период мелкофракционного щебня для посыпки дорог и тротуаров. Слюды и гидрослюды преобладают в тонких фракциях и почти отсутствуют в крупных. Это связано с их физическими свойствами: весьма совершенной спайностью, хрупкостью, низкой твердостью. В поверхностных условиях минералы этих групп быстро перетираются и разрушаются от различных физических воздействий. Наличие в пробах кальцита и доломита указывает на широкое применение этих минералов в строительстве. Кальцит и доломит входят в состав строительных смесей, штукатурки, минеральных порошков для асфальтобетона.

#### Выводы

По результатам исследования можно сделать вывод, что минеральный состав поверхностных отложений на урбанизированных территориях не соответствует минеральному составу коренных и подстилающих пород. В большей степени на фазовоминеральный состав влияют процессы, связанные со строительством зданий, сооружений и дорог и облагораживанием придомовых участков. Изменение содержания минералов в пробах разных фракций зависит от из физических свойств, которые определяют скорость и интенсивность разрушения минералов в поверхностных условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-77-10024).

- Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв. 3-е изд., перераб. и доп. / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
- Каздым А.А. Петрографические и минералогические исследования в палеогеоэкологии. Экология: синтез естественно-научного, технического и гуманитарного знания. Материалы III Всерос. науч.практ. форума (Саратов, 10-12 октября 2012 г.).

## ОNLINЕ МОНИТОРИНГ РУД НА СЕРЕБРО В ТОО «КОРПОРАЦИЯ КАЗАХМЫС»

Исатаева Ф.М.<sup>1</sup>, Кан А.Н.<sup>2</sup>, Сериков А.Е.<sup>2</sup>, Ефименко С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан <sup>2</sup>ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Караганда, Казахстан, serg\_yef@mail.ru

На горных предприятиях жезказганской производственной площадки Горно–производственного комплекса (ГПК) ТОО «Корпорация Казахмыс» в практике геологического обслуживания геологоразведочных и добычных работ широко используются ядерно–геофизические технологии опробования и анализа руд (ЯГФТОиАР). Базовый метод во всех ЯГФТОиАР – рентгенофлуоресцентный. Аппаратура – носимые и лабораторные энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные (EDXRF) анализаторы казахстанского (ТОО «Аспап Гео») производства.

ТОО «Корпорацией Казахмыс» заявлена цель: достижение максимально возможной прибыли от горного передела. На фоне устойчивого тренда на снижение содержаний профилирующего (медь) компонента в рудах основных месторождений, находящихся в разработке, дальнейшее наращивание прибыльности горного передела возможно только за счет управляемого ведения добычи сопутствующих компонентов и в первую очередь – серебра. Цель достижима, но требует EDXRF аппаратуры нового поколения.

Задачей исследований данной работы является обеспечение максимальной информативности геологоразведочных работ и добычных работ в части содержаний всех основных (медь, свинец, цинк, кремний) и сопутствующих (серебро, кадмий) балансовых компонентов за счет использования EDXRF аппаратуры нового поколения.

Отметим, что средние содержания серебра в рудах месторождений медистых песчаников Жезказган и

Жаман-Айбат - это 15 ррт (на остальных разрабатываемых месторождениях – гораздо ниже). На месторождении Жезказган в распределении серебра установлены следующие зональности: вертикальная (наибольшее количество серебра сосредоточено в залежах горизонтов 3÷6 средней подсвиты), по типам руд (наиболее сереброносными являются медные руды, а свинцовые и цинковые руды серебра практически не содержат) и минералогическая (из сульфидов меди наиболее сереброносным является халькозин, затем борнит и далее халькопирит). Поэтому использование корреляционных связей между серебром и медью в РФА исключено. Для целей управления добычей серебра его содержания надо определять от 1+ ppm. Это запредельный уровень для EDXRF анализаторов вообще и носимых, в особенности. Вывод: обеспечение достоверного определения содержаний серебра рентгенофлуоресцентным методом представляет собой очень сложную методическую и аппаратурную задачу. Задача усложнена необходимостью опробования горных выработок вертикальными сечениями высотой до 7 м на месторождениях Жезказган и Жаман-Айбат с горизонтальным залеганием рудных тел.

Серебро необходимо определять: a) по стенкам забоев, в отбитой горной массе, на складах товарной руды, в керне разведочных и буровом шламе эксплуатационно–разведочных скважин, в буровом шламе шпуров, буримых в почву и кровлю горных выработок; б) в порошковых пробах руд (это направление вынесено за рамки этой статьи).



Рис. 1. EDXRF спектрометр РПП-12Т: А – Шахтный, Б – Керновый, В – Опция «РФА проб»

					Реж	имы опро	бования к	ерна			
NºNº		Harmon			10 то	чек/м		5 точек/м			
инт. Х/а		пепрерывныи		10 c		5 c		10 c		5 c	
		Осн.	Конт.	Осн.	Конт.	Осн.	Конт.	Осн.	Конт.	Осн.	Конт.
41	3.7	4.2	4.2	3.2	3.7	2.6	3.5	3.0	3.3	3.3	1.9
42	4.7	5.4	4.3	3.5	4.2	4.2	3.6	2.9	3.0	3.3	5.1
40	5.2	5.5	4.9	5.6	4.5	3.8	5.1	3.7	7.5	2.3	5.2
61	8.5	9.2	8.2	7.8	7.0	6.6	7.0	5.6	10.1	7.0	5.7
47	15.4	16.2	15.5	13.9	16.4	12.6	13.5	10.6	17.1	14.0	11.2
55	16.1	17.4	15.8	16.5	17.1	18.0	15.9	20.7	12.3	15.4	20.6
56	20.2	17.7	23.4	15.7	19.0	23.0	21.4	20.1	11.3	28.3	17.7
48	37.0	45.3	43.1	40.4	45.0	41.6	38.9	39.2	43.9	38.4	42.4
50	46.1	44.1	44.5	44.6	45.4	41.3	43.5	43.6	45.6	40.2	42.4
52	17.2	17.1	17.9	16.6	16.0	17.3	18.1	18.3	17.4	16.2	17.9
Сред.	17.41	18.21	18.18	16.78	17.83	17.09	17.05	16.78	17.16	16.85	17.01
σ. %		4.60	4.42	3.62	2.41	1.85	2.10	3.64	1.44	3.23	2.30

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного опробования керна скважины на серебро (ppm) с помощью спектрометра РПП–12Т

В исследованиях по РФА первой группы объектов задействован носимый EDXRF спектрометр РПП-12Т. Он выпускается в двух вариантах: шахтном (рис. 1А) и карьерном/керновом (рис. 1Б). РПП-12Т имеет опцию «РФА проб» (рис. 1В). РПП-12Т комплектуется набором из 2-3 метровых штанг (высота опробования забоя в этом случае составит 4-5 м). В качестве блока регистрации и обработки используется серийный смартфон с операционной системой Android и ударопрочным корпусом (защита класса IP67). У конкурентов используется карманный персональный компьютер, возможности которого намного ниже. Реализована беспроводная (bluetooth) система передачи информации от датчика к блоку обработки, что существенно повышает безопасность процесса опробования.

РПП–12Т оснащен высокоскоростным кремниевым дрейфовым детектором (SDD) площадью 25 мм<sup>2</sup> (термоохлаждение, энергетическое разрешение – 140 эВ) и малогабаритным рентгеновским излучателем 50 кВ, 4 Вт. Площадь сбора аналитической информации – до 4 см<sup>2</sup>. Число определяемых элементов 34 (Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, As, Ba, Fe, Mo, Mn, Ti, V, Cr, Co, K, Ca, Ni, Ga, Br, Rb, Sr, Zr, Y, Nb, Sn, Sb, Bi, Se, In, Pd, Te, W, Th, U).

Для выяснения возможности решения задачи online мониторинга содержаний серебра с помощью спектрометра РПП-12Т были проведены исследования на керне разведочных скважин (месторождение Жезказган) по следующей программе: а) измерение метровых интервалов керна в ящиках в непрерывном режиме, когда датчик перемещается вдоль интервала керна при экспозиции измерений 20 сек/м; б) измерение метровых интервалов керна с шагом наблюдений 10см (10 точек/м) и 20см (5 точек/м) с экспозицией измерений 10с и 5с для каждого шага наблюдений; в) контрольное опробование метровых интервалов керна для режимов измерений, указанных в пунктах а) и б). Контрольные измерения (пункт б) проводились с небольшой сдвижкой. Результаты исследований приведены в таблице 1.

	Содержания по точкам						Содерж. средние по 5 точкам					
Ν	Cu,%	Ag,r/T	Zn,%	Pb,%	Cd,r/t	Fe,%	Cu,%	Ag,r/T	Zn,%	Pb,%	Cd,r/T	Fe,%
1	0,13	2,3	0,51	0,00	38,7	1,50	0,141	2,0	0,493	0,000	37,6	1,520
2	0,14	2,3	0,49	0,00	38,1	1,52						
3	0,15	1,0	0,49	0,00	38,2	1,59						
4	0,14	2,4	0,48	0,00	38,2	1,52						
5	0,14	2,1	0,50	0,00	35,0	1,47						
	Среднее	процен	тное со	одержан	не по в	ертикали:	0,14	2,0	0,49	0,00	37.6	1,52

Вертикаль 51

Рис. 2. Отчет о результатах РФА эталонного штуфа № 51

	Серебр	oo, ppm	Мед	ь, %	Желе	30. %
помер прооы	Хим.	РПП-12Т	Хим.	РПП-12Т	Хим.	РПП-12Т
1	6.0	6.6	0.65	0.61	2.57	2.49
2	7.7	7.2	0.88	0.84	1.83	1.77
3	11.6	11.2	1.43	1.40	2.61	2.57
4	16.2	16.6	0.84	0.78	2.30	2.26
5	25.8	24.3	3.65	3.55	2.36	2.31
6	37.0	36.7	1.33	1.32	2.24	2.20
7	52.5	51.4	7.68	7.70	2.28	2.38
8	108.2	115.1	7.52	7.65	1.89	1.96
9	197.3	191.8	3.95	3.91	1.71	1.69
Средние	51.37	51.21	3.103	3.082	2.199	2.180
σ. %		0.30		0.67		0.84

Таблица 2. Результаты РФА порошковых проб на спектрометре РПП-12Т

Данные таблицы 1 указывают на то, что сходимость результатов средних содержаний серебра по метровым интервалам керна по рентгенофлуоресцентному и химическому анализу полностью соответствует требованиям геологических служб рудников ГПК ТОО «Корпорация Казахмыс». Результаты исследований на забаласовых медных пересечениях (не вошли в таблицу 1), показали, что спектрометр РПП–12Т уверенно решает задачу online мониторинга содержаний серебра, начиная от содержаний 1+ ppm.

В качестве дополнительного подтверждения того, что спектрометр РПП–12Т обеспечивает уверенный online мониторинг низких содержаний серебра, на рис. 2 показана распечатка отчета о результатах РФА эталонного штуфа № 51 (аттестованные содержания: Cu = 0.15%, Zn = 0.48%, Pb = 0%, Ag = 2.0 ppm, Cd = 37.0 ppm). На штуфе в разных точках выполнялось пять измерений по 10с каждое. На рис. 1В показана опция «РФА проб». Были проведены исследования точности РФА порошковых проб на медь и серебро. Порошковая проба насыпалась в кювету диаметром 25мм, уплотнялась стеклянной пластиной и устанавливалась в специальную насадку. В эту насадку вставлялся спектрометр РПП–12Т. Экспозиция измерений составила 10 с. Результаты исследований приведены в таблице 2. Их также следует признать очень хорошими.

По результатам проведенных исследований было выдано положительное заключение и ГПК ТОО «Корпорация Казахмыс» приобрела и внедрила в горных подразделениях ПО «Жезказганцветмет» шесть спектрометров РПП–12Т. Задача online мониторинга содержаний серебра в рудах решена.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФИЛИПСБЕРГИТА

## Исмагилова Р.М.<sup>1</sup>, Золотарев А.А.(мл)<sup>1</sup>, Житова Е.С.<sup>1,2</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург, rezeda\_marsovna@inbox.ru, aazolotarev@gmail.com

<sup>2</sup>Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, zhitova\_es@mail.ru <sup>3</sup>Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, г. Апатиты, skrivovi@mail.ru

Авторами был изучен образец филипсбергита из месторождения «Голд Хилл» округ Туэле, штат Юта, США, который был отобран из коллекции Минералогического Музея им. Ферсмана, № 88338. Образец был изучен методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии.

Химическая формула исследуемого минерала была рассчитана по результатам сканирующей электронной микроскопии. Исследование показало равномерное распределение химических элементов с изоморфным замещением (попарно отрицательная корреляция) между Си и Zn, и между As и P. Формульные коэффициенты рассчитывались по сумме катионов Cu + Zn + As + P = 8 [Ciesielczuk et al., 2016], содержание гидроксильных групп рассчитывалось по балансу зарядов, содержание воды согласно уточненной кристаллической структуре. Эмпирическая формула филипсбергита (Cu<sub>4.69</sub>Zn<sub>1.23</sub>) (As<sub>0.86</sub>P<sub>0.18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5.61</sub>×H<sub>2</sub>O. Зональности не наблюдается, распределение химических элементов однородно. Содержание химических элементов, усредненное по 10-ти анализам, в виде весовых % соотношений оксидов показано в табл. 1.

Кристаллическая структура филипсбергита была уточнена авторами в пространственной группе P2<sub>1</sub>/c, структурная модель кипушита [Piret et al., 1985] была использована в качестве начальной для уточнения кристаллической структуры филипсбергита. Ранее известная структурная модель кипушита была дополнена локализацией атомов водорода. Атомы водорода

Таблица 1. Химический состав филипсбергита (масс. %)

	Содержание	Стандарт пробы
CuO	48.91	Си мет.
ZnO	13.18	Zn мет.
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.06	InAs
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.25	InP
H <sub>2</sub> O*	8.97	
Всего	100.37	

Примечание: \* – Рассчитано по результатам рентгеноструктурного анализа и балансу заряда. были локализованы исходя из анализа распределения остаточной электронной плотности. Межатомные расстояния в О-Н – группах составляют 0.96±0.03 Å, что совпадает со значениями, полученными методом нейтронной дифракции [Jeffrey, 1997]. Было определено, что длина связи Asl-O (1.610 Å) короче, чем As2-O(1.694 Å), что послужило причиной проверки распределения атомов As и P по позициям As1 и As2. Было выявлено, что позиции Asl имеет смешанную заселенность:  $As_{0.628(4)}P_{0.372(4)}$ , а позиция As2 полностью заселена As. Полученная таким образом структурная формула минерала Cu<sub>5</sub>Zn(As<sub>0.63</sub>P<sub>0.37</sub>O<sub>4</sub>)(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O хорошо совпадает с химической формулой, рассчитанной по результатам электронного микроанализа. Кристаллическая структура филипсбергита была уточнена нами до фактора расходимости  $R_1 = 0.046$ на основе 2563 независимых рефлексов, удовлетворяющих условию  $|F_{o}| \ge 4\sigma_{F}$ .

Кристаллическая структура филипсбергита содержит шесть симметрично-независимых позиций металла. Позиции Cul-Cu5 находятся в искаженной октаэдрической координации. Октаэдры образуют четыре относительно короткие (1.939-2.050 Å) экваториальные и две длинные (2.251-2.837 Å) апикальные связи <Cu-O>. Такое искажение октаэдров характерно для медно-кислородных соединений и вызвано эффектом Яна-Теллера [Jahn and Teller, 1937] и неоднократно подтверждено предыдущими исследованиями [Hathaway, 1987]. Позиция Zn располагается в тетраэдрической координации со средней длиной связи <Zn-O> равной 1.934 Å. Кроме того, в структуре филипсбергита имеется две неэквивалентные тетраэдрические позиции, занятые катионами As<sup>5+</sup> и P<sup>5+</sup>. Концентрирование Р происходит в позиции Asl, характеризующейся более короткой связью M-O (M = As, P).

Кристаллическую структуру филипсбергита (рис. 1) можно рассматривать как комплексную трехмерную кристаллическую решетку, состоящую из двух типов слоев, простирающихся перпендикулярно оси *a*. Слой **A**-типа образуют искаженные  $Cuj_6$  октаэдры (j = O<sup>2-</sup>, (OH)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O), соединяясь друг с другом по ребрам. По строению слой **A**-типа напоминает соты с гексагональными незаполненными



Рис. 1. Кристаллическая структура филипсбергита: I) слой А-типа; II) слой В-типа; III) кристаллическая структура в проекции на плоскость *ab* 

пустотами (рис. 1, I), которые координируют шесть атомов кислорода (по три снизу и сверху слоя). Три таких атома кислорода являются основанием тетраэдров  $As2O_4$ , три других протонированы. Тетраэдры  $As2O_4$  связывают два соседних октаэдрических слоя (А-типа) так, что основание тетраэдра принадлежат одному слою (каждый атом кислорода при этом связывается с двумя атомами меди), а вершина тетраэдра принадлежит соседнему слою (атом кислорода образует связи с тремя атомами меди). Таким образом, ( $As2O_4$ )-тетраэдры прочно связаны между двумя слоями медноцентрированных октаэдров. Слой **В**-типа сложен из тетраэдров  $AsO_4$  и  $ZnO_4$ , связанных по вершинам и образующих 8- и 4-членные кольца (Рис. 1, II). ( $As1O_4$ )-тетраэдры являются менее прочно связанными по сравнению ( $As2O_4$ )-тетраэдрами. Каждый атом О основания тетраэдров принадлежит одному атому As1 и одному атому Zn, в то время как атом кислорода, лежащий в вершинах тетраэдров связан с тремя атомами Cu соседнего слоя **А**-типа. Соотношение **A:B** слоев **A** и **B** равно 2:1 (Рис. 1, III).

105

Рамановский спектр, записанный с образца 88338 находится в хорошем совпадении со спектрами, полученными ранее Ю. Кизельчук с соавторами [Ciesielczuk et al., 2016]. Характерные для изоморфного ряда кипушит – филипсбергит полосы поглощения гидроксильных групп обнаружены в области 3552 и 3483 см<sup>-1</sup>. Наибольшую интенсивность проявляют полосы симметричных колебаний группировок AsO<sub>4</sub> в области 865 см<sup>-1</sup>, а также антисимметричные колебания AsO<sub>4</sub> в области 837, 805 см<sup>-1</sup>. Несколько полос средней интенсивности обнаружены в области 600-400 см<sup>-1</sup>, что отвечает колебаниям AsO<sub>4</sub>, полосы слабой интенсивности в области 400–300 см<sup>-1</sup> вызваны колебаниями фосфатных групп. Полосы в области 300-90 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям решетки металл-кислород [Ciesielczuk et al., 2016].

По результатам данного исследования впервые была уточнена кристаллическая структура филипсбергита с локализацией атомов водорода. Уточнение структуры демонстрирует, что позиция As1 является предпочтительной для замещения As на P в филипсбергите из-за менее фиксированного расположения в структуре по сравнению с позицией As2. Если такая селективная замена сохраняется для всего ряда филипсбергит-кипушит, вполне возможно, что для промежуточных минералов с отношениями P:As, близкими к 1:1, существует полностью упорядоченный вид с фосфором, преобладающим в позиции As1, в то время как мышьяк предпочтительно занимают позицию As2. Таким образом, возможно наличие промежуточного члена состава  $Cu_{z}Zn(AsO_{a})$ (PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>×H<sub>2</sub>O с упорядоченным распределением фосфатных и арсенат-ионов. Более детально исследование кристаллохимического распределения фосфатных и арсенатных ионов и гидроксильных групп в структуре филипсбергита описано в статье авторов [Krivovichev et al., 2018].

Авторы благодарны Минералогическому музею им. А.Е. Ферсмана, предоставившему образец для исследования. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

- Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M., Krzykawski T. Pseudomalachite–cornwallite and kipushite–philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy // European Journal of Mineralogy. 2016. V28. P. 555-569.
- Hathaway B.J. Copper // Comprehensive Coordination Chemistry (Ed. Wilkinson G.), Pergamon, Oxford. 1987. V5. P. 533–774.
- Jahn H.A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy // Proc R Soc. 1937. A161. P. 220–235.
- Jeffrey G.A. An introduction to hydrogen bonding. New York: Oxford University Press, 1997. 303 p.
- Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M., Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, Cu<sub>5</sub>Zn((As,P)O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O // Physics and Chemistry of Minerals. 2018. V45. P. 917-923.
- Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper-zinc phosphate from Kipushi, Zaire // Can Mineral. 1985. V23. P. 35-42.

## БИОКОМПОЗИТЫ И БИОМИНЕРАЛЫ КАК ОСНОВА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ РЕСТОРАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

### Кабанова А.В.,<sup>1</sup> Панфилов П.Е.<sup>1</sup>, Занг Ц.<sup>2</sup>, Кисельникова Л.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт естественных наук и математики, УрФУ, г. Екатеринбург, gerbers13@mail.ru, peter.panfilov@urfu.ru

<sup>2</sup>Институт материаловедения им. Э. Шмида, г. Леобен, Австрия, zaoli.zhang@oeaw.ac <sup>3</sup>Московский государственный медико-стоматологический университет, г. Москва, lpkiselnikova@mail.ru

В настоящее время подходы и методы, используемые в различных областях знания, тесно взаимосвязаны. В химии широко применяются физические методы исследования строения вещества, в биологии методы химического анализа биологических тканей, а в медицине – методы физического материаловедения, такие как томография, рентгенография, микроскопия. Междисциплинарные исследования требуют «согласования» терминологии и подходов, принятых в разных областях знания, а в случае, когда объектом изучения является живой организм, к этому добавляются еще и этические нормы. Междисциплинарность может быть продемонстрирована на примере стоматологии – области медицины, имеющей дело с «прочностными свойствами» челюстно-лицевого аппарата. В лечебной практике стоматологам приходится зачастую решать те же задачи, что и инженерам-технологам по конструкционным материалам – поддерживать требуемый уровень прочностных свойств (зубов / деталей конструкций), необходимый для жизнедеятельности / функционирования (человека / конструкции). Отдельным направлением в стоматологии является разработка ресторативных материалов, заменяющих утраченные твердые ткани, которое получило название стоматологическое материаловедение [Вотяков и др., 2017].

Твердые биологические ткани включают в себя биоорганическую и неорганическую составляющие. Дентин, который представляет собой твердую основу зуба человека, обладает наиболее простым строением среди живых твердых тканей. Возможно, это связано с тем, что в его биологическую функцию, в отличие от костей, не входит регенерация. Клиническая практика показывает, что утраченный дентин может быть замещен синтетическими пломбными материалами с простой структурой, например, полиметилметакрилатом или эвтектиками на основе серебра. Возникает вопрос, насколько можно «упростить» структуру дентина, чтобы получить оптимальный тканеэквивалентный ресторативный материал для стоматологии или насколько следует «усложнить» структуру синтетического ресторативного материала,

чтобы его свойства были близки к свойствам твердых тканей зуба [Meyers et al., 2008; Wegst et al., 2014].

В настоящее время базовой тенденцией в здравоохранении является персональная медицина. Наибольшего прогресса в этом направлении удалось достичь при разработке лекарственных препаратов и их доставке к очагу патологии. Другим направлением персональной медицины является создание тканеэквивалентных материалов, заменяющих утраченные биологические ткани и, в перспективе, органы. Разработка тканеэквиватентных ресторативных материалов для стоматологии подразумевает учет возрастных особенностей челюстно-лицевого аппарата пациентов. Действительно, как показывает клиническая практика, физико-механические свойства зубов, как и свойства составляющих их твердых тканей, зависят от возраста. Для этого необходимо иметь детальную информацию о взаимосвязи строения дентина и его физико-механических свойств в зависимости от возраста пациента или для выделенных возрастных групп, которая позволит определить, как следует «упростить» структуру дентина, чтобы получить ресторативный материал с нужными характеристиками и который можно производить в промышленных масштабах в рамках коммерчески обоснованной технологии. В такой постановке данная медицинская проблема может решаться с привлечением методов физического материаловедения, когда изучается структура материала на разных масштабных уровнях и устанавливается ее взаимосвязь с прочностными (макроскопическими) свойствами.

Дентин зубов человека представляет собой биоорганическую матрицу, наполненную частицами неорганической фазы. Физико-механические свойства дентина зависят от количественного соотношения между этими составляющими. При увеличении концентрации неорганической компоненты повышается механическая прочность дентина, но одновременно снижается его стойкость к коррозии в агрессивной среде полости рта, как это происходит в дентине зубов пациентов зрелого возраста по сравнению с подростковым [Кабанова и др., 2016; Панфилов и др., 2018]. С похожей ситуацией сталкиваются материаловеды-технологи при решении задач, связанных с коррозионной стойкостью металлических материалов. Дентин обладает развитой иерархической структурой, в которой можно выделить несколько масштабных уровней, Критерием выбора масштабов структуры могут служить методы наблюдения. Макроскопический уровень (увеличение до ×10) доступен для наблюдения невооруженным глазом. Микроскопический уровень исследуют методами оптической микроскопии в режиме «на просвет» и «на отражение» (увеличение до ×1000). На этом уровне можно изучать канальную структуру дентина: взаимное расположение, размер каналов, их ориентация. Самый мелкий масштабный уровень, который можно выделить - нано-уровень. Исследования на таких масштабах проводятся методами просвечивающей электронной микроскопии. Это прямой метод для наблюдения структуры. Тонкие фольги во время подготовки к такому исследованию претерпевают повреждения, но другого метода, позволяющего напрямую наблюдать структуру твердой ткани просто нет. Деформационное поведение на разных масштабных уровнях различно. Так на микрои нано-масштабах поведение дентина определяется свойствами вязко-упругой дентинной матрицы. В то время как деформационное поведение дентина под действием растягивающих нагрузок на макроуровне, например, при диаметральном сжатии, является хрупким, независимо от температуры испытания. В этом случае, деформационное поведение дентина определяется наличием в нем дентинных каналов, тогда как свойства дентинной матрицы влияют на его поведение значительно меньше [Зайцев и др., 2017].

Это может быть полезно стоматологам как с точки зрения создания ресторативных материалов, так и понимания процессов, которые протекают в тканях.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ №18-38-20097.

- Вотяков С.Л., Мандра Ю.В., Киселева Д.В., Григорьев С.С., Ронь Г.И., Панфилов П.Е., Зайцев Д.В., Ивашов А.С., Сайпеев К.А., Абдулина Ю.Н. Минералогическая стоматология как междисциплинарная область исследований: некоторые итоги и перспективы развития // Проблемы стоматологии. 2017. Т. 13. № 1, С. 3-16.
- Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е. Природа прочности дентина и эмали зубов человека, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. 173 с.
- Кабанова А.В., Панфилов П.Е., Занг З., Кисельникова Л.П., Шевченко М.А. Изучение строения дентина в постоянных интактных зубах у детей // Институт стоматологии. 2016. № 3. С. 84-86.
- Панфилов П.Е., Кабанова А.В., Иванов Ю.П., Занг З., Кисельникова Л.П., Шевченко М.А. Особенности минерализации дентина в интактных постоянных зубах у детей // Стоматология детского возраста и профилактика. 2018. №5. С. 6–11.
- Meyers M., Chen Po-Yu, Yu-Min Lin A., Seki Y. Biological materials: Structure and mechanical properties // Progress in Materials Science. 2008. Vol. 53. P. 1–206.
- Wegst U.G.K., Bai H., Saiz E., Tomsia A.P., Ritchie R.O. Bioinspired structural materials // Nature materials. 2014. P. 23–36.
# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ «ГЕНЕРАЦИЙ» ЧАРОИТА

# Канева Е.В.<sup>1,2</sup>, Радомская Т.А.<sup>1,2</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>1</sup>, Чубаров В.М.<sup>1,2</sup>, Амосова А.А.<sup>1</sup>, Митичкин М.А.<sup>1</sup>, Соболева Е.А.<sup>2</sup>, Левицкий И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, kev604@mail.ru <sup>2</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

Чароит, (K,Sr,Ba,Mn)<sub>15-16</sub>(Ca,Na)<sub>32</sub>[Si<sub>70</sub>(O,OH<sub>180</sub>] (OH,F)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, является уникальным высокоценным ювелирно-поделочным камнем, встречающимся только в щелочных породах Мурунского массива (Якутия, Россия). Минерал был впервые описан в 1978 г. [Рогова и др., 1978], а структура чароита решена лишь в 2009 г с помощью методов автоматической электронной дифракционной томографии (ADT) и прецессионной электронной дифракции (PED) [Rozhdestvenskaya et al., 2010], при этом были идентифицированы два политипа с различными параметрами элементарной ячейки (моноклинный «чароит-96» [Rozhdestvenskaya et al., 2010] и моноклинный, но с псевдоромбической ячейкой, «чароит-90» [Rozhdestvenskaya et al., 2011]), а также другие частично упорядоченные и неупорядоченные политипы («чароит-2а» и «чароит-d» [Rozhdestvenskaya et al., 2011]), встречающиеся крайне редко. Кристаллическая структура чароита включает в себя три различных типа кремнекислородных цепочек, присоединенных к ленте Са- и Na-октаэдров, простирающейся вдоль направления [001]. Образовавшиеся в структуре полости занимают (K,Sr,Ba,Mn)катионы и молекулы воды.

Объект исследования. Объектом настоящего исследования является коллекционный полированный с одной стороны образец, размером 6.5×4×1 см, сложенный двумя «генерациями» чароита (рис. 1). Первая наиболее ранняя «генерация» (1а, 1б, 1в и 1г на рис. 1) занимает ~75 об. % образца и представляет собой, так называемый «блоковый» чароит по [Воробьёв, 2008]. Агрегат сложен плотно сросшимися и удлинёнными в одном направлении (параллельношестоватыми) тончайшими вытянутыми волокнами чароита. Длина отдельных «монокристаллов» достигает 3-4 см при ширине 1-2 мкм. При попадании света под разными углами «блоковый» чароит меняет свою окраску от светло-сиреневого с характерным шелковистым блеском до тёмно-фиолетового. В образце отмечается 4 «блока», внутри которых волокна чароита ориентированы одинаково относительно друг друга, но под углом относительно волокон чароита в соседних «блоках». Ширина «блоков» варьируется от 0.5 до 2 см. Вторая «генерация» чароита (2 на рис. 1) занимает ~15 об. % образца и относится

авторами к «сланцевато-плойчатой» морфологической модификации по [Воробьёв, 2008]. Игольчато-волокнистые «монокристаллы» чароита плотно срастаются в многочисленные мелкие агрегаты, длиной до 0.5–1 см и шириной до 0.2 мм, придающие сланцевато-плойчатую текстуру данной «генерации». Цвет «сланцевато-плойчатых» агрегатов меняется от светло-сиреневого с шелковистым блеском до тёмно-фиолетового. Неполированная сторона образца затронута вторичными изменениями – чароит замещён апофиллитом; он также заполняет трещины на полированной стороне образца.

В связи с тем, что образец представляет декоративно-художественную и коммерческую ценность, проведение аналитических исследований образца было затруднено. Для изучения обеих «генераций» было отобрано минимально необходимое количество материала, последовательно использовавшееся для всех видов анализа.

Методы исследования. Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker), оснащенном сцинтилляционным детектором и зеркалом Göbel, источник излучения - СиКа. Приближенноколичественный химический состав определялся на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker). Для определения ППП (потери при прокаливании) образцы были прокалены при 950 °С. Спектры поглощения в инфракрасной области измерялись с помощью Фурье-ИК спектрометра ФТ-801 (Симекс). Чароит смешивался с предварительно обезвоженным КВг и спрессовывался в таблетку массой 20 мг.

Результаты исследования и их обсуждение. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа порошковых образцов «блоковой» и «сланцеватоплойчатой» «генераций» чароита, соответственно, получены следующие содержания компонентов (мас. %): SiO<sub>2</sub> 59.21 и 58.68; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.21 и 0.11; Na<sub>2</sub>O 1.98 и 1.80; K<sub>2</sub>O 7.51 и 7.66; CaO 21.08 и 21.61; MnO 0.19 и 0.20; BaO 2.03 и 1.96; Sr 0.81 и 0.79; Zr 0.01 и 0.01. Сумма компонентов является несколько заниженной по сравнению, например, с данными [Marchuk et al., 2016] (~93 мас % vs 95-96 мас %), однако согласуются с данными [Rozhdestvenskaya et al., 2010]



Рис. 1. Полированная сторона образца с двумя «генерациями» чароита: 1а, 1б, 1в, 1г – ранняя «блоковая» «генерация», 2 – «сланцевато-плойчатая» «генерация» чароита



Рис. 2. ИК-спектр поглощения исследуемых «генераций» чароита

(~93 мас % vs 92 мас %). Потери при прокаливании (ППП) составляют 6.51 и 6.55% для «генераций» 1 и 2, соответственно. В образцах отмечается более низкое относительно [Rozhdestvenskaya et al., 2010] и [Marchuk et al., 2016] содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (возможно, вошедшее в ППП).

Согласно [Рождественская, Дриц, 2013], монофазные образцы чароита можно встретить чрезвычайно редко. Помимо двух политипов, «чароит-90» и «чароит-96», в образцах после тщательного отбора остаются примесные фазы, усложняющие порошковую дифракционную картину. Так, в образцах были диагностированы апофиллит и пектолит, при этом в образце 2 отмечается большее их содержание. Для расчетов параметров элементарной ячейки каждой из политипов чароита использовалась программа ТОРАЅ [Bruker, 2008], начальные параметры элементарной ячейки и координаты атомов, необходимые для расчетов, были взяты из [Rozhdestvenskaya et al., 2010] для «чароита-90» и [Rozhdestvenskaya et al., 2011] для «чароит-96». В результате уточнения параметры элементарной ячейки для «блоковой» «генерации» составили для «чароита-90»: *a* = 32.05(1); *b* = 19.67(1); *c* = 7.16(1) Å, β = 90.07(2)°; *V* = 4514(2) Å<sup>3</sup>; для «чароита-96»: a = 32.20(2); b = 19.67(1); c = 7.24(1) Å, β=94.87(4)°; V=4570(3) Å<sup>3</sup>. Для «сланцевато-плойчатой» «генерации» получены следующие параметры элементарной ячейки для «чароита-90»: *a* = 32.08(2);  $b = 19.68(1); c = 7.16(1) \text{ Å}, \beta = 90.03(7)^{\circ}; V = 4523(4) \text{ Å}^3;$ для «чароита-96»: *a* = 32.19(3); *b* = 19.67(2); *c* = 7.25(1) Å,  $\beta = 94.97(5)^{\circ}$ ; V = 4570(6) Å<sup>3</sup>. Рассчитанное приблизительное соотношение фаз «чароит-90» и «чароит-96» в «блоковом» и «сланцевато-плойчатом» чароитах составляет 75 %/25 % и 70 %/30 %, соответственно.

ИК-спектры поглощения таблетки КВг-чароит («генерации» 1 и 2) приведены на рис. 2. В спектре поглощения обоих образцов наблюдаются идентичные полосы в области 485-1150 см<sup>-1</sup>, связанные с Si-O и М-О колебаниями (где М – катионы в полиэдрических позициях). Широкие полосы в области 3000-3700 см<sup>-1</sup> связаны с валентными колебаниями молекул Н<sub>2</sub>О, а узкий пик при 3549 см-1 - ОН-групп. Две полосы в области 1614 и 1710 см-1 связаны с деформационными колебаниями Н<sub>2</sub>О. В целом, в положении и конфигурации полос в области частот Н<sub>2</sub>О- и ОН-колебаний обоих образцов отмечается полная аналогия, однако присутствуют небольшие различия в их интенсивностях. Полученный результат указывает на повышенное содержание воды и ОН-групп в чароите, относящемся ко второй, «сланцевато-плойчатой» «генерации».

Таким образом, по текстурно-структурным особенностям в исследуемом образце выделяются две «генерации» чароита, близкие по структурным особенностям и химическому составу. Однако, процессы образования ранней «генерации» происходили с низкой скоростью изменения температурного градиента, что привело к кристаллизации длинных параллельно-шестоватых волокон, формирующие блоковые агрегаты чароита. Остаточная минералообразующая среда, по-видимому, содержала большее количество водного флюида и примесей, приведшей к кристаллизации поздней генерации «сланцеватоплойчатого» чароита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации MK-936.2019.5.

- 1. Воробьёв Е.И. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2008. 140 с.
- Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // ЗВМО. 1978. 107. 1. С. 94-100.
- Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита // ЗРМО. 2013. 142. 4. С. 101-112.
- Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data (User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) 2008.
- Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. Charoite. Experimental studies // Geodynamic and Tectonophysics. 2016. 7. 1. P. 105-118.
- Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineralogical Magazine. 2011. 75. 6. P. 2833-2846.
- Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, (K,Sr,Ba,Mn)<sub>15-16</sub>(Ca,Na)<sub>32</sub>[Si<sub>70</sub>(O,OH<sub>180</sub>](OH,F)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineralogical Magazine. 2010. 74. 1. P. 159-177.

# ПИРОКСЕНИТЫ ЧАТКАЛО-КУРАМИНСКОГО РЕГИОНА (РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН)

#### Каримова Ф.Б., Зенкова С.О.

Институт геологии и геофизики им. Х.М. Абдуллаева Госкомгеологии Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан, feruzka\_999@mail.ru; salanj-1812@mail.ru

В настоящее время происхождение магм и процессы магматизма объясняются с позиции знания состава, строения, динамики земной коры и верхней мантии, распределения вещества по латерали и вертикали в пределах различных блоков литосферы.

Специфической особенностью литосферы Срединного Тянь-Шаня является многослойность, широкое развитие в верхней коре высокоскоростных включений. Т.Н. Далимов [Далимов, Ганиев, 2010] интерпретирует их как «периферические очаги» основных пород. Приуроченность к площадям сосредоточения этих образований крупных месторождений Алмалык-Ангренского горно-рудного района является признанным всеми фактом.

В Чаткало-Кураминском регионе пироксениты и горнблендиты наблюдаются в интрузивах Юго-Западного Карамазара и гор Моголтау [Бабаходжаев, 1975]. В Дахчаличайском массиве описаны породы от перидотитов до габбро, диоритов и монцодиоритов. В Сырдарьинском интрузиве мелко-, средне-, крупнозернистые габбро сменяются к центральным частям габбро-диоритами. В Кудукском массиве ранне-среднекарбонового возраста, судя по количеству кремнезёма (SiO<sub>2</sub> в пределах 40.38-45.04 %, редко 52.28 %) магма могла быть исходно ультраосновного состава. Судя по количеству щелочей (Na<sub>2</sub>O=1.41-2.70 %; К<sub>2</sub>О=0.81-2.23 %) она имела субщелочной уклон. Вышеуказанные массивы, как и породы Юго-Западных отрогов Чаткальского хребта, вероятно, являются продуктами обогащенного железом ультраосновного-основного расплава. Это отчётливо выразилось на тройной диаграмме AFM. Породы Карабаш-Шавазского интрузива оказались близко соответствующими магнетит-роговообманковым пироксенитам ультрабазит-базитовых массивов Юго-Восточной Аляски и разместились на линии тренда эволюции Скергаардского типа («горячей точки»). По химическому составу габброиды Акчинского интрузива совместились с размещением на диаграмме AFM базальтов срединно-океанических хребтов на линии щелочных базальтоидов островов Гавайи («горячей точки»). Учитывая разновозрастность ультраосновных и основных пород Акчинского интрузива (С,) и Карабаш-Шавазского массива (С<sub>3</sub>-Р<sub>1</sub>) можно предположить, что они являются продуктом функционирования и эволюции единой Чаткало-Кураминской «горячей точки», выделенной Т.Н. Далимовым и И.Н. Ганиевым [Далимов, Ганиев, 2010].

В юго-западных отрогах Чаткальского хребта установлены пироксениты и роговообманковые пироксениты, как в виде отдельных небольших тел в обрамлении габброидных интрузивов, так и в виде ксенолитов в габбро и лампрофирах [Ахунджанов и др., 2013; Ахунджанов и др., 2014; Ахунджанов и др., 1991]. Контакты пироксенитов с габброидами резкие. Пироксениты черные, средне-, крупнозернистые, панидиоморфнозернистой и гипидиоморфнозернистой, сидеронитовой структуры. Породы сложены в основном пироксеном (авгит, ферроавгит, субкальциевый ферроавгит) и роговой обманкой, образующими таблитчатые, призматические и ксеноморфные зерна. Второстепенный минерал, заполняющий промежутки между кристаллами авгита и роговой обманки альбит. Из рудных минералов развит магнетит, образующий идиоморфные кристаллы и изометричные зерна, размещенные в авгите, роговой обманке и их межзерновом пространстве. В этих же минералах заключен иттриевый апатит. Пирит и халькопирит наблюдаются чаще в роговой обманке. В ассоциации с ней находятся также флогопит, пренит, хлорит и отмеченный выше альбит.

Отличительной чертой пироксенитов, роговообманковых пироксенитов является ярко выраженная в степени идиоморфизма и характере размещения последовательность кристаллизации породообразующих и акцессорных минералов – это магнетит – апатит – пироксены (салит, авгит) – роговая обманка – сфен, альбит, пренит, флогопит, хлорит, окислы, сульфиды железа и меди. Пироксены и роговые обманки обладают умеренной и повышенной железистостью. Микрозондовые исследования позволили установить, что аномальное повышение количества железа у ферроавгита и субкальциевого ферроавгита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO=22.66 %; 31.45 % соответственно) наблюдается при ассоциации их с магнетитом. Известковистость и марганцовистость больше в пироксенах, нежели в роговых обманках. В минералах титанистость, глиноземистость и щелочность повышаются к поздней стадии кристаллизации пород. Свидетельство этого – появление альбита, сфена, марганцовистого ильменита и рутила. Характерно отсутствие в составе породообразующих минералов никеля, кобальта, хрома и незначительность количества ванадия. Примечательно присутствие иттриевого апатита, у которого сумма РЗЭ составляет 4.26 %. Наличие иттрия, рубидия и цезия в пироксенах, роговой обманке и вторичных минералах может свидетельствовать об исходной обогащенности магмы этими элементами или о наложенном их характере. Присутствие РЗЭ в пирите, в ассоциации с Ni, Co, Cu, As, Sb, Au и Ag, a Au, Mo, Zn, Ni в халькопирите указывает на обогащенность остаточного расплава основных ультрабазитов этими металлами.

Самостоятельный малый интрузив (Курташский) пироксенитов залегает изолированно в 1 км к востоку от Акчинского габброидного интрузива. Расположен на правобережье р. Ангрен, между его правыми притоками Кыркымсаем и Курусаем. Образует небольшое тело (0.15×0.3 км), вытянутое в субширотном направлении среди лейкократовых гранитов (аляскитов) раннего девона. С.Х. Максудовым, профильными измерениями магнитного поля Курташского пироксенитового тела, установлено крутое (близкое к вертикальному) расположение его контактов.

Пироксениты прорваны дайками полосчатого габбро, одинитов, сиенит-порфиров и редкометалльных лейкогранитов. Породы черного цвета, средне-крупнозернистые, панидиоморфно-, гипидиоморфнозернистой и сидеронитовой структуры. Содержат крупно- и гигантозернистые пегматитовые тела, сложенные пироксеном, калиевым полевым шпатом и кварцем. Наблюдаются также небольшой мощности (до 0.3 м) и протяженности жилы кальцита. Пироксениты сложены, в основном, авгитом, реликтовыми салитом, диопсидом, обыкновенной роговой обманкой и чермакитовой ее разновидностью, а также биотитом. В породе обильны выделения магнетита, включенного в пироксены и роговую обманку и размещенного в их межзерновом пространстве. Вышеуказанные минералы характеризуются наличием в них хрома и ванадия, а в роговой обманке, магнетите, кроме этих элементов, - никеля и кобальта. Отмечаются хромит, сфен, ильменит, рутил.

Апатиты содержат легкие РЗЭ. В пироксенитах присутствуют также циркон, циртолит, пирохлор и колумбит, не установленные в основных ультрабазитах Джайлявчинского и Карабаш-Шавазского интрузивов [Ахунджанов и др., 2014].

Масс-спектрометрическим анализом на приборе ICP-MS 7500 Agilent Technologies в пироксенитах установлены превышающие кларки содержания, г/т: Au – 0.021; Ag – 0.89; As – 5.5; Sc – 88; Se – 5.3; Te – 0.13; Sb – 0.69; Bi – 0.065; Cd – 5.5 и Re – 0.012. Кроме того, пироксениты обогащены (г/т): молибденом – 17, вольфрамом – 8, мышьяком – 9 и иттербием – 2.7. В них превышающие кларки количества меди и элементов группы железа. Продольным и поперечным сечением интрузива выявлен участок с аномально повышенными значениями геомагнитного поля (до 2900 нТл) [Максудов, 2010]. Нами предполагается возможное наличие здесь скрытого оруденения вышеуказанных металлов.

Наличие магнетита, ильменита, сфена, рутила в ассоциации с обособлениями хлорита свидетельствует об обогащенности магмы железом и титаном. Наряду с этим, породообразующие и рудные фемические минералы характеризуются присутствием хрома и ванадия. Никель и кобальт установлены в магнетите, манган-ильмените и халькопирите. В магнетит включены идеальные кристаллы халькопирита. Апатиты содержат до 0.75 % хлора и редкоземельные элементы (сумма РЗЭ=1.26 %), размещены совместно с магнетитом в авгите. Микрозондовыми анализами редкоземельные металлы определены также в сфене (1.34 %), рутиле (2.01 %), цирконе (0.34 %), минералах урана и тория (1.73 %), хромите (1.19%), барите (3.37%) и кальците (1.05%). РЗЭ присутствуют также в пирите (1.53 %) и халькопирите (0.49 %). Практическую значимость имеют также повышенные содержания платиноидов в пирите (4.42%), халькопирите (3.32%) и наличие в последнем минерале молибдена (4.08 %).

Минералого-геохимические материалы позволяют ют предположить, что зараженность пироксенитов рудогенными для региона металлами (Au, Ag, Cu, Bi, Se, Te, Re и РЗЭ) обусловлена исходной металлогенической специализацией исходного пироксенитового расплава. Отчетливо выраженная зараженность (специализация) интрузивов на железо и титан сближает их с платиносными массивами Урала.

### ЛИТЕРАТУРА

 Ахунджанов Р., Зенкова С.О., Сайдиганиев С.С., Каримова Ф.Б. Ассоциации основных ультрабазитов Чаткало-Кураминского региона (Срединный Тянь-Шань) // Геология и минеральные ресурсы. 2013. № 2. С. 11-25.

- Ахунджанов Р., Мамарозиков У.Д., Усманов А.И., Сайдиганиев С.С., Зенкова С.О., Каримова Ф.Б. Петрогенезис потенциально рудоносных интрузивов Узбекистана (на примере Чаткало-Кураминского и Нуратинского регионов). Т.: Фан АН РУз. 2014. 352 с.
- Ахунджанов Р., Усманов А.И., Сайдиганиев С.С. Генезис Караарчинского интрузива (Чаткальский хребет, Узбекская ССР) // Узб. геол. журн. 1991. № 4. С. 27-35.
- Бабаходжаев С.М. Петрология и особенности геохимической специализации интрузивных комплексов Восточного Карамазара. Душанбе: Дониш. 1975. 377 с.
- Далимов Т.Н., Ганиев И.Н. Эволюция и типы магматизма Западного Тянь-Шаня. Т.: Университет, 2010. 226 с.

# РЕЗУЛЬТАТЫ БАЗИСНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ МЕТЕОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ РЕГИСТРАЦИЙ

## Карташова А.П.<sup>1</sup>, Рыбнов Ю.С.<sup>2</sup>, Глазачев Д.О.<sup>2</sup>, Попова О.П.<sup>2</sup>, Болгова Г.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт астрономии Российской академии наук, г. Москва, akartashova@inasan.ru <sup>2</sup>Институт динамики геосфер Российской академии наук, г. Москва

Метеорные тела (метеороиды) имеют размеры от 30 мкм до 1 м в диаметре [Definitions...], поэтому они практически недоступны прямым наблюдениям даже в самые мощные телескопы. Единственный способ их регистрации состоит в наблюдениях этих частиц при столкновении с атмосферой Земли (метеоров). Другой особенностью метеорных наблюдений является тот факт, что мы заранее не знаем ни область на небесной сфере, ни время, когда произойдет событие. Кроме того, метеорные явления в атмосфере длятся порядка секунд и меньше.

Для регистрации метеорных явлений используются различные методы наблюдений (визуальный, фотографический, радиолокационный и телевизионный, регистрация ударов метеорных тел с помощью датчиков, установленных на геофизических ракетах, космических зондах и искусственных спутниках Земли и т.п.), обладающие своими достоинствами и недостатками. Так как большинство метеорных частиц не достигают земной поверхности, их свойства (масса, размер и т. д.) оцениваются по данным наблюдений с использованием целого ряда предположений и моделей взаимодействия с большой неопределенностью. Одновременные комбинированные наблюдения метеоров позволяют сопоставить оценки параметров метеороидов, полученные по разным наблюдательным данным, уточнить модели взаимодействия частиц с атмосферой.

Начиная с 2011 г. в Институте астрономии РАН (ИНАСАН) проводятся постоянные метеорные наблюдения в оптическом диапазоне с нескольких пунктов (базисно) с помощью установок PatrolCa (черно-белая видео камера высокого разрешения Watec LCL-902HS Ultimate, широкоугольный объектив Computar 6/0.8) [Kartashova, Bolgova, 2015]. В результате за период 2011-2019 гг было зарегистрировано несколько тысяч метеорных событий. Для всех базисных метеоров были определены их индивидуальные параметры (радиант, геоцентрическая скорость, высоты загорания и потухания, орбитальные параметры, звездная величина и оценка массы на ее основе). Одновременно с оптическими наблюдениями в 2014 году были начаты, а затем продолжены в 2016 г. акустические наблюдения с

нескольких пунктов [Карташова и др., 2017]. Были получены инфразвуковые сигналы ряда базисных метеоров. Анализ полученных данных показал, что акустические сигналы от небольших метеороидов могут уверенно регистрироваться на расстояниях до 100 км (зона прямого лучевого распространения). Сравнение масс и энергий, оцененных по оптическим и инфразвуковым наблюдениям, показывают значительный разброс величин (до двух порядков и более). Возможное объяснение может включать наличие больших неопределенностей во всех используемых приближениях, неточности в определении звездной величины метеоров. Преимущества применения различных методов было наглядно продемонстрировано на примере исследования свойств такого небесного тела как Челябинский метеорит (15.02.2013) [Popova et al., 2013].

- Карташова А.П., Рыбнов Ю.С., Глазачев Д.О., Попова О.П., Болгова Г.Т. Изучение метеорных явлений по комбинированным наблюдениям // Триггерные эффекты в гео-системах: материалы IV-й Всероссийской конференции с международным участием (Москва, 6–9 июня 2017 г.). ИДГ РАН. М.: ГЕОС. 2017. С. 483–489.
- Commission F1 of the International Astronomical Union (IAU). Definitions of terms in meteor astronomy// URL: https://www.iau.org/static/science/ scientific\_bodies/commissions/f1/meteordefinitions\_ approved.pdf. Дата обращения 01.02.2019.
- Kartashova A., Bolgova G. Double-station meteor observations by INASAN // Proceedings of the International Meteor Conference 2015. Eds.: Rault J.-L. and Roggemans P. IMO., 2015. P. 147-148.
- Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A., et al. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery and Characterization// Science 342. 2013. Vol. 342. Issue 6162. P. 1069-1073.

# ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

# Киряков А.Н.<sup>1</sup>, Зацепин А.Ф.<sup>1</sup>, Дьячкова Т.В.<sup>2</sup>, Тютюнник А.П.<sup>2</sup>, Зайнуллин Ю.Г.<sup>2</sup>, Байтимиров Д.Р.<sup>1</sup>, Дутов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, arseny.kiriakov@urfu.ru <sup>2</sup>Институт химии твердого тела, УрО РАН, г. Екатеринбург

Введение. Прозрачные керамики алюмомагниевой шпинели являются перспективными функциональными материалами оптики и фотоники ввиду широкого диапазона оптической прозрачности, высокой механической, термической, химической и радиационной стойкости. Синтез и исследование таких керамик показал, что основными лимитирующими факторами прозрачности являются остаточная пористость, размер зерна, а также собственные и примесные дефекты [Rubat du Merac, 2013]. Известно, что размер частиц играет доминирующую роль в свойствах керамики, и чем сильнее длина волны электромагнитного излучения отличается от среднего размера кристаллитов, тем меньше вероятность рассеяния волны при прохождении через частицу. Стандартный подход к синтезу прозрачных керамик подразумевает максимально уплотненные зерна, значительно превышающие длину волны [Kong, 2015]. Недостатками такого метода является необходимость использования дополнительных добавок, выступающих в качестве связующего вещества (LiF, MgF), а также ряд требований к оборудованию для создания и поддержания температур, близких по значениям к температурам Таммана (1400-1600 °C). Получение прозрачных керамик методом термобарической закалки нанопорошка позволяет решить проблему необходимости добавок связующих веществ, а также значительно снизить температуру синтеза (550-700 °C). Высокие давления с одновременным воздействием температуры, которая, в 2 раза ниже температуры инициации диффузных процессов в решетке позволяют сохранить зерно в диапазоне десятков нанометров, что на порядок ниже длины волны. Наноразмерность зерен в таких керамиках сопровождается высокой плотностью собственных дефектов (оборванные связи, и проч.) на границах зерен и интерфейсах. Указанные дефекты зачастую могут локализовать носители заряда (становясь при этом парамагнитными), изменяя тем самым электронно-оптические характеристики керамики. В связи с этим целью данной работы было исследование влияния синтеза на структуру и свойства ЭПР в нанокерамиках алюмомагниевой шпинели. Задачи,

решаемые в ходе работы, заключались в рентгенофазовом анализе (РФА), а также анализе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нанокерамик, полученных при давлениях 2-10 ГПа, при фиксированном времени и температуре синтеза.

Материалы и методы. Образцы нанокерамики синтезированы из нанопорошка алюмомагниевой шпинели. Нанопорошок был получен методом соосаждения из раствора нитратов алюминия и магния. Перед синтезом керамик нанопорошок прокаливали при температуре 500 °C и давлении 10<sup>-2</sup> Па в течение 3 часов для дегазации сорбированных примесей из воздуха. Синтез нанокерамик выполнен на экспериментальном прессе в камере типа «тороид» при температуре 600 °С в течение 10 мин. Давление варьировалось в диапазоне от 2 до 10 ГПа с шагом 2 ГПа. Дифрактограммы РФА снимались на порошковом дифрактометре STADI-P (Stoe) в CuK<sub>а1</sub>-излучении в диапазоне 20 (5-120°, с шагом 0.02°). Параметры решетки определяли методом Ритвельда с использованием программного обеспечения GSAS [Toby, 2001; Larson, 1994]. Области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения частиц были определены по уширению дифракционных пиков методом Williamson-Hall [Williamson, 1957]. Спектры ЭПР получены на спектрометре ELEXSYS 580 (Bruker) с резонансной частотой 9.87 ГГц при комнатной температуре в диапазоне магнитного поля 3100-3900 Гаусс.

Результаты и обсуждение. Фрагмент РФА исходного порошка, а также нанокерамик представлены на рисунке 1. По усредненным данным заселенностей позиций магния и алюминия установлено, что исходный порошок имеет нестехиометрию со сдвигом в сторону алюминия, с химической формулой  $Mg_{0.655}A_{12.230}O_4$ . Синтезированные керамики имеют 100% фазу шпинели с пространственной группой *Fd-3m*. Структурные характеристики образцов представлены в таблице 1.

С ростом давления в образцах наблюдается явное увеличение постоянной решетки a (Å), и снижение ОКР. При давлении свыше 4 ГПа происходит резкое снижение a (Å), и одновременное увеличение ОКР. Наблюдаемая зависимость отмечалась также в рабо-

Состав, полученный после уточнения заселенности позиций	Давление Р (ГПа)	Параметр решетки <i>а</i> (Å)	Объем элементарной ячейки V (Å <sup>3</sup> )	ОКР (нм)	Плотность расчетная (g/cm <sup>3</sup> )	
$Mg_{0.655}Al_{2.230}O_4$	-	8.0800(2)	527.52(2)	15.55	3.512	
$Mg_{0.655}Al_{2.230}O_4$	2	8.0820(3)	527.91(3)	14.63	3.509	
Mg <sub>0.70</sub> Al <sub>2.20</sub> O <sub>4</sub>	4	8.0869(3)	528.87(4)	10.94	3.512	
Mg <sub>0.688</sub> Al <sub>2.208</sub> O <sub>4</sub>	6	8.0804(2)	527.59(2)	15.78	3.518	
Mg <sub>0.646</sub> Al <sub>2.236</sub> O <sub>4</sub>	8	8.0795(2)	527.41(3)	14.52	3.511	
Mg <sub>0.628</sub> Al <sub>2.248</sub> O <sub>4</sub>	10 без нагрева	8.0810(4)	527.70(5)	11.20	3.506	

Таблица 1. Структурные характеристики образцов в зависимости от давления

те [Zou, 2010], авторы связывают такое поведение с пределом текучести, который преодолевается при параметрах синтеза свыше 4 ГПа. В таких условиях синтеза минорные фазы, связанные с открытыми порами на границах нанозерен и вызывающие торможение роста зерен, закрываются или устраняются, что приводит к снятию «кажущихся изменений» в образцах 6 и 8 ГПа. Интересным является результат, показывающий, что с ростом давления происходит уменьшение размера ОКР. Высокие давления приводят к «раздавливанию» зерен, т.е. механическому измельчению наночастиц. Следует отметить, что образец 10 ГПа был получен без нагрева. При приложении указанного давления в камере происходил сильный хлопок, с разрушением графитового тигля. Наблюдаемое явление мы связываем с образованием нестабильной орторомбической фазы Mg,Al,O, с пространственной группой Рbam. Этим может

быть объяснено и более низкое значение ОКР по сравнению с образцом 8ГПа, поскольку фазовые переходы зачастую сопровождаются понижением размера зерен. О возможности существования такой фазы в соединении MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сообщалось и в работе [Enomoto, 2009], однако авторы наблюдали её стабилизацию при давлениях порядка 20 ГПа. Снижение приложенного давления с образованием орторомбической фазы вызвано предположительно высокой нестехиометрией образцов. Таким образом показано, что с ростом давления до 4 ГПа происходит рост микронапряжений и дислокаций, приводящих к кажущимся изменениям ОКР и постоянной решетки, однако при давлениях свыше 4 ГПа преодолевается предел текучести и эффекты, искажающие реальное поведение системы снимаются.

Наноразмерные зерна характеризуются высокой степенью дефектности на поверхности зерна,



Рис. 1. Фрагмент дифрактограмм исходного образца (0) и нанокерамик, полученных при разном давлении (в скобках)



Рис. 2. ЭПР спектры исходного нанопорошка и нанокерамик

связанной с оборванными связями на границах зерен. Авторами работы [Ball, 2008] рассчитано, что число возможных точечных дефектов, связанных с катионной и анионными подрешетками в структуре шпинели может быть больше 10. Однако в связи с тем, что большинство из них нестабильны, либо имеют слишком большую энергию образования, лишь часть дефектов может реально наблюдаться экспериментально. В анионной подрешетке наиболее интересны дефекты, вызванные кислородной вакансией. Такой дефект в целом нейтрален, однако он является потенциальной ямой для электрона. Захват электрона на указанном дефекте (F<sup>+</sup>-центр) характеризуется ЭПР сигналом с g~2.005 [Ibarra, 1998]. В нестехиометрической шпинели вероятность образования F<sup>+</sup> -центров выше, ввиду компенсации избытка положительного заряда иона  $Al_i^{3+}$ . Спектры ЭПР исходного нанопорошка и образцов, полученных при разных давлениях, представлены на рисунке 2. Во всех образцах регистрируется широкий сигнал g=1.998, природу которого в настоящей работе мы не обсуждаем. Узкий сигнал с g=2.009 соответствует  $\mathrm{F}^{\scriptscriptstyle +}$ центру в MgAl,O4. Интенсивность этого сигнала растет по мере увеличения приложенного к образцам давления. Ввиду того, что при большем давлении образуются меньшие частицы, и, как следствие, больше оборванных связей, то и концентрация F<sup>+</sup> центров растет. Для образца, полученного при давлении 10 ГПа полоса с g=2.009 уширяется. Измерения Peak-to-Peak свидетельствуют о том, что полуширина (DH) выросла в 3 раза. Наблюдается также дополнительная полоса поглощения с g=1.966. Отмеченный рост DH и появление дополнительного сигнала, вероятно, связаны с присутствием стабилизировавшихся микровключений орторомбической фазы в образце. Из вышеуказанного следует, что при термобарической закалке алюмомагниевой шпинели происходит локализация электрона на кислородной вакансии. Увеличение давления при синтезе стимулирует рост F<sup>+</sup> центров.

**Вывод.** Синтезированы нанокерамики алюмомагниевой шпинели методом термобарической закалки при различных давлениях. С ростом давления уменьшается ОКР с минимальным значением при 4 ГПа, вызванным искажениями при приближении к пределу текучести шпинели. Под давлением 10 ГПа в образце происходит снижение ОКР, связанное с образованием нестабильной ромбоэдрической фазы  $Mg_2Al_2O_5$ , о чем дополнительно свидетельствует уширение ЭПР полосы с g=2.009 и образование нового парамагнитного центра. Резонансное поглощение F<sup>+</sup> центров может выступать в качестве индикатора приложенного давления.

- Ball J. A. et al. Defect processes in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel // Solid State Sciences. 2008. B. 10. P. 717-724.
- Enomoto A. et al. High-pressure transitions in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and a new high-pressure phase of Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Journal of Solid State Chemistry. 2009. B. 182. P. 389-395.
- Ibarra A. et al. Dose dependence of neutron irradiation effects on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels // Journal of nuclear materials. 1998. B. 258. P. 1902-1907.
- Kong L.B. et al. Transparent Ceramics, Topics in Mining: Metallurgy and Materials Engineering. 2015.
- Larson A.C., Von Dreele R.B. Gsas // Report IAUR. 1994. P. 86-748.
- Rubat du Merac M. et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel //Journal of the American Ceramic Society. 2013. B. 96. P. 3341-3365.
- Toby B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // Journal of applied crystallography. 2001. B 34. P. 210-213.
- Williamson G.K., Hall W.H. Acta Metallurgica, 1957, 1, 22.
- Zou Y. et al. Nanosintering mechanism of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent ceramics under high pressure //Materials Chemistry and Physics. 2010. B. 123. P. 529-533.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПЕРМСКИХ ИХНОФОССИЛИЙ (КОТЕЛЬНИЧСКОЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ ПАРЕЙАЗАВРОВ)

## Киселева Д.В.<sup>1</sup>, Шиловский О.П.<sup>2,3</sup>, Шагалов Е.С.<sup>1</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, kiseleva@ugg.uran.ru <sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань <sup>3</sup>Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

Ихнофоссилии – следы жизнедеятельности ископаемых организмов, которые чаще всего сохраняются во вмещающих осадочных породах в виде биогенных структур, таких как следы/отпечатки лап, отпечатки беспозвоночных, зубные отметины, яйца и яичная скорлупа, окаменевшие фекалии (копролиты) и др. [Seilacher, 2007].

Анализируя состав копролитов, например, можно выявить компоненты пищи, которую употребляли вымершие организмы, а также оценить эффективность их пищеварительных процессов, физиологию и пищевое поведение [Qvarnström et al., 2017; Rodrigues et al., 2018]. Исследование ископаемых яиц и скорлупы может дать информацию о репродуктивной биологии, физиологии и эволюционных взаимоотношениях вымерших организмов [Jackson et al., 2002]. Яичная скорлупа является важной структурой, связывающей внутренние физиологические процессы с окружающей средой. Скорлупа имеет различную структуру биоминерализующегося кальцита, которая контролируется генетически и позволяет различать такие группы животных, как черепахи, представители отряда крокодиловых, птицы и динозавры [Mikhailov, 1997]. Тем не менее, скорлупа большинства современных чешуеносных пресмыкающихся (ящериц, змей



Рис. 1. Результаты элементного микрорентгенофлуоресцентного картирования



Рис. 2. Фрагмент границы между оболочкой (темная) и внутренней частью (светлая) и линия, вдоль которой выполнено рамановское профилирование (а); рамановские спектры с характеристическими колебаниями фосфатных и карбонатных группировок, а также колебания в оксиде железа (по [Shim, Duffy, 2001]) (б); трехмерное распределение интенсивности рамановских линий вдоль профиля 1-14 (в)

и др.) имеет простую и единообразную структуру в виде толстой кожистой оболочки, состоящей из протеиновых волокон, придающих гибкость яйцу, на поверхности которой может отлагаться кальцит.

Данная работа посвящена исследованию ихнофоссилий пермского возраста, найденных на территории палеонтологического заказника «Котельничское местонахождение парейазавров» (Кировская область, Россия) с целью обосновать их принадлежность к копролитам или яйцам.

**Методы исследования.** Для построения карт распределений элементов по поверхности образца (без извлечения препаратов) использовался микрорентгенофлуоресцентный анализатор M4 Tornado (Bruker, К(П)ФУ), оснащенный родиевой рентгеновской трубкой мощностью 30 Вт.

Перед анализом образцы были вмонтированы в шашку со сплавом Вуда и пришлифованы. Перед СЭМ анализом шашка напылялась углеродом. СЭМ изображения и карты распределений элементов получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, ИГГ УрО РАН) при ускоряющем напряжении 20кВ. Элементный состав определен с помощью ЭДС-приставки Oxford Instruments.

Возбуждение спектров рамановского рассеяния выполнено на рамановском спектрометре HoribaLabRam HR800 Evolution (ИГГ УрО РАН), оборудованном микроскопом Olympus BX-FM (объектив 100X, NA=0.7) и He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 488 нм), дифракционной решеткой 600 шт/мм, работающего в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением порядка 1–2 мкм.

**Результаты**. Результаты элементного микрорентгенофлуоресцентного картирования приведены на рис.1; видно, что к ихнофоссилиям приурочены такие элементы, как кальций, фосфор (входящие в состав апатита, вероятно, биогенного происхождения), а также стронций и церий, замещающие кальций в решетке апатита. Повышенное содержание серы в ихнофоссилиях может быть обусловлено как наличием остатков сера-содержащих протеинов, так



Рис. 3. Карты распределения алюминия (а), железа (б), фосфора (в) и кальция (г) по данным СЭМ анализа. Правая часть – оболочка, левая часть – внутренняя часть

и возможными следами деятельности серобактерий.

Микроскопическими методами исследовалась граница между предполагаемой оболочкой темного цвета (рис. 2а) и внутренним содержимым (светлая часть). На рис. 2а приведено изображение исследованного фрагмента границы между оболочкой (темная) и внутренней частью (светлая), а также линия, вдоль которой выполнено рамановское профилирование. На рис. 2б показаны рамановские спектры с характеристическими колебаниями фосфатных и карбонатных группировок, а также колебания связей в оксиде железа. На рис. 2в приведено трехмерное распределение интенсивности рамановских линий вдоль профиля 1-14.

Как видно из рис. 2, в составе оболочки и внутренней части фиксируются интенсивные колебания фосфат-ионов, обусловленные наличием апатита, а также интенсивные колебания Fe-O в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Интенсивность колебаний фосфат-ионов убывает в направлении к границе с оболочкой и практически исчезает в ней, что подтверждается данными ЭДС картирования по фосфору (рис. 3в). В то же время, интенсивность колебания Fe-O возрастает в направлении оболочки и становится в ней максимальной, что также подтверждается ЭДС картой для железа (рис. 3б).

Колебания карбонат-ионов менее интенсивны, они могут быть примесью в структуре апатита. Появление колебаний, присущих связям O-Na-O и (Si, Al)-О в альбите (по [McKeown, 2005]), может быть обусловлено присутствием зерен вмещающей породы. Наличие алюминия, железа и кальция в оболочке может свидетельствовать об образовании глинистых минералов. Авторы [Unwin, Deeming, 2008] отмечали красновато-коричневый цвет хорошо сохранившейся скорлупы яйца птерозавра, явно отличающийся от цвета вмещающей породы. Один из предложенных ими вариантов фоссилизации кожистой скорлупы включал полное замещение оболочки глинистыми минералами после ее растворения [Unwin, Deeming, 2008].

Схожий минеральный состав (апатит, гематит) был выявлен для пермских копролитов из Бразилии [Rodrigues et al., 2018]: присутствие апатита связывалось с наличием непереваренных костных тканей, зубов и чешуи, а образование гематита – с постдиагенетическими процессами при инфильтрации обогащенных минералами вод. Наличие гематита свидетельствует об окислительной (субаэральной) обстановке на поздних стадиях фоссилизации [Rodrigues et al., 2018].

Диагенетический кальцит, обычно приуроченный к трещинам и пустотам [Rodrigues et al., 2018], в наших образцах не обнаружен. Обычно копролиты характеризуются внутренней спиральной структурой, связанной с особенностями пищеварительного тракта животного [Rodrigues et al., 2018], которая также не наблюдается в наших образцах. Таким образом, наши результаты не исключают принадлежности изученных инхнофоссилий к яйцам, которые, аналогично современным чешуеносным пресмыкающимся, могли иметь некальцинированную кожистую оболочку.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при поддержке темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

- Jackson F.D., Schweitzer M.H., Schmitt J.G. Dinosaur eggshell study using scanning electron microscopy // Scanning. 2002. Vol. 24. P. 217–223.
- McKeown D.A. Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 °C through the melting temperature // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 1506–1517.
- Mikhailov K.E. Fossil and recent eggshell in amniotic vertebrates: Fine structure, comparative morphology and classification // Special Papers in Palaeontology. 1997. Vol. 56. P. 1–80.

- Qvarnström M., Niedźwiedzki G., Tafforeau P., Žigaitė Ž. & Ahlberg P.E. Synchrotron phase-contrast microtomography of coprolites generates novel palaeobiological data // Nature Scientific Reports. 2017. Vol. 7. 2723.
- Rodrigues M.I.C., da Silva J.H., Eroni F., Santos P., Dentzien-Dias P., Cisneros J.C., de Menezes A.S., Freire P.T.C., Viana B.C. Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 189. P. 93–99.
- Seilacher A. Trace Fossil Analysis. Berlin: Springer, 2007. 226 p.
- Shim S.-H., Duffy T.S. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa // American Mineralogist. 2001. Vol. 87. P. 318–326.
- Unwin D.M., Deeming D.C. Pterosaur eggshell structure and its implications for pterosaur reproductive biology // Zitteliana. 2008. Vol. B28. P. 199–207.

# МАРИНКИН УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫЙ МАССИВ (СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА): ВКЛЮЧЕНИЯ В ХРОМШПИНЕЛИ – КЛЮЧ К МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИМ ПРОЦЕССАМ

Кислов Е.В.<sup>1,2</sup>, Каменецкий В.С.<sup>3,4</sup>, Малышев А.В.<sup>1</sup>, Вантеев В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, evg-kislov@ya.ru <sup>2</sup>Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ <sup>3</sup>Университет Тасмании, г. Хобарт, Австралия, dima.kamenetsky@utas.edu.au <sup>4</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

Маринкин дунит-троктолит-габбровый массив находится в бассейне руч. Маринкин в правом борту р. Тулдунь (левый приток р. Витим) выше устья р. Ирокинда. Массив закартирован Г.А. Кибановым в 1961-1963 гг. В 1964 г. при геологической съемке 1:50 000 В.С. Косинов отметил вкрапленность сульфидов и хромититы. В 1968 г. проведено детальное изучение интрузива, зон медно-никелевого оруденения и асбеста [Прудовский, Грудинин, 1972]. Впоследствии изучалась в основном петрология плутона, но информация о нем публиковалась только в тезисах [Кислов и др., 2009, 2018; Kislov et al., 2009] и обзорных монографиях [Балыкин и др., 1986; Конников, 1986; Цыганков, 2005].

Вдоль длинной оси северо-западного направления (320-330°) плутон прослеживается на 5.5 км. Максимальная ширина в северо-западной части 4 км, в средней – 2 км; площадь – 11 км<sup>2</sup>. Врез руч. Маринкин полностью вскрывает массив по вертикали на 700 м: в русле обнажаются метаморфизованные основные эффузивы.

По данным Sm-Nd метода возраст интрузива составляет 825±12 млн лет [Изох и др., 1998]. Вмещающие граниты близки к плагиогранитам руч. Кривой с возрастом 815 млн лет [Рыцк и др., 2001], ранее относимым к муйскому габбро-диорит-плагиогранитному комплексу.

Массив концентрически-зональный. Дуниты и плагиодуниты слагают ядро в форме эллипса площадью 2 км<sup>2</sup>. По ним развиваются серпентиниты и серпентин-актинолитовые породы. Габбро и троктолиты практически повсеместно замещены цоизитовыми, цоизит- и соссюрит-актинолитовыми породами. Ультраосновные и основные породы связаны взаимными переходами и считаются внутрикамерными дифференциатами.

Минералы достаточно постоянные по составу. Оливин – хризолит (f = 9–16.3 %), плагиоклаз – битовнит, реже анортит (An<sub>70–94</sub>), клинопироксен – субкальциевый низкоглиноземистый высокомагнезиальный авгит (f = 13–23 %), ортопироксен – алюмобронзит (f = 16.2 %), амфибол – низкотитанистая роговая обманка (f = 19 %), содержание  $Cr_2O_3$  в хромшпинели составляет 19-32 % [Балыкин и др., 1986].

Маринкин массив отнесен к островодужной ассоциации [Цыганков, 2005]. Спектры РЗЭ сходны с таковыми других островодужных массивов (Аккермановский, Кирпичнинский, Гальмоэнанский, Лукиндинский, Мунилканский, Нуралинский, платиноносный пояс Урала). Массив сформировался в неопротерозойский этап ультрамафит-мафитового магматизма юго-восточного складчатого обрамления Сибирской платформы, связанный с формированием Байкало-Муйского океанического бассейна Палеоазиатского океана и Келянской островодужной системы.

Ультраосновные породы Маринкина массива повсеместно содержат вкрапленность сингенетичной акцессорной хромшпинели от 2 до 10 %. Хромшпинель неравномерно рассеяна в дуните и образует изометричные зерна и октаэдры от сотых долей миллиметра до 0.6 мм. Мелкие кристаллы присутствуют в виде включений в оливине, более крупные, располагаясь кучно, тяготеют к стыкам зерен оливина. Хромшпинель содержит включения. В меланотроктолитах хромшпинель образует мелкие (до 0.5 мм) равномерно рассеянные октаэдры, часто с включениями, встречается как в интерстициях, так и в плагиоклазе, реже в оливине. Содержание  $Cr_2O_3$ в дунитах и плагиодунитах достигает 1.5 %.

Массивные и густовкрапленные хромититы в пределах дунитового ядра описали В.С. Косинов и Э.Л. Прудовский [Прудовский, Грудинин, 1972]. Хромититы слагают линейную зону протяженностью около 300 м и мощностью около 1 м, прослеженную по обломкам и глыбам в делювиальных развалах. Обломки хромититов отмечены и в других местах дунитового ядра. Визуально хромититы представляют собой среднезернистую породу черного цвета с округлыми зернами коричневого оливина. В контактовых частях рудной зоны количество оливина возрастает до 30-50 %, хромитит приобретает пятнистый облик.



Рис. 1. Включения в хромшпинели в образце 27-15 (СЭМ): доломит (в центре, высокий рельеф), хлорит (верхняя и нижняя части включения в центре, включение слева вверху), галит (маленькие светлые кубики)

Хромшпинель образует кристаллы с преобладающей формой октаэдра, ксеноморфные зерна размером до 3-4 мм. Ее содержание в хромитите составляет от 50 % в густовкрапленных хромититах до 90 % в массивных. Минерал зачастую насыщен включениями. В массе хромшпинели отмечаются зерна и сростки кристаллов оливина. Их периферические части на границе с хромшпинелью содержат до 20-30 % мелких вростков хромшпинели. Центральная часть зерен и сростков оливина свободна от них. По периферии хромшпинель иногда окружена каймами магнетита или содержит его пластинки. В интерстициях отмечены оливин, карбонаты и пентландит, образующий червеобразные вростки в хромшпинели на контакте с оливином. Содержание Сг<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в хромитите достигает 18.87 %.

Нами изучены дуниты с повышенной вкрапленностью хромшпинели. Для них в обнажении характерны изометричные формы отдельности и черный цвет выветрелой корки. Это массивные панидиоморфнозернистые породы. Оливин образует зерна размером от десятых долей до 10 мм. Расположение зерен крайне неоднородного размера незакономерное вплоть до включений мелких зерен оливина в крупных. Некоторые зерна оливина имеют клавишное погасание, различимые ламелли. В оливине отмечены включения магнетита (иногда в виде ламеллей), хлорита, доломита, галита, брусита. Хлорит и доломит образуют агрегаты в стыках зерен оливина, для хлорита характерны веерообразные формы сростков кристаллов. На некоторых участках в зерна оливина по краям внедряются кристаллы хлорита, из-за чего границы зерен оливина приобретают зазубренные очертания. Зерна оливина пересекаются трещинами, заполненными доломитом, иногда с пленками гидроксидов железа.

Хромшпинель представлена идиоморфными зернами до 1.5 мм, распределена по шлифу равномерно. Зерна меньшего размера и повышенного идиоморфизма образуют включения в оливине. В пределах зерен хромшпинели нередко отмечаются участки разного состава вплоть до чистого хромита. В некоторых зернах отмечено замещение по периферии и трещинам феррохромитом. В большинстве зерен хромшпинели наблюдаются включения оливина, хлорита, галита, доломита, амфибола, флогопита, хлорапатита, пентландита, брусита, магнетита, диопсида, возможно, хлоридов кальция, магния, калия (рис. 1). Отмечены галенит-пентландитовые прожилки по трещинам. Хромшпинель часто окружена агрегатами хлорита и доломита, реже брусита, халькопирита, пентландита и флогопита, нередко корродируется и даже замещается ими. Брусит и доломит часто содержат железо.

Шпинель в шлифе наблюдается в виде единичных идиоморфных зерен, которые выполняют интерстиции между зернами оливина. Помимо этого, шпинель встречается в виде включений в зернах оливина. При параллельных николях бесцветная. Сульфиды редкие, размером до 0.5 мм, распределены неравномерно. Отмечены комбинированные зерна: пирротин + халькопирит + магнетит, пентландит + хромшпинель + пирротин, магнетит + пирротин + пентландит, зерно халькопирита со структурами распада пентландита и включениями доломита. Магнетит образует как идиоморфные зерна в сульфидах, так и прожилки по трещинам, самостоятельные мелкие изометричные зерна среди оливина и доломита, не содержит примесей. В магнетите отмечено зерна гринокита с изоморфной примесью железа, меди и цинка.

Особенности строения, петрологии и минералогии Маринкина массива свидетельствуют о значительном воздействии поздних гранитов. В результате ультраосновные породы были регенерированы, а основные – изменены. Хромитовое оруденение сформировалось в процессе регенерации дунитов, о чем свидетельствует отсутствие серпентина, немагматический состав включений в хромшпинели, оливине и сульфидах, ламелли оливина, идиоморфность хлорита, развитие изометричных зерен магнетита, не содержащего титан.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.130.3.3. «Рудообразующие системы Саяно-Байкальской складчатой области (благородные металлы, поликомпонентные руды, нетрадиционные типы рудной минерализации)», № гос. рег. АААА-А17-117011650012-7 при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-05-00337.

- Балыкин П.А., Поляков Г.В., Богнибов В.И., Петрова Т.Е. Протерозойские ультрабазит-базитовые формации Байкало-Становой области. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
- Грудинин М.И. Базит-гипербазитовый магматизм Байкальской горной области. Новосибирск: Наука, 1979. 156 с.
- Изох А.Э., Гибшер А.С., Журавлев Д.З., Балыкин П.А. Sm-Nd данные о возрасте ультрабазит-базитовых массивов восточной ветви Байкало-Муйского офиолитового пояса // Доклады академии наук. 1998. Т. 360. № 1. С. 88–92.
- Кислов Е.В., Малышев А.В., Вантеев В.В. Маринкин ультрамафит-мафитовый массив, Средне-Витимская горная страна – геодинамика и состав рудообразующего комплекса // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Пятая Всерос. науч. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т. 1. С. 33-36.
- Кислов Е.В., Малышев А.В., Орсоев Д.А., Балыкин П.А. Маринкин массив – платинометально-медноникелевое рудопроявление в Средне-Витимской горной стране // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2009. Т. 1. С. 222–225.
- Конников Э.Г. Дифференцированные гипербазит-базитовые комплексы докембрия Забайкалья (петрология и рудообразование). Новосибирск: Наука, 1986. 127 с.
- Прудовский Э.Л., Грудинин М.И. Особенности геологического строения и вещественного состава дунит-троктолитового массива Маринкин (Средне-Витимская горная страна) // Геологические формации Прибайкалья и Забайкалья. Чита, 1972. С. 13–14.
- Рыцк Е.Ю., Амелин Ю.В., Ризванова Н.Г., Крымский Р.Ш., Митрофанов Г.Л., Митрофанова Н.Н., Переляев В.И., Шалаев В.С. Возраст пород Байкало-Муйского складчатого пояса // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2001. Т. 9. № 4. С. 3–15.
- Цыганков А.А. Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса в позднем докембрии. Новосибирск: СО РАН, 2005. 306 с.
- Kislov E.V., Malyshev A.V., Orsoev D.A. Marinkin massif – platinum metals-nickel-copper locality at Middle Vitim mountain region, East Siberia // Northwestern Geology. 2009. Vol. 42. P. 185–188.

# ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ 3d МЕТАЛЛОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

### Кислов Е.В.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, evgeny.kislov@urfu.ru <sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Кинетические свойства халькогенидов железа FeSe с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO (пространственная группа P4/nmm), обладающих переходом в сверхпроводящее состояние при температуре ниже  $T_c \sim 8 \text{ K}$ , существенно зависят как от замещения по подрешеткам железа и халькогена [Takano, 2010], так и от термообработок в атмосфере кислорода, которые, как предполагается, приводят к деинтеркалации избыточных атомов Fe [Mizuguchi, 2010; Friederichs, 2015]. Как показано в работе [Thakur, 2014], одной из возможностей введения кислорода в решетку и частичного замещения ионов халькогена может стать добавление оксидов в шихту на этапе синтеза. При этом использование не только оксида железа, но и оксидов других переходных металлов может создать условия для замещения и по подрешетке железа.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния оксидов переходных металлов на структуру, фазовый состав и поведение электрического сопротивления материалов системы  $Fe_{0.92}(Oxide)_{0.1}Se_{0.5}Te_{0.5}$ (Oxide = TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO).

Исследуемые соединения были получены в два этапа методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. На первом этапе выполнялся синтез матриц  $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5}$ . Нагрев ампул выполнялся медленно со скоростью около 5°С/минут до температуры 700 °С с промежуточной выдержкой при 200 °С и 400 °С в течение 6 часов при каждой температуре. На втором этапе добавлялись оксиды металлов, для достижения гомогенности образцы подвергались термообработке дважды при температуре 700 °С в течение 120 часов.

Аттестация фазового состава проводилась на дифрактометре Bruker AXS D8 Advance (CuK<sub>α</sub> – излучение). Анализ дифракционных картин проводился при помощи программного комплекса FullProf. Изучение электрических свойств проводилось четырехконтактным методом при помощи рефрижератора CryoFree204 в интервале температур 5.5-310 K.

Как показал рентгенофазовый анализ, исходное соединение Fe<sub>1.02</sub>Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> является двухфазным. Наряду с основной тетрагональной фазой (пространственная группа *P4/nmm*) в образцах наблюдалось

небольшое количество гексагональной фазы, структура которой описывается пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Из измерений температурных зависимостей электросопротивления установлено, что температура начала сверхпроводящего перехода исходного соединения составляет 14.2 К. Все образцы, полученные добавлением оксидов переходных металлов при синтезе, являются многофазными. В образцах, помимо тетрагональной и гексагональной фаз, выявлено присутствие оксидов переходных металлов, добавляемых при синтезе, а в некоторых образцах также обнаружено небольшое количество оксида железа  $Fe_3O_4$  с кубической структурой (пространственная группа *Fd3m*).

Введение в шихту оксидов титана и хрома приводит к росту электрического сопротивления при комнатной температуре, а также к изменению характера зависимости с металлического на полупроводниковый. Температура начала перехода уменьшается с 14.2 для чистого Fe<sub>1.02</sub>Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> до 12.7 К для  $Fe_{0.92}(TiO_2)_{0.1}Se_{0.5}Te_{0.5}$ , а при введении оксида хрома температура начала перехода увеличивается до 14.5 К. Обнаружено, что введение оксида никеля приводит к полному подавлению перехода в сверхпроводящее состояние. Образец  $Fe_{0.92}(NiO)_{0.1}Se_{0.5}Te_{0.5}$  во всем интервале температур от 5 К до 300 К обладает активационным поведением проводимости. Из литературных данных известно, что исчезновение сверхпроводящего перехода в FeSe наблюдается также при частичном замещении атомов железа атомами никеля [Mizuguchi, 2010; Thakur, 2014]. При введении оксида кобальта также наблюдается подавление перехода в сверхпроводящее состояние. Аналогичный эффект подавления сверхпроводимости ранее наблюдался при введении небольшого количества (~ 5 ат. %) атомов Со вместо Fe в образцах Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se [Mizuguchi, 2010; Mizuguchi, 2009]. Эти результаты показывают, что при введении оксида никеля или кобальта в шихту Fe<sub>0.92</sub>Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> происходит частичное замещение ионов железа никелем в катионной подрешетке, что также подтверждается уменьшением параметра с тетрагональной решетки.

Анализ данных по электросопротивлению, полученных для образцов с оксидами других 3d металлов, показал, что наибольший рост сопротивления вызывает введение оксидов ванадия и марганца, при этом переход в сверхпроводящее состояние наблюдается при температурах 14.4 К и 14.9 К, соответственно.

Наибольший интерес представляют результаты по влиянию на исходный состав оксида титана, так как в  $Fe_{1.02-x}(TiO_2)_{0.1}Se_{0.5}Te_{0.5}$  не было обнаружено посторонних фаз, что свидетельствует о замещении атомов железа и халькогена атомами титана и кислорода, соответственно, а также увеличении объемной доли сверхпроводящей фазы.

Полученные результаты указывают на то, что введение оксидов переходных металлов в шихту перед синтезом может быть использовано для модификации сверхпроводящих свойств халькогенидов железа типа Fe(Se,Te).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

- Friederichs G.M. Oxygen-annealing effects on superconductivity in polycrystalline Fe<sub>1+x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>/G.M. Friederichs, M.P. Wörsching, D. Johrendt // Superconductor Science and Technology 2015. Vol. 28. P. 095005.
- Mizuguchi Y. Evolution of superconductivity by oxygen annealing in FeTe<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub> / Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // Europhysics Letters 2010. Vol. 90. P. 57002.
- Mizuguchi Y. Substitution effects on FeSe / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, Sh. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // J. Phys. Soc. Jpn. 2009. Vol. 78. P. 074712.
- Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe- based superconductor / Y. Takano, Y. Mizuguchi // J. Phys. Soc. Jap. 2010. V. 79. P. 102001.
- Thakur G.S. Effect of O- and Mn-Doping on Superconductivity in FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> Superconductor / G.S. Thakur, Z. Haque, P. Neha, L.C. Gupta, S. Patnaik, A.K. Ganguli // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2014. V. 640. P. 1159–1163.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

## Коробатова Н.М.<sup>1</sup>, Неволина Л.А.<sup>1</sup>, Штенберг М.В.<sup>1</sup>, Королева О.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, gilloten@yandex.ru <sup>2</sup>Южно-Уральский Государственный университет, г. Muacc

Исследование германосиликатных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов химии, геохимии, материаловедения и некоторых других междисциплинарных наук. Наличие в системе двух катионов-стеклообразователей придает исследованию особый интерес, кроме того атомы германия могут менять свое координационное число. В данной работе нами были изучены германо-силикатные стекла составов (мол. %):  $32\%M_2O\cdot4\%GeO_2\cdot64\%SiO_2$ (9M1Ge18Si),  $31\%M_2O\cdot8\%GeO_2\cdot61\%SiO_2(8M2Ge16Si)$ ,  $29\%M_2O\cdot13\%GeO_2\cdot58\%SiO_2(7M3Ge14Si)$ , где M = Li, Na, K. Были сопоставлены спектры силикатных систем и германатных систем со спектрами германосиликатных стекол.

Основными структурными единицами силикатов, являются тетраэдры SiO<sub>4</sub>, состоящие из центрального атома кремния и четырех атомов кислорода. Объединение тетраэдров происходит путем образо-

594

33Li67Si

a)

вания мостиковых связей Si-O-Si. Атомы кислорода в тетраэдрах могут быть связаны также с одним атомом кремния, при этом образуются немостиковые связи Si-O<sup>-</sup>. В этом случае они являются концевыми атомами кислорода и координируются катионами металла. По соотношению числа концевых (O<sub>к</sub>) и мостиковых (O<sub>м</sub>) атомов кислорода можно выделить 5 типов тетраэдров, которые являются основными структурными единицами силикатов и обозначаются, как Q<sup>n</sup>, где *n* - указывает число мостиковых атомов кислорода. Одними из наиболее эффективных методов для изучения строения стекол и расплавов являются методы спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии, так как эти методы чувствительны к наличию структурных единиц Q<sup>n</sup>.

Из рисунка 1а видно, что на спектрах силикатных стекол с содержанием 33% оксида катиона (Li, Na, K) четыре основных полосы. Причем в низко и

> 50Li50Si T=1100



б)

1087

953

789

33Li67Si

T=1090

Рис. 1. а) КР спектры силикатных стекол состава 33M<sub>2</sub>O·67SiO<sub>2</sub> (где M=Li, Na, K), б) Моделирование высокочастотной области КР спектров силикатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)SiO<sub>2</sub>, где x = 33, 50, 55 и 60



Рис. 2. а) КР спектры германатных стекол состава 20M<sub>2</sub>O·80GeO<sub>2</sub> (где M=Li, Na, K), б) Моделирование низкочастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi<sub>2</sub>O(100-x)GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30 и 40

среднечастотной областях полосы относят к колебанию мостиковых связей, а полосы в высокочастотной области характеризуют колебания немостиковых связей [Анфилогов и др., 2005]. Наибольший интерес представляет высокочастотная область, которая представлена на рисунке 16 как суперпозиция линий гауссовской формы. Полосы в высокочастотной области спектра обусловлены колебаниями концевых группировок в тетраэдрах SiO<sub>4</sub> с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода. В спектре кристалла дисиликата лития наблюдается одна основная полоса около 1115 см<sup>-1</sup>, которой соответствуют колебания Si-O<sup>-</sup> в тетраэдрах Q<sup>3</sup>. Доминирующая полоса с максимумом в области 977 см<sup>-1</sup> в спектре КР метасиликата лития обусловлена колебаниями структурных единиц Q<sup>2</sup>, а полоса с максимумом в области 845 см-1 связана с колебаниями Q<sup>1</sup>. Также наблюдается слабая полоса около 1030 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебаниям структурных единиц Q<sup>3</sup>. При добавлении оксида лития до 55 мол.% в спектре наблюдается появление новой полосы с максимумом около 821 см<sup>-1</sup> соответствующей колебанию концевых группировок в тетраэдрах Q<sup>0</sup>, и уменьшение

полосы около 845 см<sup>-1</sup>. При дальнейшем увеличении содержания оксида лития до 60 мол.% полосы около 821 см<sup>-1</sup> и 845 см<sup>-1</sup> становятся доминирующими, что говорит о деполимеризации силикатной сетки.

Основными структурными единицами германатных систем также являются тетраэдры GeO<sub>4</sub>. Однако германий может менять свое координационное число с 4 до 6, в этом случае образуются структурные единицы, в которых центральный атом германия окружен пятью и шестью атомами кислорода. В германатных стеклах состава 20М80Ge, с увеличением размера катиона растет количество полос (рис. 2а). В германатных стеклах интерес представляют обе части спектра, поэтому они были представлены как суперпозиция линий гауссовской формы (рис. 2б) [Bykov et al., 2011].

В низкочастотной области при низком содержании лития присутствует пятикоординированный германий, остальные полосы соответствуют колебанию мостиковых связей Ge-O-Ge, в среднечастотной области присутствуют полосы соответствующие TO и LO расщеплению антисимметричных валентных колебаний связей Ge(4)-O-Ge(4) в пределах сетки



Рис. 3. а) КР спектры германосиликатных стекол состава 1Li2Si, 9Li1Ge18Si, 8Li2Ge16Si, 7Li3Ge14Si.; б) ИК спектры германосиликатных стекол состава 9Li1Ge18Si, 8Li2Ge16Si, 7Li3Ge14Si

стекла, а так же полосы, соответствующие колебанию концевых группировок в тетраэдрах Q<sup>3</sup>(Ge) и Q<sup>2</sup>(Ge) [Иванова, 2013].

На спектрах комбинационного рассеяния германосиликатных стекол видно, что присутствуют как германатные, так и силикатные полосы. На рисунке 3 приведены для примера спектры литиевогерманосиликатных стекол. Германатные полосы КР (рис. 3а) расположены в среднечастотной части спектра и соответствуют колебаниям концевых группировок в тетраэдрах  $Q^2$  и  $Q^3$  с центральным атомом германия, а силикатные полосы расположены в высокочастотной части спектра и относятся так же к колебаниям концевых группировок в тетраэдрах  $Q^2$  и  $Q^3$ , но с центральным атомом кремния. Плечо около 470 см<sup>-1</sup> может быть отнесено к колебаниям пятикоординированного атома германия.

Инфракрасные спектры также несут информацию о структуре стекол, дополняющую полученные данные из спектров комбинационного рассеяния (рис. 36). В частности, полоса около 609 см<sup>-1</sup> характеризует Si-O-Ge валентные колебания, полоса 460 см<sup>-1</sup> суперпозиция антисимметричных колебаний связей Si-O-Si и симметричные колебания связей Ge-O-Ge. Полосы около 855 и 1055 см<sup>-1</sup> характеризуют Q<sup>3</sup>(Ge) и Q<sup>3</sup>(Si) колебания, соответственно. Полоса 975 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к Q<sup>2</sup>(Si) колебаниям [Jiao et al., 2013].

В результате работы синтезированы щелочные германосиликатные стекла, которые были исследованы методами КР и ИК стекроскопии. Обнаружено, что при добавлении оксида германия в силикатную систему количество германатных структурных единиц  $Q^2(Ge)$  и  $Q^3(Ge)$  растет по сравнению с силикатными  $Q^2(Si)$  и  $Q^3(Si)$ . Кроме того в низкочастотной области спектра литиевогерманатных стекол можно заметить плечо около 470 см<sup>-1</sup>, которое находится в области колебаний пятикоординированного атома германия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-05-00079).

- 1. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы, 2005, М.: Наука, 357 с.
- Иванова Т.Н. Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии. Дис...канд. хим. Наук. 2013, Екатеринбург. Ин-т металлургии УрО РАН, 145 с.
- Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts // Russian Metallurgy (Metally), 2011 B. 8., P. 719-722.
- Jiao, K., Zhang, Z., Xu, X., Lv, Z., Song, J., Lin, C., Sun, J., He, M. and Gies, H. (2017) Synthesis and characterization of germanosilicate molecular sieves: GeO2/SiO2 ratio, H2O/TO2 ratio and temperature. Dalton transactions (Cambridge, England), 2003 46(7), P. 2270-2280.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ КР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

## Королева О.Н.<sup>1,2</sup>, Коробатова Н.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru <sup>2</sup>Южно-Уральский Государственный университет, г. Миасс

В стеклообразующих системах основную роль в формировании анионных структур играют катионы-модификаторы. Поскольку их концентрация контролирует количество немостиковых атомов кислорода, то степень полимеризации, плотность и другие физико-химические свойства силикатных и германатных стекол и расплавов также зависят от их количества [Rossano & Mysen, 2012; Soltay & Henderson, 2005]. Кроме того, наличие в стеклах двух различных катионов-модификаторов может приводить к, так называемому, «полищелочному эффекту», который характеризуется точками экстремума на кривых зависимости свойств стекол от состава. Однозначного объяснения этому явлению нет до сих пор [Calahoo & Zwanziger, 2017], но очевидна его взаимосвязь со структурными изменениями в стекле при замещении одного катиона-модификатора другим.

Данная работа посвящена исследованию структуры полищелочных силикатных и германатных стекол методами комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования. Изучение стекол и расплавов с использованием этих двух подходов хорошо зарекомендовало себя при изучении двухкомпонентных [Bykov et al., 2009] и трехкомпонентных [Bykov & Koroleva, 2010] силикатных систем. Основным отличием данной работы является термодинамический подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса, а не на методе реакций, как мы это делали ранее. Кроме того, для всех термодинамических вычислений была использована единая согласованная база данных, что позволило увеличить точность расчётов.

Структура стекол системы  $K_2O-Li_2O-SiO_2$  была исследована ранее в работе [Бобылев и др., 1987] методом спектроскопии КР, в то время как структуру расплавов удалось изучить лишь методом термодинамического моделирования с использованием базы термодинамических данных NIST [Bykov & Koroleva, 2010]. Было показано, что в переохлажденном расплаве (стекле) при температуре 600 К наблюдается упорядоченное распределение катионов-модификаторов. Катионы более сильного основания (K<sup>+</sup>) преимущественно занимают катионные позиции около структурных единиц  $Q^3$ , а катионы более слабого основания (Li<sup>+</sup>) – около структурных единиц  $Q^2$ , что особенно отчетливо проявляется при составе 20К, O-20Li, O-60SiO,. При увеличении температуры поведение катионов модификаторов изменяется: в катионном окружении структурных единиц Q<sup>2</sup> появляются катионы К<sup>+</sup>, а в катионном окружении структурных единиц Q<sup>3</sup> появляются катионы Li<sup>+</sup>. Концентрация структурных единиц  $Q^2(K)$  и  $Q^3(Li)$ увеличивается, а концентрация структурных единиц  $Q^{3}(K)$  и  $Q^{2}(Li)$  соответственно уменьшается с ростом температуры. Эти изменения направлены в сторону более случайного распределения катионовмодификаторов между структурными единицами Q<sup>n</sup>, что соответствует уменьшению упорядоченности в изученной катионно-анионной силикатной системе с увеличением температуры.

Стекла системы К<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> исследовались методами колебательной спектроскопии, что позволило определить условия возникновения высоко-координированных атомов Ge(V) и Ge(VI) в изученной полищелочной системе. При замещении катионов лития катионами калия в стеклах, содержащих 20 и 30 мол. % М<sub>2</sub>О, первоначально происходит переход атомов германия  $Ge(V) \rightarrow Ge(VI)$  и  $Ge(IV) \rightarrow Ge(VI)$ , соответственно, после чего возможен разрыв связей Ge-O-Ge и, следовательно, образование немостиковых атомов кислорода. Кроме того, было обнаружено нестатистическое распределение катионов-модификаторов в изученных стеклах системы Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>: катионы лития при равных возможностях занимают энергетически выгодные позиции рядом с Ge(V), тогда как катионы калия предпочитают окружение Ge(VI) [Koroleva et al., 2019].

Термодинамический подход, применяемый в данной работе, позволил рассчитать структуру полищелочных германатной и силикатной систем. Для этого мы провели согласование термодинамической информации по щелочным и щелочно-земельным силикатам и германатам, построили физико-химические модели трехкомпонентных систем и сопоставили результаты с данными из спектроскопии КР. В список возможных компонент силикатных систем включались  $M_2SiO_3$ ,  $0.5M_2Si_2O_5$ ,  $M_4SiO_4$  и  $0.5M_6Si_2O_7$ , где M = Li, Na, K, термодинамические функции которых приняты равными термодинамическим функциям кремнекислородных тетраэдров  $Q^0 - Q^3$ . Структурная единица  $Q^4$  характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO<sub>2</sub>. Для термодинамического моделирования полищелочной системы Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> на ПК «Селектор» были выбраны составы 33(Li, K)<sub>2</sub>O·67SiO<sub>2</sub>, 40(Li, K)<sub>2</sub>O·60SiO<sub>2</sub> и 50(Li, K)<sub>2</sub>O·50SiO<sub>2</sub>. Было показано, что наиболее ярко нестатистическое распределение выражено при равных содержаниях двух щелочных катионов в силикатных стеклах. Полученные зависимости концентрации структурных единиц от состава и температуры в стеклах и расплавах этих составов согласуются с результатами термодинамического моделирования по стехиометрическим реакциям аналогичной системы [Bykov & Koroleva, 2010; Бобылев, et al., 1987].

Поскольку информация по термодинамическим характеристикам щелочных германатов крайне скупа, расчет по реакциям с использованием базы термодинамических данных NIST для данной системы невозможен. Единственным методом контроля вычисленных данных для щелочногерманатных стекол и расплавов является спектроскопия КР [Ivanova, 2013; Koroleva et al., 2019]. Для формирования термодинамической модели полищелочной германатной системы нами было учтено изменение координационного числа атомов германия в зависимости от состава. Для этого в базу данных кроме GeO, (кварц) был включен GeO<sub>2</sub> (рутил). Остальные характеристики для неизученных методами калориметрии щелочных германатов были оценены аддитивными методами [Shtenberg et al., 2017].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00079.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Бобылев И.Б., Быков В.Н., Анфилогов В.Н. Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения // Геохимия. 1987. 5. С. 732-736.

- Bykov V.N., Koroleva O.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts // Geochemistry International. 2010. 48(11). P. 1128-1130.
- Bykov V.N., Koroleva O.N., Osipov A.A. Structure of silicate melts: Raman spectroscopic data and thermodynamic simulation results // Geochemistry International. 2017. 47(11). P. 1067-1074.
- Calahoo C., Zwanziger J.W. The mixed modifier effect in ionic conductivity and mechanical properties for xMgO-(50-x)CaO-50SiO2 glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. 460, 6-18.
- Ivanova T.N. The structure of germanate glasses and melts by vibrational spectroscopy. thesis...PhD chemical science: 02.00.04 (physical chemistry), Institute of metallurgy UrB RAS, Yekaterinburg, 2013.
- Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. Structure of Glasses of the Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> System: Raman Spectroscopic Data // Geochemistry International. 2019. 57(3). P. 331-340.
- Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. 510. P. 143-150.
- Rossano S., Mysen B.O. Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2012. P. 321-366.
- Shtenberg M.V., Koroleva O.N., Korobatova N.M., Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Fomichev S.V., Krenev V.A. Calculation of the formation enthalpies, standard entropies, and standard heat capacities of alkali and alkaline-earth germanates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. 62(11), P. 1464-1468.
- Soltay L.G., Henderson G.S. Structural differences between lithium silicate and lithium germanate glasses by Raman spectroscopy // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. 46(4), P. 381-384.

# РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ ДВОЙСТВЕННОГО ОБЪЕКТА (417175) 2008GO98 В 2017 ГОДУ

## Кохирова Г.И.<sup>1</sup>, Иванова А.В.<sup>2</sup>, Рахматуллаева Ф.Дж.<sup>1</sup>, Хамроев У.Х.<sup>1</sup>, БуриевА.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт астрофизики Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Таджикистан <sup>2</sup>Астрономический институт Словацкой академии наук, г. Татранска Ломница, Словакия E-mail: firuzakhon.co@mail.ru

Исследования астероидов, которые проявляют краткосрочную кометную активность, в последнее время стали очень актуальными. Астероид (417175) 2008GO98 проявил кометную активность в июле 2017 года. У астероида было зафиксировано наличие небольшой комы и хвоста. До настоящего времени 2008GO98 относили к числу объектов внешнего пояса астероидов, принадлежащего к семейству Хильда. В период активности (27 июля 2017 года) астероид наблюдался на телескопе Цейсс-1000 Международной астрономической обсерватории Санглох Института астрофизики Академии наук Республики Таджикистан. В результате астрометрической обработки наблюдений определены координаты астероида на момент наблюдений. По результатам фотометрических наблюдений в широкополосных фильтрах BVRI, оценены диаметр, цвет объекта, пылепродуктивность и исследована морфология объекта в период активности.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОНДРИТОВ ПОСЛЕ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Кругликов Н.А.<sup>1,2,3</sup>, Муфтахетдинова Р.Ф.<sup>1</sup>, Гроховский В.И.<sup>1</sup>, Крушинский В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, gizrozka91@bk.ru

<sup>2</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, nick@imp.uran.ru

<sup>3</sup>Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

Наблюдения цветовых характеристик астероидов были начаты в первой половине XX века. В работе [Bobrovnikoff, 1929] были проанализированы спектры 12-ти астероидов в интервале длин волн 0.39-0.47 мкм и, кроме того, по изменению цвета Весты был определен период ее вращения. Систематические исследования в этой области начались лишь в 50-х годах с появлением фотометров-умножителей. На тот момент было выделено две группы астероидов [Wood, 1963]. Первая классификация астероидов, основанная на использовании узкополосной спектроскопии, была предложена после внимательного изучения спектров отражения значительного количества астероидов в видимом диапазоне спектра [Chapman, 1975]. Это позволило не только создать обзор спектров 277 астероидов, но и сравнивать результаты дистанционных наблюдений с данными, полученными на минералах [Chapman, 1979]. Пика своего развития данная деятельность достигла во время 8-ми цветного обзора, который позволил с использованием восьми узкополосных фильтров, полосы пропускания которых покрывали основные детали спектров астероидов, получить обзор шестисот астероидов. Этот обзор лег в основу классификации Толена [Tholen, 1984] (рис. 1). Такой подход позволяет классифицировать астероиды, имеющие достаточный для спектрофотометрических наблюдений блеск, в течение ближайших двух-трех десятков лет [Бусарев, 2007]. Дальнейшее развитие эта деятельность получила благодаря изобретению ПЗС-матриц, которые позволяли снимать сразу весь спектр и учитывать прозрачность атмосферы, что дало возможность избавиться от необходимости вести съемку только при хороших погодных условиях и устранить погрешность, вызванную вращением астероидов.

Современная классификация астероидов Баса-ДеМео [DeMeo, 2009] основана на анализе формы спектров отражения астероидов (рис. 1), получаемых методами наземной астрономии в видимом и ближнем ИК диапазоне. Фактически таксономия определяет границы кластеров в пространстве признаков классификации. Такая таксономия была рассчитана на использование орбитальных телескопов, но количество наблюдательного времени на таких телескопах крайне ограничено. Поэтому, чаще всего, для наблюдений с использованием наземных телескопов используется усовершенствованная таксономия Баса-Бинзеля для видимого диапазона, основанная на использовании ПЗС-матриц.

По мере накопления наблюдательного материала классификация астероидов постоянно усложняется, поскольку форма спектров весьма разнообразна. Можно было бы предложить классификацию не по форме спектра, а по составу и степени метаморфизма. То есть классификация могла бы строиться на более общих принципах. Такой подход открывает возможность упрощения таксономии. Но для этого необходим существенный объем лабораторных исследований, проводимых на Земле. Именно это мы пытаемся реализовать на веществе обыкновенных хондритов, обладающих неплохой отражательной способностью в неметаморфизированном состоянии. Их спектры отражения можно ассоциировать с астероидами S--типа. На настоящем этапе мы пытаемся использовать спектроскопию в видимой области, поскольку объектов, для которых проведены дистанционные наблюдения в этой области, существенно больше. Кроме того, представляет интерес сравнение спектров отражения хондритов со спектрами отражения астероидов R-типа, поскольку именно этот тип принято связывать с метаморфизированным веществом, по составу близким к хондритам.

#### Материал и методика эксперимента

Для получения данных о спектральных характеристиках вещества метеоритов после космического выветривания были использованы три спектрометра Perkin Elmer Lambda 35, Perkin Elmer LS-55 и ИК фурье-спектрометр SIMEX FT801 с инфракрасным микроскопом Micran-2. Снимали спектры отражения в ИК области и в видимом диапазоне. Кроме того, были получены спектры фотолюминесценции при возбуждении длиной волны 250 нм на светлой литологии метеорита Челябинск для того, чтобы



Рис. 1. Спектры отражения различных структурных составляющих метеорита Челябинск в инфракрасном диапазоне, полученные при помощи фурье-спектрометра SIMEX FT801с инфракрасным микроскопом Micran-2 [Kruglikov, 2018]

учесть эффекты поглощения на этой длине волны (и излучения в видимом диапазоне) во время измерений.

Поверхность массивных образцов внеземного вещества подвергалась механической шлифовке и тщательной полировке по стандартной методике подготовки шлифов для горных пород. Образцы метеорита Сеймчан использовались для независимого получения данных о спектральных характеристиках как силикатной (оливин), так и металлической (железоникелевый сплав) фаз, поскольку размер зерна этого метеорита позволяет различить сигналы от обеих фаз даже без использования специализированного микроскопа.

Фрагменты метеорита Челябинск были выбраны таким образом, чтобы присутствовали как различные литологии (светлая, темная), так и различные структурные элементы (хондры, кора плавления). Как предполагалось ранее, темная литология образовалась в результате импактного события, в то время как, кора плавления была образована в результате плавления вещества метеорита при вхождении в атмосферу Земли.

На предыдущем этапе нашего исследования мы внимательно изучили спектральные особенности различных литологий обыкновенных хондритов методами инфракрасной спектроскопии. На настоящем этапе было принято решение провести исследование и на литологиях, метаморфизированных после экспериментов по моделированию космического выветривания. Таким образом, удалось получить данные для определения влияния интенсивности нагружения на изменение формы спектров отражения.

Для того, чтобы получить результаты, которые можно сравнивать с результатами наземных телескопических наблюдений безатмосферных тел Солнечной системы, мы решили расширить спектральный диапазон наших исследований и на видимую область. Измерения на спектрометре Lambda 35 проводились при размере пучка 5х2мм, что позволяло выбирать крупные элементы структуры и однозначно определять литологию, с которой производилась съемка. Спектры снимались с нескольких точек для того, чтобы однозначно определить действительную форму спектра и исключить влияние преимущественных ориентировок кристаллитов. Отличия были не существенные, и при нормировке спектра это было хорошо заметно. В качестве объекта сравнения использовался эталон белого цвета USRS-99-010 (S-99).

Наземные телескопические наблюдения астероида R-типа Dembowska проводились в декабре 2017 года в Коуровской астрономической обсерватории на 1.2-метровом телескопе с возможностью подключения спектрографа. Погодные условия и загрузка прибора позволили провести однократное наблюдение.

#### Выводы:

 отработана методика измерения спектров отражения для метеоритов различного типа в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра;

 проведено измерение спектров отражения на образцах метеоритов Сеймчан, Челябинск и Царев в видимой и ИК области;

 получены данные о сдвиге линий спектра отражения в ИК области в результате различных воздействий на внеземное вещество на образцах нескольких метеоритов;

 в видимой области наблюдается существенная корреляция между формой спектра, его наклоном в различных интервалах и интенсивностью воздействия;

5) форма спектров отражения вещества обыкновенных хондритов в видимой области может соответствовать разным типам астероидов;

6) существенное влияние на форму спектра может оказывать фотолюминесценция при возбуждении в УФ области, что необходимо учитывать.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00598, а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проекты 5.4825.2017/6.7, 5.3451.2017/4.6), и в рамках государственного задания (тема «Давление», № АААА-А18-118020190104-3).

- Бусарев В.В., Прокофьева-Михайловская В.В., Бочков В.В. Спектральный и спектрально-частотный методы исследования безатмосферных тел Солнечной системы. Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 6. С. 663-675.
- 2. Bobrovnikoff N.T. The spectra of minor planets. Lick Obs.Bull., 1929, 14, 18–27.
- Chapman C.R. and Gaffey M.J. Reflectance spectra for 277 asteroids. In Asteroids (T. Gehrels, ed.), Univ. of Arizona, Tucson. 1979, P. 655–687.
- Chapman C.R., Morrison D. and Zellner B. Surface properties of asteroids: A synthesis of polarimetry, radiometry, and spectrophotometry. Icarus, 1975, 25, 104-130.

 DeMeo F.E., Binzel R.P., Slivan S.M., Bus S.J. An extension of the Bus asteroid taxonomy into the nearinfrared, Icarus 2009, 202, 160–180.

137

- Kruglikov N.A., Grokhovsky V.I. Mid-infrared microspectroscopy on shock-wave loaded Chelyabinsk LL5 olivine // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. S53. p. 6356.
- 7. Tholen D.J. Asteroid taxonomy from cluster analysis of photometry. Ph.D. thesis, 1984, University of Arizona, Tucson.
- 8. Wood J.H. and Kuiper G.P. Photometric studies of asteroids. Astrophys. J., 1963, 137, 1279–1285.

# МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ БОЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ СЕТЕЙ

Кругликов Н.А.<sup>1,2,7</sup>, Крушинский В.В.<sup>1</sup>, Янковский И.С.<sup>3</sup>, Рычков Д.А.<sup>4,5</sup>, Борболин А.Д.<sup>1</sup>, Белева Е.А.<sup>1</sup>, Гроховский В.И.<sup>1</sup>, Кутков О.Е.<sup>6</sup>, Назаров С.В.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург <sup>2</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, nick@imp.uran.ru

<sup>3</sup>Муниципальное образовательное учреждение «Гаевская основная общеобразовательная школа», д. Гаева, starvisor.ural@gmail.com

<sup>4</sup>ООО «Газпром трансгаз Краснодар», г. Анапа <sup>5</sup>International Meteor Organization, dmitr.rychkov@gmail.com <sup>6</sup>Крымская астрофизическая обсерватория, пос. Научный, <sup>7</sup>Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

Основные производители оборудования для регистрации изображений прекращают производство компонент на основе ПЗС-матриц [www.ixbt.com, 2015] для видеокамер, поскольку были разработаны КМОП-сенсоры с малым уровнем шума и с меньшей стоимостью. Среди новых сенсоров, обладающих подходящими характеристиками можно выделить КМОП-сенсоры фирмы Sony, такие как IMX225, IMX385, IMX327(BSI), IMX291(290)(BSI) [Vida, 2015]. С одной стороны, это затрудняет поиск оборудования для реализации фотометода, где использование ПЗС-матрицы более логично, с другой – понижает стоимость камеры, которую можно использовать для реализации видеонаблюдений. Десять лет назад типичный комплект для телевизионной регистрации метеоров представлял собой камеру Watec Wat-902H2 Ultimate ценой ~\$385 и объектив 6 мм F0.8 Computar HG0608FCS-HSP ценой ~\$180. В настоящее время компоненты, подходящие для сборки комплекта с характеристиками, превосходящими этот вариант, обойдутся энтузиастам, по крайней мере, в пять раз дешевле. Стали доступны компоненты для сборки видеокамер, миниатюрные компьютеры и качественные светосильные объективы. В то же время, появилась разработка хорватской болидной группы и сотрудников Университета Западного Онтарио (Канада) на базе одноплатного компьютера RaspberryPi [Vida, 2015; Vida, 2016]. Используя соединение с IP-камерой, поддерживающей RTSP протокол, открытый исходный код [github.com, 2019], работающий с ОрепCV, позволяет осуществлять детектирование в видеорежиме. Модуля IP видеокамеры, одноплатного компьютера и гермокожуха достаточно, чтобы организовать работу камеры в видео режиме.

В течение 2018 года, в первой половине 2019 года нашей группой проводились наблюдения болидных

явлений, эксперименты по оценке эффективности соответствующих алгоритмов обработки изображений, их оптимизация, сборка и отладка различных конфигураций оборудования с целью выбора не дорогого, но достаточно производительного решения, подходящего для широкого круга наблюдателей. На территории Свердловской области была использована болидная сеть, состоящая из трех пунктов наблюдения. В каждом пункте были установлены обзорная камера всего неба и две горизонтальные (направленные под небольшим углом к горизонту с полем зрения ~40х40 градусов) камеры. Один пункт располагался на территории Коуровской астрономической обсерватории (КАО УрФУ) и использовал фотометод. Второй находился в р.п. Атиг. Его обзорная камера использовала фотометод, горизонтальные — видеометод. В этих пунктах наблюдение осуществлялось круглосуточно в автоматическом режиме. В третьем пункте на восточной окраине г. Ирбит использовался видеометод. Здесь информация с камер поступала на накопитель непрерывно в течение ночи, с анализом в течение следующего дня в полуавтоматическом режиме. Кроме того, для определения районов падения использовались видеозаписи, полученные очевидцами событий, и данные web-камер, к которым открыт публичный доступ.

В Краснодарском крае, благодаря активной деятельности Дмитрия Рычкова и Сергея Назарова, формируется еще одна наблюдательная группа. Сейчас в ее составе действуют два пункта наблюдения – в г. Анапа и в близи г. Краснодар (ст. Азовская, Северский р-н Краснодарского края, Олег Милантьев). Используются различные конфигурации. Одна из конфигураций была приобретена и протестирована лидером европейской метеорной сети IMO Зирко Молау, он оценил ее как достойную замену стандартной конфигурации



Рис. 1. Изображение яркого болида 30.01.2019 г. над Краснодарским краем полученное с использованием видеометода, реализованного на базе RaspberryPI, Дмитрием Рычковым, г. Анапа (а); композитное изображение (результат сложения кадров) траектории совы, полученное при помощи конфигурации, использующей RaspberryPI и IP-камеру в окрестностях города Ирбит, Ильей Янковским (б)

[www.imonet.org, 2019]. Зона покрытия этого сегмента сети смыкается с зоной, доступной для наблюдений Крымской астрофизической обсерватории – КрАО (имеется All-sky камера под управлением RaspberryPi, использующая фотометод и библиотеку OpenCV) [Kruglikov, 2018] и Специальной астрофизической обсерватории (планируется установка двух камер с использованием видеометода силами любителей астрономии).

Для сравнения производительности алгоритмов компьютерного зрения и нейронных сетей нами были проведены эксперименты по автоматическому распознаванию объектов на снимках, полученных фотометодом. Опыт использования алгоритмов распознавания при наблюдениях продемонстрировал, что камеры, использующие фотометод, могут обслуживаться даже компьютерами весьма слабой конфигурации на базе процессоров Pentium IV под управлением Windows XP с использованием интерпретатора языка Python. Библиотека OpenCV с использованием компилятора С++ дает более высокую скорость распознавания, но требует создания специализированных приложений под разные операционные системы и большего времени на разработку. Для более производительных систем могут быть использованы современные версии интерпретатора Python, интегрированного с библиотекой OpenCV. Но такой подход приводит к удорожанию управляющего компьютера, хотя и упрощает разработку. В случае использования одноплатных компьютеров он вполне оправдан и был реализован в КрАО и в КАО УрФУ. Наш опыт показывает, что повторяемость результатов метеорных станций, собранных с использованием различных компонент, может быть обеспечена на этапе фотометрической калибровки, возможность которой предусмотрена в большинстве программных продуктов для регистрации метеоров. Могут быть использованы

аналоговые камеры и бытовые охранные видеорегистраторы. Это позволяет вести круглосуточные наблюдения и регистрировать дневные болиды. Конфигурация, аналогичная предложенной в работе [Vida, 2018], была реализована в Ирбите в качестве дублирующей, что существенно упростило наблюдения.

Использование болидной сети и видеозаписей очевидцев в описываемый период позволило определить траектории нескольких ярких болидов и предполагаемые зоны поиска метеоритного вещества. В случае метеорита Озерки (22.06.2018) по видеозаписям очевидцев вещество было обнаружено в течение недели, собрано и зарегистрировано в течение месяца. В то же время, тщательные поиски метеоритного вещества после болидного явления в районе г. Катайск 07 марта 2018 года не принесли результатов что, по всей видимости, связано с малой массой метеороида [Larionov, 2018]. Для метеороида, попавшего в атмосферу Земли над Краснодарским краем 30 января 2019 года [fireballs.imo.net, 2019], удалось определить траекторию, но с учетом небольшой массы объекта и недоступного для поиска предположительного места падения (военный полигон) поиск проведен не был (при этом отдельные группы, все же, пытались искать на смежных территориях, что не дало результатов).

#### Выводы:

 подход, предложенный в работе [Kruglikov, 2018], является вполне продуктивным, но использование стационарных пунктов наблюдений пока приносит меньше пользы за счет малого их количества;

 при удачном стечении обстоятельств, для определения траектории болида достаточно двух недорогих и хорошо привязанных камер, даже если одна из них использует фотометод;  минимальная стоимость комплекта оборудования для узла болидной сети может быть существенно понижена (до 10 тысяч рублей) за счет использования новых технических решений и более производительных алгоритмов;

 использование машинного обучения и, в частности, нейронных сетей может дать дополнительный выигрыш в производительности наблюдательных станций;

5) определение траектории болидов по данным видеозаписей очевидцев пока невозможно реализовать при помощи автоматических алгоритмов и попрежнему требует экспертного подхода. В местах, где нет стационарных пунктов наблюдения, такой метод позволяет обнаруживать внеземное вещество достаточно быстро.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы «Давление», №АААААІ8-118020190104-3 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект 5.4825.2017/6.7.

### ЛИТЕРАТУРА

 Кругликов Н.А., Крушинский В.В., Гроховский В.И. Современные методики поиска и сбора внеземного вещества // Физика космоса: Тр. 47-й международ. студ. науч. конф., Екатеринбург, 30 янв.—3 февр. 2017 г. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018.

- Kruglikov N.A., Krushinsky V.V., Nazarov S.V., Kutkov O.E., Grokhovsky V.I., Borbolin A.D., Kruglikov N.N. Towards digital Russian fireball network for meteorite recovery // Meteoritics & Planetary Science. 2018, V53S, p. 6361.
- Larionov M.Yu., Kruglikov N.A., Pastukhovich A.Yu., Gritsevich M.I., Lyytinen E., Muravyev L.A., Grokhovsky V.I. Analysis of the bright fireball over the Ural region of Russia on March 6, 2018 // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V53S, p. 6302.
- Vida D., Mazur M., Šegon D., Zubovič D., Kukič P., Parag F., and Macan A. (2018b). "First results of a Raspberry Pi based meteor camera system". WGN, Journal of the International Meteor Organization, 46:2, 71–78.
- Vida D., Zubović D., Šegon D., Gural P., and Cupec R. (2016). "Open-source meteor detection software for low-cost single-board computers". In Proceedings of the International Meteor Conference (IMC2016), Egmond, The Netherlands. pages 2–5.
- https://fireballs.imo.net/members/imo\_view/ event/2019/504
- 7. https://github.com/CroatianMeteorNetwork/RMS
- 8. http://www.imonet.org/reports/201802.pdf
- 9. https://www.ixbt.com/news/soft/index.shtml?18/66/57

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЗОЛЫ

### Кунилова И.В., Кравченко В.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, г. Москва, ecoreagent@yandex.ru

Актуальность проводимых исследований обусловлена необходимостью вовлечения в переработку отходов сжигания углей теплоэлектростанций, имеющих широкие диапазоны элементного состава и структуры вследствие различного сырья и технологий сжигания. В России степень использования отходов сжигания углей не превышает 7-8 % [Зырянов, Зырянов, 2009]. В связи с высокой вариативностью вещественного состава отходов сжигания углей для каждой теплоэлектростанции фактически требуется разрабатывать свою технологию переработки отходов, которые в настоящее время в основном складируются в золоотвалах. В последнее десятилетие наиболее динамично развивается направление исследований комплексного использования отходов сжигания углей, предусматривающее попутное выделение потенциально ценных элементов [Таскин, 2014; Делицын и др., 2015; Ильенок, Арбузов, 2016], которые присутствуют в отходах сжигания углей, преимущественно, в виде кислородсодержащих соединений, в рассеянном состоянии, с низким содержанием (в среднем порядка 0.1-1 г/т). В Сибири и на Дальнем Востоке распространено использование низкоэнергетических углей Казахстана (Экибастузский угольный бассейн) в связи с их низкой стоимостью. Изучение физико-химических свойств золы уноса от сжигания экибастузских углей показало целесообразность извлечения галлия и получения коагулянта Потапов др., 2016]. Из-за трудностей аналитического определения формы нахождения потенциально ценных элементов в золе в настоящее время экспериментально изучены недостаточно.

Проведение исследований по влиянию физико-химических процессов сжигания углей на минеральный состав золы и шлака энергетических котлов позволяет моделировать процесс сжигания углей заданного состава и определять качественный и количественный состав зольного материала. Проведены теоретические расчеты для определения состава с вариантами содержаний некоторых ценных элементов – благородных металлов [Шпирт и др., 2013], а также для разработки мероприятий по оптимизации процессов сжигания [Коваль, 2011]. Целью данной работы являлось экспериментальное исследование изменения структуры и состава угля Экибастузского угольного бассейна в результате сжигания при различных температурах для последующей проверки адекватности теоретических расчетов составов зольного материала.

Содержание основных зольных элементов в образце угля представлено в таблице 1.

Рентгенофазовый анализ образца исходного угля показал, что кристаллическая фаза составляет около 7 % и представлена в основном низкотемпературным кварцем (65 %), а также каолинитом (20 %), монтмориллонитом (9 %) и полевыми шпатами (5 %), также установлено наличие сидерита и кальцита (менее 1 %). Элементный анализ образца показал наличие редких элементов Zr 46 г/т, Ce 22.4 г/т, Y 18 г/т, La 10.5 г/т, Nb 0.8 г/т. Методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН установлено наличие в исходном угле в алюмосиликатной матрице мелкого зерна циркона ZrSiO<sub>4</sub>.

Сжигание образцов измельченного угля проводили в муфельной печи в лодочках из термостойкого фарфора при температурах 800-1300 °C с шагом 100 °C. Анализ образцов зольного материала после сжигания угля проводили методами рентгенофлюоресцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), инфракрасной (ИК) спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом.

С повышением температуры сжигания в зольном материале снижается содержание кальция и серы, а кремния – повышается, особенно при переходе от 1100 к 1200 °C. Поэтому, несмотря на то, что содержание ценных элементов максимально при 1300 °C, для последующего извлечения ценных элементов оптимальной следует считать температуру 1100 °C.

Анализ поверхности частиц зольного материала после сжигания при 1100-1300 °С показал, что материал представлен в основном частицами неправильной формы с рыхлой поверхностью. Установлено наличие нестехиометрических окисленных соединений серы (сульфатов) и соединений кремния и алюминия с повышенным содержанием кальция, а также примесями железа и марганца. При более высокой температуре

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>
5.71	0.01	0.42	0.61	0.29	0.29	0.30	0.06	10.97	0.02	0.25

Таблица 1. Основные элементы в составе угля в % (по оксидам)

1300 °С зафиксированы также сросшиеся в агломераты частицы силикатов кальция и сплавленные частицы на основе железа с примесями хрома, никеля, титана.

Методом КР-спектроскопии с использованием Раман-люминесцентного микроскопа Раммикс М523 установлено, что при сжигании образцов угля при температурах 800-1100 °С происходит потеря кристалличности структуры зольного материала с незначительным повышением степени аморфизации при увеличении температуры. При достижении 1200 °С повышается степень кристалличности структуры благодаря образованию новых фаз (максимумы в области 200-1200 см<sup>-1</sup>), в частности, муллита и ZrO<sub>2</sub>.

Повышение температуры до 1200 °C вызывает различные изменения в ИК-Фурье спектрах МНПВО образцов зольного материала угля. В результате высокотемпературного воздействия происходит удаление адсорбированной воды, а также образуются новые фазы, что подтверждает увеличение кристалличности образцов. Полученные данные согласуются с исследованиями [Stuti et al., 2013]. Таким образом, золошлаковые отходы, полученные при более высокой температуре сжигания углей – 1200 °C и выше, будут давать меньшую полноту извлечения ценных элементов из-за образования более трудновыщелачиваемых фаз (муллита).

Для повышения степени извлечения ценных микроэлементов при выщелачивании с целью полной комплексной переработки золы необходимо проводить процесс сжигания бурых углей Экибастузского угольного бассейна при температуре 1100 °С.

Авторы благодарят за помощь в работе заведующего лабораторией ИПКОН РАН докт.техн.наук А.А. Лавриненко, канд.техн.наук О.Г. Лусиняна, канд. геол.-минер.наук Е.В. Копорулину.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 2018–2020 гг. №П 39.

- Делицын Л.М., Власов А.С., Мелентьев Г.Б., Рябов Ю.В. Угольная зола: отходы или сырье? // Редкие земли. 2015. № 2. С. 126-135.
- Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса техногенное сырье. М.: ИПЦ "Маска". 2009. 320 С.
- Ильенок С.С., Арбузов С.И. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 6-20.
- Коваль Т.В. Повышение эффективности технологического процесса производства тепловой энергии на ТЭС за счет утилизации золы и шлака: дисс. к.т.н.: 05.14.14 [Место защиты: Вост.-Сиб. гос. технол. ун-т]. Иркутск. 2011. 173 с.
- Потапов С.О., Свиридова М.Н., Танутров И.Н., Толокнов Д.А. Физико-химические свойства золы-уноса от сжигания экибастузских углей // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 3. С. 36-39.
- Таскин А.В. Анализ химического состава золошлаковых отходов ТЭС Дальневосточного региона как техногенных месторождений благородных металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. Отд. вып. 4: Нефть и газ. С. 259-271.
- Шпирт М.Я., Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Гюльмалиев А.М. Термодинамическая оценка соединений золота, серебра и некоторых других микроэлементов, образующихся при сжигании бурого угля // Химия твердого топлива. 2013. № 5. С. 11–19.
- Stuti K., Sakshi K., Sharma A., Renu H., Ashu R. Surface Modification of Fly Ash by Thermal Activation: ATR/FTIR Study // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. 2013. 3(4). P. 299-307.

# ПОИСК МЕТЕОРИТОВ В ПУСТЫНЕ ГОБИ (МОНГОЛИЯ) МЕТЕОРИТНОЙ ЭКСПЕДИЦИЕЙ УРФУ

## Ларионов М.Ю.<sup>1</sup>, Петрова Е.В.<sup>1</sup>, Пастухович А.Ю.<sup>1</sup>, Яковлев Г.А.<sup>1</sup>, Колунин Р.Н.<sup>1</sup>, Муравьев Л.А.<sup>1</sup>, Насан Очир<sup>2</sup>, Дэмбэрэл Содномсамбуу<sup>2</sup>, Гроховский В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, a.iu.pastukhovich@urfu.ru <sup>2</sup>Институт астрономии и геофизики Академии наук Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

Целью данной экспедиции был поиск фрагментов метеоритов и выявление механизмов их накопления в пустыне Гоби (Монголия).

## Организация экспедиции, методика поиска

Поиск метеоритов в пустыне Гоби в Монголии системно практически не велся, однако число отдельных находок метеоритов, официально зарегистрированных в международном метеоритном бюллетене, составляет 10. В 1993 году была предпринята целенаправленная немецкая экспедиция по поиску метеоритов [Bischoff, 1996], но метеоритного вещества не было найдено, несмотря на то, что накоплению метеоритного вещества способствует значительная степень засушливости и геологической стабильности данной территории. Поэтому, в период с 22.08.2018 г. по 07.09.2018 г. была организована международная экспедиция Уральского федерального университета (УрФУ) и Института Астрономии и Геофизики Монгольской Академии Наук (ИАГ МАН) в пустыню Гоби. Научный состав экспедиции включал в себя 6 сотрудников УрФУ и одного сотрудника ИАГ МАН. В ходе экспедиции было задействовано 2 автомобиля повышенной проходимости, которые использовались для поиска метеоритов и перемещения между зонами поисков. Поисковые работы осуществлялись с 23.08.2018 г. по 06.09.2018 г.

Основными критериями для отбора материала возможных метеоритов были следующие: темно-коричневый или черный цвет (возможны следы ржавчины), наличие коры плавления и магнитных свойств. Визуальный поиск производился как на автомобиле при движении со скоростью 10-15 км/ч и остановками для проверки образцов, имеющих сходства с метеоритами, так и в пешем режиме. Пеший визуальный поиск осуществлялся на плато и возвышенностях светлых оттенков на участках рельефа, труднопроходимых на автомобилях. Все обнаруженные образцы предполагаемых метеоритов проверялись на магнитные свойства с помощью постоянного магнита. Такие магниты были прикреплены к телескопическим держателям и имелись у каждого участника экспедиции. Кроме того, для идентификации метеоритов использовались полевые методы анализа: получение скола с помощью геологического молотка, изучение скола с использованием лупы, осмотр на наличие коры плавления. У каждого участника имелся спутниковый навигатор, фотоаппарат, рация, масштабная линейка, пакеты для упаковки и этикетки для маркировки образцов.

Особенности местности, области поиска и механизмы накопления

Общая протяженность маршрута экспедиции составила около 3000 км (рис. 1). Сложность для проведения поиска в пустыне представляло большое количество растительности, появившейся в результате аномального количества дождей летом 2018 года.



Рис. 1. Маршрут метеоритной экспедиции УрФУ 2018 с указанием мест находок метеоритов



Рис. 2. Каменный метеорит весом 800 г, найденный в 40 км к востоку от пос. Ноён

Основные районы поиска находились южнее линии Баянхонгор – Мандалгоби. Первый район пешего поиска был выбран в 10 км к юго-востоку от пос. Хурмэн (место находки железного метеорита Horh Uul в 2001 г.). По данным спутниковых снимков в данном месте имелись участки почвы светлых оттенков, однако поиск осложняло значительное количество травы.

В дальнейшем были обследованы 5 участков через каждые 15-20 км вдоль дороги между населенными пунктами Баян-Далай – Ноён. В одном из мест поисков (в 50 км к востоку от пос. Ноён) был найден каменный метеорит весом 800 г (рис. 2). Данная местность представляет собой горную каменистую пустыню (высота над уровнем моря 1500 м), сложенную в основном из осадочных пород белого или светло-серого цвета.

Перспективные для поисков участки с выходом пород светлых оттенков были обнаружены в 6 км к юго-востоку от населенного пункта Гурвантес, а также в 40 км к востоку и 25 км к северу от источников Эхийн-Гол. На обследование данных участков было потрачено значительное время, однако образцов метеоритов обнаружить не удалось.

Второй каменный метеорит был найден в 10 км к северо-западу от пос. Шинэ-Джинст. Местность пред-

ставляла собой невысокие пологие холмы, покрытые россыпями камней светлых оттенков. Первый обнаруженный и идентифицированный фрагмент имел острые ломанные грани – сколы (рис. 3), что позволило предположить наличие других фрагментов поблизости. В процессе пешего и автомобильного поиска с расширением зоны по спирали от обнаруженного образца до 1.5 км, с шагом витков 3-5 м (рис. 4) были найдены еще 3 фрагмента (весом 100-200 г, каждый). Замечено, что некоторые из найденных фрагментов по сколам соответствовали друг другу (совмещались). При этом важно отметить, что не все осколки этого метеорита были найдены.

По окончании экспедиции в Институте Астрономии и Геофизики МАН г. УлаанБаатор участниками экспедиции был проведен семинар с докладом на тему «Meteoritic expedition of URFU and IAG MAS in Gobi desert», о деятельности коллектива EXTRA TERRA Consortium, результатах текущей экспедиции и планах дальнейшего сотрудничества. Обнаруженные фрагменты метеоритов были переданы в распоряжение Института Астрономии и Геофизики МАН.

## Результаты и обсуждение

В ходе экспедиции удалось собрать образцы двух отдельных метеоритов (около 1.5 кг) которые были доставлены в лабораторию EXTRA TERRA Consortium


Рис. 3. Фотография фрагмента каменного метеорита, найденного в 10 км к северо-западу от пос. Шинэ-Джинст



Рис. 4. Спутниковый снимок района поиска в 10 км к северо-западу от пос. Шинэ-Джинст, указаны треки движения

Физико-технологического института УРФУ для регистрации в международном номенклатурном комитете и дальнейших исследований. По структуре скола и значениям магнитной восприимчивости найденные фрагменты соответствуют хондритам. Найденные фрагменты имеют различную степень выветривания, что может быть связано как с продолжительностью (временем падения), так и с разными условиями пребывания метеоритного вещества на земной поверхности. Второй найденный метеорит, вероятнее всего, представляет собой падение метеоритного дождя, раздробленного во время пролета в атмосфере. На это указывает то, что данный метеорит был обнаружен в виде нескольких, схожих по внешним признакам, однородных фрагментов, найденных на расстоянии 100-500 метров друг от друга.

#### Выводы

Таким образом, по результатам экспедиции можно сделать следующие выводы:

 Методика автономного поиска вполне себя оправдала и дала хороший результат.

2. Были исследованы различные типы ландшафтов на высотах от 1300 до 2800 метров над уровнем моря.

3. Механизм и зоны накопления метеоритного вещества не выявлены из-за образования обильного травяного покрова в районах поиска.

4. Выбор места поисков в пустынях при планировании следующих экспедиций должен определяться, в первую очередь, наличием осадочных пород светлых оттенков, относительно ровной и однородной поверхностью (возможны небольшие овраги) и отсутствием травы.

Работа выполнена при поддержке Акта 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.A03.21.0006 в рамках проекта PROTOPLANETS.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Bischoff A., Gerel O., Buchwald V.F., Spettel B., Loeken T., Schultz L., Weber H.W., Schluter J., Baljinnyam L., Borchuluun D., Dyambaa C., Garamjav D. Meteorites from Mongolia // Meteoritics & Planetary Science. 1996. Vol. 31. pp. 152–157.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКОЙ, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭПР ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ТИТАНОВЫХ И КАРБОНАТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

### Лютоев В.П.<sup>1</sup>, Макеев А.Б.<sup>2</sup>, Лысюк А.Ю.<sup>1</sup>, Головатая О.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва <sup>3</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар

Спектроскопические методы Мёссбауэроской (ЯГР <sup>57</sup>Fe) и ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применены для исследования концентратов титановых лейкоксеновых руд песчаников Пижемского месторождения средней толщи малоручейской свиты на Среднем Тимане и сидерит-родохрозитовых руд фаменской вулканогенно-осадочной марганценосной провинции на Пай-Хое, а также продуктов их обогащения и технологической модификации. Анализу данными методами поддаются как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, составляющих значительную долю рудных компонентов.

Геологическое строение толщи и минералогические особенности титановых руд Пижемского месторождения близки к Ярегскому месторождению Южного Тимана, но в отличие от последнего пижемские лейкоксен-кварцевые песчаники не содержат нефти, отличаются благоприятной гидрогеологией, а близповерхностное залегание позволит отрабатывать месторождение карьерным способом [Макеев, 2016; Макеев и др., 2012; Макеев, Лютоев, 2001]. Исследование направлено на улучшение показателей обогащения титановых руд. Были изучены концентраты титановых минералов, полученные в процессе дробления, оттирки, обесшламливания, гравитационное обогащения, классификации и магнитной сепарации. С применением мёссбауэровской спектроскопии рассчитано соотношение лейкоксена и магнитных титановых минералов (≈ 5:3) в коллективном концентрате, а также соотношение псевдорутила, ильменита и Fe-рутила ≈ 20:4:6. В мелкой магнитной фракции это соотношение изменяется в сторону увеличения в черновом концентрате содержания ильменита и уменьшения содержания Fe-рутила. Выполнены дополнительные исследования мелких



Рис. 1. Мёссбауэровские, ИК- и ЭПР спектры концентратов Пижемских титановых руд различных плотностных интервалов. PsR – псевдорутил, Ilm – ильменит, Sdr – сидерит, Grt – гранат, Qtz – кварц, Mc – глинистые минералы, Mnz – монацит



Рис. 2. Мёссбауэровские и ИК-спектры технологической пробы марганцевых руд участка «Правобережное» (Т), продуктов фторирования и выщелачивания (Ф), термоактивированного омагничивания в восстановительных условиях (М). Rds – железистый родохрозит, Gth – гётит-гидрогётит, Mag – магнетит, Fe-Mn-Ox – оксид Fe и Mn

классов (0.05–0.125 мм) концентратов, и их частные пробы после гравитационного разделения в тяжелой жидкости на три плотностных интервала (3.3–3.5; 3.5–3.7; 3.7–3.9 г/см<sup>3</sup>). Магнитная фракция мелких продуктивных классов состоит из псевдорутила, ильменита, сидерита и граната (рис. 1). Основным рудным компонентном мелких продуктивных классов является смешанная фаза псевдорутила  $Fe_{2}^{3+}Ti_{3}O_{9}$ ферро-псевдорутила  $Fe_{2}^{2+}Ti_{4}O_{9}$ . Рекомендовано применение операций доводки концентратов до операции обескремнивания, а также их очистки от сидерита, граната, монацита.

Марганцевые руды и проявления широко распространены в верхнедевонских отложениях Зилаиро-Лемвинской структурно-формационной зоне Пай-Хоя, они выделены в фаменскую вулканогенно-осадочную марганценосную провинцию [Старикова, 2014]. В основном руды не соответствуют промышленным кондициям. Однако недавно в этом районе обнаружено проявление «Обрывистое» с относительно богатыми родохрозитовыми рудами. Суммарные прогнозные ресурсы, которые по категории P<sub>2</sub> этого проявления и примыкающего к нему ранее известного участка «Правобережное» оценены в 5 млн. т, что соответствует уровню среднего месторождения [Червяков и др., 2017]. Изучены технологические пробы руд проявления «Обрывистое» (MnO 30, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 вес. % по данным РФХА) и сопредельного участка «Правобережье» (MnO 20, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45 вес. %), переданные на исследования ВСЕГЕИ, а также продукты их лабораторной модификации: 1) выделение крупнозернистой фракции и шлама ультразвуковым дроблением и осаждением в центрифуге; 2) омагничивание полных проб путем частичного восстановления оксидного железа 20-30 град/мин нагревом до 650 °С и быстрым охлаждением смеси руды с 3 мас. % крахмала по методике [Пономар и др., 2015]; 3) фторирование полных проб гидродифторидом аммония (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) при 220 °C, сублимация фторидных комплексов при 300 °С и выщелачивание по методике [Перовский, Бурцев, 2016].

По данным мёссбауэровской спектроскопии, в пробах проявлений «Обрывистое» и «Правебережное» соответственно более 80 ат. % и около 30 ат. % железа локализовано в структуре родохрозита в закисной форме. Родохрозит описывается составом (Fe<sub>0.3-0.4</sub>Mn<sub>0.7-0.6</sub>)CO<sub>3</sub>, в пробе «Правебережное» он более железистый. Остальная часть железа представлена трехвалентными ионами в составе суперпарамагнитных нанодисперсных оксигидроксидных фаз.

Фракции ультразвукового разделения различаются соотношением Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, то есть представительством карбонатной и оксидной форм локализации железа. В тонкой фракции накапливаются оксигидроксиды железа. Фторирование и выщелачивание, наряду с уменьшением кремнеземистости руд, приводит к заметному понижению содержания оксигидроксидной компоненты, ее перекристаллизации в шпинелевую структуру оксида Fe<sup>3+</sup> (рис. 2). Омагничивание приводит к появлению в рудах низкоупорядоченного магнетита. Сильномагнитная фракция в составе обеих проб составила более 90 масс. %. Таким образом, метод мёссбауэровской спектроскопии позволяет проследить изменения распределения железа в карбонатной марганцевой руде, состояния минерального вещества при технологической обработке руд. Присутствие в рудах окисного железа в основном в виде нанодисперсных оксигидроксидов железа указывает на ожелезнение карбонатной марганцевой руды проявления в результате бактериального окисления железистого родохрозита.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (НИР) 0136-2018-0020 (ИГЕМ РАН) и ГР № АААА-А17-117121270036-7 (ИГ Коми НЦ УрО РАН).

#### ЛИТЕРАТУРА

 Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24–49.

- Макеев А.Б, Дудар В.А., Самарова Г.С., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман) аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего. 2012. № 6. С. 16–24.
- Макеев А.Б., Лютоев В.П. Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд. 2015. № 5. С. 33–41.
- Перовский И.А., Бурцев И.Н. Влияние механоактивации лейкоксена на эффективность процесса его переработки по фторидному методу // Перспективные материалы. 2016. № 2, С. 66–73.
- Пономар В.П., Гречановский А.Е., Брик А.Б., Юшин А.А., Лютоев В.П., Савченко Т.С. Термомагнитные исследования преобразования гематита в магнетит с использованием крахмала // Мінералогічний журнал (Mineralogical journal, Ukraine), 2015. Т. 37, № 2. С. 37–45.
- Старикова Е.В. Фаменская марганценосная формация Пай-Хоя // Литосфера. 2014. №1. С. 58–80.
- Червяков Р.В., Коннов А.Г., Салдин В.А., Шишкин М.А. Новые данные о полезных ископаемых зоны сочленения Полярного Урала и Пай-Хоя // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 26-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2017. С. 243–247.

## СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТРИКСА РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЗЮВИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ (ПАЙ-ХОЙ)

#### Максименко Н.И.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, nadiamaximenko@mail.ru

Импактные кратеры привлекают внимание необычным строением и специфическими породами, сформированными в ходе метеоритного удара – импактитами. Более пятидесяти лет назад в таких породах были впервые обнаружены алмазы ударного происхождения. Карская астроблема, расположенная на северо-восточном склоне Пай-Хоя, характеризуется присутствием в коптогенных породах редкого апугольного типа алмазов.

Исследования Карской структуры проводились с начала 20 века, импактное происхождение кратера было доказано в 70-х годах прошлого века [Импактные кратеры, 1990]. Несмотря на многочисленные существующие публикации, на сегодняшний день описание структурно-вещественного характера карских импактитов и зювитов является весьма недостаточным.

По комплексу признаков, в том числе, исходя из предположения о различии преобладающего протолита, зювиты Карского кратера разделены на три разновидности [Шумилова и др., 2016; Шумилова и др., 2019]. Целью работы является детальная характеристика матрикса разновидностей зювитов Карской астроблемы, выполненная по результатам комплексного изучения зювитов с помощью современных методов исследования.

Выяснено, что матрикс зювитов характеризуется заметным различием структурно-вещественных особенностей. По данным оптической микроскопии установлено, что матрикс зювитов I типа отличается тонко-дифференцированной расплавной вуалеподобной структурой и равномерным распределением расплавных компонентов с нечеткими границами. Зювиты II типа характеризуются кластогенно-расплавным частично спекшимся матриксом, отличающимся неравномерным распределением разноразмерных угловатых и оплавленных частиц с ясно различимыми контурами. Зювиты III типа имеют преимущественно спекшийся, частично расплавный матрикс, характеризующийся хорошо обособленными, достаточно равномерно распределенными частицами.

По данным микрозондового анализа выявлено, что зювиты I типа отличаются матриксом алюмосиликатного, силикатного и магнезиального состава; зювиты II типа – основной массой, обогащенной карбонатным веществом, зювиты III типа – матриксом с повышенным содержанием углеродистого вещества.

В результате анализа спектров комбинационного рассеяния выяснено, что матрикс зювитов I типа содержит фазы кварца, полевого шпата (анортоклаза), углеродистого вещества, рутила. В матриксе второй разновидности зювитов преобладают фазы кварца, полевого шпата (альбита), углеродистого вещества, магнетита. В основной массе зювитов III типа присутствуют фазы кварца, полевого шпата (ортоклаза), углеродистого вещества и пренита.

Анализ рентгеновских дифрактограмм основной массы зювитов выявил, что основные минеральные фазы матрикса зювитов I типа представлены кварцем и полевым шпатом, в меньшей степени пироксеном и смектитом. В матриксе зювитов II типа главными фазами являются кварц и полевой шпат, в меньшей степени слюда, хлорит; в матриксе зювитов III типа – кварц, кальцит, в меньшей степени полевой шпат и слюда.

Таким образом, впервые представлено подробное комплексное описание матрикса обломочных импактитов Карской астроблемы, позволяющее целостнее охарактеризовать выделенные типы зювитов. Полученные результаты будут способствовать дальнейшему углубленному исследованию импактитов с анализом пространственного распределения разновидностей в пределах астроблемы и могут быть использованы для выявления новых и переходных типов с целью наиболее полной характеризации карских импактитов.

Автор выражает искреннюю благодарность Т.Г. Шумиловой за научные консультации, а также С.И. Исаенко, Б.А. Макееву, Е.М. Тропникову за выполненные аналитические определения.

Работа выполнена в рамках выполнения работ по теме НИР ГР № АААА–17–117121270036–7.

#### ЛИТЕРАТУРА

Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя.
Л.: Наука, 1990. 185 с.

- Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Ковальчук Н.С., Уляшев В.В., Макеев Б.А. Разновидности импактитов, апоугольных алмазов и сопутствующих углеродных фаз Карской астроблемы // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2016): Материалы минералогического семинара с международным участием. 2016. С. 270-271.
- Шумилова Т.Г., Ковальчук Н.С., Макеев Б.А. Геохимическая специфика алмазоносных зювитов Карской астроблемы (Пай-Хой) // Доклады академии наук (принята к печати, 2019).

# ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИТОВ КРЫМСКОЙ ПЕЩЕРЫ ЭМИНЕ-БАИР-ХОСАР И ЕЕ ОКРЕСТНОСТЕЙ

#### Максимов Г.С., Наухацкий И.А., Максимова Е.М., Тимохина Е.И.

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, neondreamer00@gmail.ru

Цель данной работы – определение элементного состава кальцитов, найденных в пещере Эмине-Баир-Хосар и вблизи этой пещеры.

Кальцит (CaCO<sub>3</sub>) является одним из самых распространенных минералов Крыма, он служит породообразующей основой известняков и мергелей. Встречается в виде жил и гнезд в известняках и изверженных породах, в песчано-сланцевой толще и в конгломератах. Кальцит является основой карстовых отложений в пещерах, образует пористые туфовые массы у выходов на поверхность источников, заполняет пустоты и трещины [Полканов, 1989].

Наряду с тончайшими жилками кальцит образует иногда мощные, до нескольких метров, жилы, служащие индикаторами палеогидрогеологических условий Горного Крыма [Дублянский, 1988]. Жилы приурочены к известнякам Караби-яйлы, Чатырдага, Ай-Петри и др. горных массивов. Также здесь встречаются натечные, гнездовые и другие формы проявления карбоната кальция. В центральных частях жил встречается прозрачный кальцит – исландский шпат. Реже встречаются разные оттенки желтого, зеленого, розового, бурого и редко черного оттенка. В смеси с кальцитом встречаются и другие карбонаты (главным образом сидерит и доломит) и глинистое вещество [Полканов, 1989].

В работе были исследованы пять образцов предположительно кальцитов, рис. 1 – рис. 5, найденных в пещере Эмине-Баир-Хосар и возле нее. Эта пещера («Колодец на склоне возле дуба», пер. с тюрк.) расположена на горном массиве Чатырдаг Главной гряды Горного Крыма. Исследование минерального состава ее водных хемогенных отложений было нами проведено ранее в работах [Максимов, 2018а; Максимов, 20186].

Описание образцов, исследованных в этой работе, и место, где они были обнаружены, приводится в таблице 1.

Образец (название)	Описание образца	Местонахождение образца
№ 1 Полупрозрачный кальцит	Кристаллы крупнокристаллического ромбоэдрического кальцита, цвет от полупрозрачного до прозрачного	Район п. Эмине-Баир-Хосар, фрагмент кальцитовой жилы
№ 2 Медовый кальцит	Кристаллы шестоватого кальцита медового цвета	Район п. Эмине-Баир-Хосар, фрагмент кальцитовой жилы
№ 3 Белый кальцит	Кристаллы мелкокристаллического ромбоэдрического кальцита белого цвета	Район п. Эмине-Баир-Хосар, фрагмент кальцитовой жилы
№ 4 Галька	Галька темно-бурого – черного цвета, замыта в глине	Зал Идолов п. Эмине-Баир-Хосар, ниша с глиной в нижней части зала (на пути к тоннелю)
№ 5 Кальцитовые «цветы»	Хемогенные образования тёмного цвета на стенке зала	Зал Идолов п. Эмине-Баир-Хосар, навесная дорожка

Таблица 1. Описание образцов

Таблица 2. Элементный состав образцов (в масс. %)

Образец	Ca	Si	Fe	Mn	Р	Cl	K	Ti	S
Nº 1	97.6	0.998	0.919		0.120	0.060	0.239		0.027
Nº 2	97.6	0.309	1.760	0.215	0.071		0.065		0.008
Nº 3	98.100	0.726	0.493		0.124	0.093	0.132		0.056
Nº 4	7.260	7.290	73.400	8.630	2.030	0.058	0.554	0.120	0.009
Nº 5	84.600	2.240	4.860	6.380	0.144	0.017	0.690	0.716	0.017



Рис. 1. Образец полупрозрачного кальцита



Рис. 2. Образец медового кальцита



Рис. 3. Образец белого кальцита



Рис. 4. Образец гальки



Рис. 5. Образец кальцитовых «цветов»

Исследование элементного состава образцов проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа на высокомощном настольном волнодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре последовательного действия Supermini200 (Rigaku, Япония), позволяющим проводить анализ элементов от кислорода (O) до урана (U). Результаты исследований приведены в таблице 2.

Установлено, что химический состав жильных кальцитов (образцы № 1-3) близок к классическому, а состав образцов № 4-5 характеризуется повышенным содержанием Fe, Mn и Si. В образце жильного белого мелкокристаллического кальцита наряду с перечисленными элементами содержится также Sr (0.241 масс. %). В образцах гальки и кальцитов из хемогенных отложений зала Идолов из не приведенных в табл. 2 элементов, содержатся: в гальке – Mg (0.247 масс. %), Zn (0.101 масс. %), Cu, Ni, Sr, Pb, Y – следы; в кальцитовых «цветах» – Mg (0.105 масс. %), Zn (0.129 масс. %) и следы меди. Наличие в образце № 4 большого количества железа (Fe >> Ca) свидетельствует, очевидно, о том, что галька не однородна по своему фазовому составу.

- Дублянский В.Н., Дублянский Ю.В. Кальцитовые жилы Горного Крыма как индикаторы его палеогидрогеологических условий // Геологический журнал. 1988. № 3. С. 81–85.
- Максимов Г.С., Наухацкий И.А., Тимохина Е.И., Максимова Е.М. Исследование минерального состава сталактита из Крымской пещеры Эмине-Баир-Хосар // Минералы: строение, свойства, методы исследования. 2018б. № 9. С. 121-122.
- Максимов Г.С., Тимохина Е.И., Наухацкий И.А., Максимова Е.М. Исследование минерального состава карстов крымских пещер // Современные исследования в геологии Сборник тезисов докладов Молодежной научно-практической конференции и XVI конференции студенческого научного общества. Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле. 2018а. С. 120-122.
- Полканов Ю.А. Минералы Крыма. Симферополь: Таврия, 1989. 160 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ Fe<sub>3</sub>(Se,Te)<sub>4</sub>

#### Маслова Д.Е., Селезнева Н.В.

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, dasha\_tgpi@mail.ru

Интерес к исследованиям материалов со слоистой структурой не угасает в течении длительного времени из-за разнообразия физических свойств, структурных, электронных и магнитных фазовых превращений. Одним из характерных представителей слоистых соединений являются халькогениды переходных металлов, которые обладают смешанным ионно-гомеополярным типом [Klipstein, 1984], что позволяет путем изменения соотношения металл / халькоген, а также замещений в катионной или анионной подрешетке существенно модифицировать свойства таких материалов. В настоящее время синтезировано несколько железосодержащих слоистых соединений, обладающих необычно высокими значениями коэрцитивной силы в магнитоупорядоченном состоянии несмотря на то, что магнетизм этих соединений обусловлен присутствием атомов железа, хотя известно, что соединения и сплавы на основе железа, не содержащие редкоземельных элементов, обычно проявляют магнитомягкие свойства. Например, в соединении Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> наблюдается дальний ферримагнитный порядок при температурах ниже T<sub>c</sub> ~ (320-340) К [Terzieff, 1978] и, как установлено, значение коэрцитивной силы Нс в наноструктурированном состоянии достигает 40 кЭ при низких температурах [Li, 2011]. Кроме того, в последние годы существенно возрос интерес к материалам, проявляющим большой магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых превращений, поскольку они могут быть использованы в качестве рабочих тел для магнитных рефрижераторов. Известно, что магнитокалорический эффект определяется как адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) вещества или изотермическое изменение магнитной части его энтропии ( $\Delta S_m$ ) при изменении приложенного магнитного поля. Особый интерес с точки зрения возможного практического применения представляют материалы с температурой упорядочения вблизи комнатной температуры и

большими значениями  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H}$  [Tishin, 2003]. Из анализа результатов измерения намагниченности наночастиц Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> были проведены оценка магнитокалорического эффекта (МКЭ) и хладопроизводительности (RCP). Оказалось, что при 317 К максимальное значение  $\Delta S_{M}$  составило –  $46 \times 10^{-2}$  Дж·кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> и значение RCP

составило ~12.45 Дж кг<sup>-1</sup> при изменении поля от 0 до 60 кЭ [Bishwas, 2016], величина МКЭ сопоставимая со значениями в манганитах. Можно предположить, что замещение по анионной подрешетке соединения Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, например, теллуром, имеющим больший ионный радиус по сравнению с селеном, позволит уменьшить температуру магнитного фазового перехода и, соответственно, сдвинуть максимум изменения  $\Delta S_m$  в область комнатных температур.

В связи с этим, в настоящей работе выполнен синтез образцов Fe<sub>3</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>4</sub> с целью изучения их фазового состава, установления границ растворимости теллура и изучения магнитных свойств и определения магнитотепловых характеристик.

Соединения системы  $Fe_3(Se_{1-y}Te_y)_4$  в интервале от у = 0.05 до у = 0.3 с шагом 0.05 были получены методом твердофазного синтеза. Синтез проводился по одностадийной методике в вакуумированных кварцевых ампулах при T = 700 °C из чистых элементов с тремя гомогенизационными отжигами. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 Advance. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности исследуемых соединений проводились с помощью СКВИД магнитометра фирмы Quantum Design США в интервале температур от 2 К до 350 К, в полях до 70 кЭ.

Установлено, что непрерывный ряд твердых растворов по анионной подрешетке наблюдается при концентрации теллура до у = 0.25 с сохранением моноклинной сингонии (пространственная группа 12/m). При дальнейшем увеличении содержания теллура происходит фазовое расслоение. При у > 0.25 в образцах Fe<sub>3</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>4</sub> наряду с моноклинной фазой наблюдаются выделения фазы с орторомбической сингонией на основе FeSe, (пространственная группа Pnnm). Обнаружено, что замещение селена теллуром до у = 0.25 приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки. Показано, что, как и можно было ожидать, увеличение концентрации теллура в системе Fe<sub>3</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>4</sub> приводит к снижению температуры магнитного упорядочения из-за ослабления обменных взаимодействий, вызванного увеличением межатомных расстояний вследствие различия в ионных радиусах селена и теллура. Определены концентрации теллура, при которых в соединениях

 $Fe_3(Se_{1-y}Te_y)_4$  магнитный фазовый переход наблюдается в области комнатных температур. Полученное значение RCP для образца с концентрацией теллура у ~ 0.15 в поле 50 кЭ составило ~32 Дж·кг<sup>-1</sup>, что в два раза превышает значение хладопроизводительности соединения  $Fe_3Se_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

- Bishwas M.S., Poddar P. Study of magnetic entropy and heat capacity in ferrimagnetic Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> nanorod // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 1-6.
- Klipstein P.C., Frind R.H. Semiconductor to semimetal transition in TiS<sub>2</sub> at 40 kbar // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 1-10.
- Li D., Jiang J.J., Liu W. Positive magnetoresistance in Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> nanowires // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 1-4.
- Terzieff P., Komamk K.L. The paramagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure // Monatsh. Chem. 1978. V. 109. P. 651-659.
- Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Inst. Of Physics Publishing, 2003. 475 p.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВОВ В ХОЛЕЛИТАХ

### Машина Е.В., Амосова О.Е., Шанина С.Н.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, borovkova@geo.komisc.ru

Изучение механизмов патогенного минералообразования в организме человека является одной из актуальных задач. Считается, что холелитиаз может возникать на фоне повышения концентраций тех или иных элементов и содержания белка в желчи [Галеев, Тимербулатов, 1997; Keulemans et al., 1998; Chandran et al., 2007; Запруднов, Царькова, Харитонова, 2010], тем не менее, данный аспект изучен недостаточно и требует дальнейшего исследования.

Целью настоящего исследования являлось изучение элементного и аминокислотного составов холелитов трех типов: 1-холестериновые (5 образцов), 2-смешанные (холестерин+минеральная компонента (карбонат кальция, фосфат кальция)) (6 образцов), 3 – пигментные (4 образца). В качестве методов исследования использовались масс-спектральный и атомно-эмиссионный (Elan-6100, Optima-4300 DV). Идентификация и определение содержания аминокислот в образцах выполнены на газовом хроматографе GC-17A (Shimadzu). Обработка полученных данных проводилась методами статистического анализа. Для выявления различий аминокислотного и химического составов разных типов холелитов применяли непараметрический критерий Манна-Уитни. Для выявления силы и направления взаимосвязи между содержаниями элементов и аминокислот использовался корреляционный анализ. Для вычислений использовалась программа Statistica 6.0.

Установлено, что основными элементами, присутствующими в холелитах, являются кальций, натрий, калий, магний, железо, марганец, медь, титан, цинк, стронций, свинец, кобальт, их содержания в образцах составляют более 10<sup>-4</sup> масс.%. Известно, что кальций, натрий, калий, магний, железо, марганец, медь и кобальт являются жизненно необходимыми, и изучение изменений их содержаний в живых организмах представляет собой одну из главнейших задач [Авцын и др., 1991]. В отличие от холестериновых (тип 1) в холелитах с минеральной составляющей (тип 2) содержания кальция, магния и марганца выше. Повышение содержания кальция в образцах типа 2 объясняется присутствием кальцийсодержащих минералов (карбонат кальция, фосфат кальция). По данным корреляционного анализа наблюдается сильная прямая связь между кальцием и марганцем (r=0.79). Пигментные холелиты (тип 3) отличаются от холестериновых холелитов (типы 1 и 2) содержаниями натрия, цинка, меди, железа, таллия и молибдена. Причем наиболее сильное различие наблюдается по содержаниям меди и железа (рис. 1). В результате корреляционного анализа установлена сильная прямая связь между данными элементами (r=0.93). Высокие содержания меди и железа в пигментных холелитах были отмечены также в работе [Царькова, 2004; Omer, 2011]. Предполагается, что кристаллизация пигментных желчных камней обусловлена полимеризацией радикала билирубина в комплексе с различными металлическими ионами, в том числе и медью. При образовании металлокомплекса два иона меди связываются с азотом двух пиррольных колец билирубина, а также медь может дополнительно взаимодействовать с карбоксильными группами билирубина [Asada et al., 2001]. Концентрации кобальта, никеля, галлия, лантана, титана, хрома, иттрия, церия и олова в образцах холелитов не зависят от их типа и имеют примерно одинаковы значения (не различаются статистически значимо для заданного критического уровня значимости р=0.05). При попарном сравнении всех трех типов образцов холелитов (холестериновых со смешанными, холестериновых с пигментными, смешанных с пигментными) с помощью критерия Манна-Уитни (с использованием скорректированного критического уровня значимости р=0.017) было установлено, что по содержанию кальция статистически значимо различаются образцы типов 1 и 2, 1 и 3. По содержаниям натрия, меди, железа, таллия и молибдена статистически значимо различаются только холелиты типов 1 и 3. По содержанию натрия, калия, меди, таллия и молибдена статистически значимо различаются только образцы типов 2 и 3.

Аминокислотный состав холелитов представлен 13 аминокислотами (аланин, валин, треонин, глицин, изолейцин, лейцин, пролин, серин, фенилаланин, тирозин, лизин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота). Пигментные холелиты значительно отличаются от холелитов типов 1 и 2 высокими относительными содержаниями аланина, изолейцина, лейцина, пролина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. В результате корреляционного анализа в пигментных камнях установлены тесные связи между содержанием меди и всеми аминокислотами за исключением тирозина и железом и глицином (r=0.91). В холелитах с минеральной составляющей



Рис. 1. Содержания меди и железа в холелитах

(тип 2) содержания аминокислот выше по сравнению с холестериновыми камнями типа 1. Образцы типа 1 отличаются от образцов типов 2 и 3 относительно низкими содержаниями аланина, глицина, пролина, лейцина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. В результате корреляционного анализа в холелитах типа 1 наблюдаются статистически значимые высокие значения коэффициентов корреляции между суммой аминокислот и содержаниями серина (r=0.94) и аланина (r=0.79). Критерием Манна-Уитни установлено, что холелиты типов 1 и 2 статистически значимо различаются по содержанию аланина, валина, глицина, лейцина, пролина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. Пигментные камни характеризуются высокими содержаниями всех аминокислот, кроме валина и тирозина по сравнению с холестериновыми образцами типа 1. Холелиты типов 2 и 3 статистически значимо различаются по относительным содержаниям аланина, изолейцина, лейцина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот.

Таким образов, проведенные исследования позволили установить значимые отличия химического и аминокислотного состава в трех изученных типах холелитов. С помощью критерия Манна-Уитни установлено, что все три типа холелитов попарно различаются по относительному содержанию аланина, лейцина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. Выявлено, что ни по одному химическому элементу все три типа холелитов (для критического уровня значимости 0.017) попарно не различаются. По результатам статистического анализа установлено, что холестериновые холелиты отличаются от холестериновых холелитов с минеральной составляющей (фосфатной, карбонатной) по содержанию кальция, аминокислот - аланина, валина, глицина, лейцина, пролина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. Значительные содержания железа и меди и выявленная сильная прямая связь между ними в пигментных камнях в отличие от холестериновых указывает на то, что зарождение данного типа холелитов, а следовательно и растворимость билирубина в желчи связаны с нарушением обмена этих двух элементов.

- Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология – М.: Медицина, 1991. 496 с.
- Галеев М.А., Тимербулатов В.М. Желчнокаменная болезнь и холецистит. – Уфа: БГМУ, 1997. 219 с.
- Запруднов А.М., Царькова О.Н., Харитонова Л.А. Клинико-патогенетичнское значение билиарного сладжа как начальной стадии желчнокаменной болезни в детском возрасте // Педиатрия. 2010. Т. 89. № 2. С. 40-45.
- Царькова О.Н. Течение и исходы желчнокаменной болезни у детей // автореф. дис. ... канд. мед. наук. Москва, 2004. 24 с.
- Asada S., Singh S., Ahmad A., Khan N., Hadi S. Prooxidant and antioxidant activities of bilirubin and its metabolic precursor biliverdin: a structure–activity study // Chemico-Biological Interactions. 2001. Vol. 137 P. 59-74.
- Chandran P., Kuchhal N.K., Garg P., Pundir C.S. An extended chemical analysis of gallstone // Indian J. Clin Biochem. 2007. V. 22(2). P. 145-150.
- Keulemans Y.C., Mok K.S., Wit L.T., Gouma D.J., Groen A.K. Hepatic bile versus gallbladder bile: a comparison of protein and lipid concentration and composition in cholesterol gallstone patients // J. Hepatology. 1998. V. 28. P. 11-6.
- Omer L.S. Quantitative analysis in (33) traces metals in human gallstones by ICP-AES // International Journal of Chemistry, 2011. Vol. 3. № 2. Pp. 105-110.

## О ПРИРОДЕ ОКРАСКИ БЕРИЛЛА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА

Михеева А.Д.<sup>1</sup>, Николаев А.Г.<sup>1</sup>, Юргенсон Г.А.<sup>2</sup>, Борзенко А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, miheevaangelina@yandex.ru <sup>2</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии CO PAH, г. Чита, yurgga@mail.ru

Берилл считается основной рудой для получения химического элемента бериллия. Помимо этого, цветные разновидности данного минерала являются ценными ювелирными камнями. Целью предлагаемой работы являлось исследование методом оптической абсорбционной спектроскопии кристаллов берилла с месторождения Шерловая гора, изучение их кристаллохимических особенностей и природы окраски.

Шерловая Гора со второй четверти XVIII века известна в России и за ее пределами как уникальный природный заповедник ювелирных и коллекционных камней, образцами которых гордятся многие музеи мира. С 1930 года она вошла и в список крупных месторождений олова, свинца, цинка, индия и кадмия. Шерловогорская рудно-магматическая система в 1950-1970-е годы была объектом пристального внимания геологов-рудников, петрологов, геохимиков и минералогов. Другой достопримечательностью Шерловой Горы являются зоны современного минералообразования, обусловленного выносом временными водными потоками целого ряда компонентов из отвалов вскрышных и околорудных горных пород, складов бедных руд, из стенок карьера. Геологическая позиция месторождения описана в [Юргенсон, 2014].

Основной метод исследования в данной работе оптическая абсорбционная спектроскопия. Оптические спектры поглощения записывались на специализированном спектрофотометре SHIMADZU UV-3600 в диапазоне длин волн 185-3300 нм. Дополнительно оптические спектры записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400-800 нм, с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски берилла была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов (х, у, z – коэффициенты цветности; λ – длина волны, p – густота, L – яркость основного цветового тона) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр». Оптические спектры поглощения записывались с обломков кристаллов и с плоскопараллельных препаратов; цвет образцов берилла – бледно-желтый, ярко-желтый, голубовато-зеленый, светло-зеленый, насыщенный голубой. Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Берилл представляет собой кольцевой силикат бериллия и алюминия Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], структура берилла состоит из колец [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup>, соединенных через атомы Be и Al. Кольца образуют вытянутые вдоль оси шестого порядка колонки, связанные бериллиевокислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами [Корнилов, 1987].

Характерной особенностью структуры минерала является наличие достаточно ёмких полостей – каналов, которые объясняют возможность широкого проявления гетеровалентного изоморфизма с вхождением ионов-компенсаторов. Каналы достаточно большие, могут вмещать молекулы воды, крупные щелочные и щелочноземельные катионы. Для структуры берилла характерно частичное замещение атомов Be<sup>2+</sup> на Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Изоморфизму подвержены и ионы Al<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях структуры, которые могут быть замещены трёх- и двухвалентными катионами:  $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Si^{4+}. B$  качестве ионов – компенсаторов в каналы структуры при этом входят крупные катионы щелочных металлов (Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), а также группы (OH)<sup>-</sup>, молекулы H<sub>2</sub>O, ионы F<sup>-</sup> и др. [Егоров-Тисменко, 2005]. В кристаллах берилла Шерловой Горы кроме железа, в качестве примесей установлены V, Cr, Sc, Zr, влияние которых на особенности их окраски еще предстоит выяснить.

Общей особенностью оптических спектров поглощения кристаллов берилла с Шерловой горы является наличие одной широкой интенсивной полосы в ближней инфракрасной области с максимумом в 810 нм, обусловленной разрешенным по спину электронным переходом  ${}^{5}T_{2}({}^{5}D) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$  в ионах двухвалентного железа, изоморфно замещающих алюминий в октаэдрических позициях структуры (рис. 1) [Бахтин, 1985]. В ультрафиолетовой области присутствует полоса поглощения, длинноволновое плечо которой можно наблюдать в видимой области спектра, и она связана с механизмом переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ . Узкие полосы поглощения на длине волны



с Шерловой горы

1400 и 1896 нм связаны с колебаниями молекул воды в каналах структуры берилла, а именно линия 1896 нм отвечает колебаниям первого обертона, а линия 1400 – второго обертона молекулы H<sub>2</sub>O. По конфигурации узкой полосы поглощения в районе 1896 нм можно говорить, что в бериллах присутствует молекулярная вода I и II типа [Nassau, 1976; Wood, 1968].

Интерпретация оптических спектров поглощения кристаллов берилла с месторождения Шерловая гора показали следующие результаты. Интенсивность полос поглощения, связанных с ионами Fe<sup>2+</sup> на длине волны 810 нм у всех кристаллов практически одинаковая, нет прямой зависимости от высоты пика и цвета берилла. При усилении полосы поглощения  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  происходит лишь усиление зеленых оттенков и переход от зеленых бериллов к желтым гелиодорам. Эта зависимость окраски кристаллов берилло т доли трехвалентного железа показана на рис. 2 [Yurgenson et al., 2010].

По результатам интерпретации оптических спектров поглощения кристаллов берилла был проведен расчет координат цветности по международной колориметрической системе МКО-1931. Доминирующая длина волны основного цветового тона составила  $\lambda = 495.2-573.4$  нм, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 2.05–33.17 %. Данные параметры хорошо коррелируются с цветовыми характеристиками кристаллов берилла с месторождения Шерловая гора.



Рис. 2. Возрастание содержания трехвалентного железа в октаэдрической позиции кристаллов берилла различной окраски (По вертикальной оси дана интенсивность позиций трехвалентного железа на ЭПР-спектрах. По [Yurgenson et al., 2010])

- Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд. Казанского ун-та, 1985. 192 с.
- Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М: Изд-во «Книжный дом Университет», 2005. 592 с.
- Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. М.: Недра, 1987. 239 с.
- Юргенсон Г.А., Кононов О.В. Шерловая Гора: месторождение самоцветов и редких металлов // Минералогический альманах, Т. 19, 2014. С. 12-93.
- 5. Nassau K. Synthetic emerald: The confusing history and the current technologies // Journal of Crystal Growth, 1976, V. 35, №. 2. P. 211-222.
- Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // American Mineralogist, 1968. V. 53, No. 5-6. P. 777-800.
- Yurgenson G.A., Afanasieva A.S., Kononov O.V., Prokofiev V.Yu. Typomorphic peculiarities of noble beryl varieties from Sherlovaya Montain // Geology and Resources. 2010, Vol.19, N1. Aug. P. 28-30.

## ХРОНОЛИСТ «ЗЛЫХ» МЕТЕОРИТОВ ЗА 2008-2018 ГОДЫ

#### Муравьев Л.А., Гроховский В.И.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, mlev@mail.ru

Со времени образования Солнечной системы каждая планета испытывает воздействие метеоритного межпланетного вещества. Планеты, имеющие твердые поверхности, а также их спутники и даже астероиды хранят на себе следы метеоритной бомбардировки, их поверхности усеяны ударными кратерами самых разных размеров. Не избежала подобной участи и Земля. Однако, наличие почвы, растительности, многовековая эрозия привели к исчезновению большинства кратеров.

В последнее время много говорится об астероидно-кометной опасности. Действительно, последствия столкновения Земли с огромным метеоритом или ядром кометы могут сказаться на климатических условиях на планете. Но такие события происходят редко. Последний раз подобное явление, вероятно, привело к вымиранию динозавров и резкому похолоданию. Гораздо чаще происходят падения меньших по размеру метеоритов. Большинство их падает в океан, моря, пустыни, глухие леса и другие малонаселенные местности, однако, вероятность попадания метеорита в область деятельности человека все же отлична от нуля.

Мы систематизировали имеющуюся официальную информацию о случаях причинения внеземным веществом ущерба имуществу или здоровью человека, для того, чтобы оценить, является ли эта угроза значимой для человечества.

Попытка систематизации подобной информации имеется в книге [Боярчук, 1999]. Первая запись указана там как «в 1021 г. в Африке люди были убиты падавшими с неба камнями». Однако, подтверждения этой информации в других источниках нами не найдено, поэтому за первый зафиксированный случай причинения вреда метеоритом мы принимаем запись об убийстве метеоритом францисканского монаха в 1654 г (дата откорректирована по данным каталога метеоритов Британского музея [Hey, 1966]). Указанный каталог был взят за основу при поиске и верификации информации о падениях «злых» метеоритов до 1966 года. Более поздние данные проверялись по регулярным выпускам официальных метеоритных бюллетеней.

Нами выбирались сообщения о причинении непосредственного вреда постройкам (например, пробита крыша), или имуществу (например, автомобиль), либо повреждения были нанесены человеку или животным. Следует упомянуть о достаточно многих случаях, когда метеорит падал непосредственно вблизи человека (до 1 метра, как в случае метеорита Thika в Кении, 2011) но поскольку вред отсутствовал, эти сообщения в таблицу не включены. Также не включены сообщения о падении метеоритов на сельскохозяйственные поля, края дорог, футбольное поле и т.д. Также в таблицу не включено тунгусское космическое явление, по причине отсутствия обнаруженного метеоритного вещества.

Систематизированная информация по состоянию на 2008 год была опубликована в работе [Гроховский, Муравьев, 2009]. Был сделан вывод, что за все время, пока велись систематические наблюдения, зафиксировано всего несколько десятков случаев вторжения внеземного вещества в среду обитания человека. Есть несколько недостоверных случаев попадания метеорита в человека, но чаще всего метеориты попадают в крыши домов, принося единичные повреждения.

Падение метеорита Челябинск существенно перевернуло сложившуюся на тот момент картину. В результате воздействия ударной волны произошли беспрецедентные разрушения. Было разбито множество окон в областном центре – Челябинске и расположенных рядом населенных пунктах. Осколками стекла были ранены люди. По сообщениям СМИ, всего в больницы Челябинской области с ранениями обратились 1613 человек, из которых 69 человек были госпитализированы. Повреждена крыша и разрушена кирпичная стена склада цинкового завода. Описанные повреждения не были следствием воздействия непосредственно метеоритного вещества, однако напрямую связаны с полетом болида, поэтому метеорит Челябинск безусловно должен быть отражен в таблице, а работа по составлению списка «злых» метеоритов должна быть продолжена.

В настоящей работе мы приводим таблицу, содержащую сведения о подобных случаях за период с 2008 года по настоящий момент.

При составлении таблицы за основу брались сведения, приведенные в электронных и печатных метеоритных бюллетенях. За прошедшие с предыдущей публикации 10 лет появились сведения об 26 новых случаях причинения вреда со стороны небесных камней, среди которых 1 предположительный случай

Дата падения	Название метеорита	Страна	Характер причиненного вреда		
14.08.1967	Buritizal	Бразилия	Три фрагмента обнаружены в конюшне фермы		
02.1971 ?	Tintigny	Бельгия	Пробил крышу и обнаружен на полу в 1971 году. Передан на исследование только в 2017 г	[5]	
?.07.2002	Dongyang	Китай	Через несколько дней после падения хозяин дома обнару- жил протекающую крышу и черный камень на полу	[6]	
22.09.2007	San Juan de Ocotán	Мексика	Камень пронзил брезент и пластиковую пленку и был найден возле кирпичной стены дома	[7]	
10.01.2008	Sokoto	Нигерия	По сообщению газеты, метеорит разрушил крышу дома в деревне	[5]	
12.04.2008	Xinglongquan	Китай	Несколько фрагментов пробили крышу и лежали на полу дома	[7]	
01.03.2009	Cartersville	США	Метеорит пробил крышу дома и найден на полу	[7]	
26.09.2009	Grimsby	Канада	Задел припаркованный автомобиль	[8]	
18.01.2010	Lorton	США	Пробил крышу и потолок здания, найден впечатанным в бетонный пол	[9]	
14.04.2010	Mifflin	США	Ударил металлическую крышу сарая	[9]	
30.04.2011	Sołtmany	Польша	Пробил край крыши и упал на бетонную ступеньку	[9]	
13.06.2011	Draveil	Франция	Два фрагмента проделали отверстия и вмятины в крыш домов в разных местах. Сообщалось, что еще один проб стекло автомобиля		
16.07.2011	Thika	Кения	Два метеорита пробили теплицы и один – повредил дом		
17.10.2012	Novato	США	Помял крышу		
15.02.2013	Chelyabinsk	Россия	Ударная волна разрушила множество окон в Челябинске и близлежащих городах. Многие люди были ранены оскол- ками стекла. Повреждены крыша, стена завода и стадион	[6]	
19.04.2013	Wolcott	США	Пробил крышу, повредил медную трубу, раскололся на два при ударе	[11]	
23.04.2013	Braunschweig	Германия	Фрагменты найдены в бетонном тротуаре, другие обнару- жены в воротах	[6]	
09.12.2013	Parauapebas	Бразилия	Камень упал на крышу дома с громким шумом. Женщина утверждает, что осколок метеорита ударил и повредил ее правое плечо, но ее сын говорит, что она пострадала только от осколков крыши. Метеорит найден на крыше	[5]	
09.05.2014	Jinju	Южная Корея	Пробил дыру в теплице	[11]	
27.06.2015	Famenin	Иран	Крыша повреждена, фрагменты лежали на крыше, другие найдены во дворе	[7]	
02.09.2015	Sariçiçek	Турция	Маленькие метеориты упали на дома в деревне		
06.02.2016	Ejby	Дания	Фрагмент был обнаружен на плитке перед дверью частно го дома		
11.01.2017	Broek in Waterland	Нидерланды	л Повреждена крыша садового сарая		
17.07.2017 (находка)	Dueodde	Дания	Во время работ на крыше было обнаружено отверстие, под которым найден метеорит	[5]	
01.06.2018	Mangui	Китай	Пробил крышу землянки фермера	[5]	
26.09.2018	Komaki	Япония	Ударил по крыше, отскочил к следующему дому, пробил крышу навеса и ударил по крыше машины. Найден пере, входной дверью. Другие фрагменты были обнаружены н крыше и в саду		

повреждения человека, 24 повреждения зданий и автомобилей (в некоторых случаях множественные). Особенно нужно выделить существенные повреждения в результате воздействия ударной волны при падении метеорита Челябинск.

Итак, на текущий момент в метеоритных каталогах зафиксировано 123 «злых» метеорита, имеется 6 случаев убийства метеоритом животных, 6 случаев попадания метеорита в человека, причем 3 из них смертельные, 7 метеоритов повредили автомобили.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Боярчук А.А. (ред.). Угроза с неба: рок или случайность? Опасность столкновения Земли с астероидами, кометами и метеороидами. М.: Космосинформ, 1999. — 220 с.
- Hey M.H. Catalogue of meteorites (3d Edition) // British Museum, London, 1966.
- Гроховский В.И., Муравьев Л.А. Хронолист "злых" метеоритов. Геологические опасности: Материалы XV Всероссийской конференции с международным участием / ред. Ф.Н. Юдахин - Архангельск, ИЭПС АНЦ УрО РАН, 2009. С. 315-319.

 The Meteoritical Bulletin, No. 105 // MAPS 1 (2017). DOI: 10.1111/maps.12944

163

- 5. The Meteoritical Bulletin, No. 107, in preparation (2018). https://www.lpi.usra.edu/meteor/
- The Meteoritical Bulletin, No. 102 // MAPS 50, 1662, September 2015
- The Meteoritical Bulletin, No. 104 // MAPS 1 (2017). DOI: 10.1111/maps.12930
- The Meteoritical Bulletin, No. 97 // MAPS 45, №3, 449–493 (2010). DOI: 10.1111/j.1945-5100. 2010.01036.x
- The Meteoritical Bulletin, No. 99, April 2012 // MAPS 47, E1-E52 (2012)
- The Meteoritical Bulletin, No. 100, 2014 June // MAPS 49, E1-E101 (2014)
- The Meteoritical Bulletin, No. 103 // MAPS 52, 1014, May 2017. DOI: 10.1111/maps.12888
- The Meteoritical Bulletin, No. 106 // MAPS 1–3 (2018). DOI: 10.1111/maps.13215
- The Meteoritical Bulletin, No. 108, in preparation (2019). https://www.lpi.usra.edu/meteor/

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТА ЦАРЕВ L5 ДО И ПОСЛЕ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

#### Муфтахетдинова Р.Ф., Петрова Е.В., Брусницына Е.В., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, gizrozka@list.ru

Ударные процессы являются неотъемлемой частью эволюции внеземного вещества в космосе. Изучение структурных изменений и фазовых переходов при деформационных и температурных воздействиях в метеоритах представляет особый интерес, так как вещество внеземного происхождения сохраняет следы космических событий за огромный интервал времени – от момента конденсации первичных пылинок в расширяющейся оболочке сверхновой звезды до падения метеоритных тел [Лаврухина и др., 1984]. Кроме того, существует кометно-астероидная угроза от падения подобных малых тел на поверхность Земли.

Большую роль в понимании процессов, возникающих при взаимодействии ударных волн с веществом, играют модельные эксперименты. Использование сферически сходящихся волн позволяет в единичном эксперименте получить широкий диапазон давлений (от 10 до 300 ГПа) и температур (от температуры окружающей среды до нескольких тысяч градусов), распределенных в разных зонах одного образца. При этом можно исследовать результаты ударного структурного преобразования вещества – от сильной пластической деформации металла в твердом состоянии до испарения при разгрузке ударно-сжатого расплава с последующей конденсацией паров в центральной полости сохраняемого образца [Козлов и др., 1997; Муфтахетдинова и др., 2015].

Каменные метеориты составляют большую часть метеоритных коллекций. Наиболее представительным типом (80 % из всех зарегистрированных метеоритов) являются обыкновенные хондриты. Обыкновенные хондриты представляют собой недифференцированное или слабодифференцированное метеоритное вещество, относящееся к ранней стадии эволюции газопылевой туманности Солнечной системы. Данный тип метеоритов является агломератом сферических силикатных объектов — хондр и их осколков, крупных металлических зерен сплава Fe-Ni-Co и мелкодисперсной силикатной матрицы. Существуют ряд хондритов, которые демонстрируют четкие металлографические свидетельства того, что они были повторно нагреты с момента их первоначального охлаждения в родительских телах [Taylor et al., 1971; Smith et al., 1977]. Также в работах [Мигдисова и др., 1982; Lambert et al., 1981] предполагается, что

наблюдаемые рекристаллизация оливина и частичное плавление вещества в метеоритах Царев (L5), Peet (L6), Baratta (L4) являются результатом локального действия сильных ударных волн 80–120 ГПа.

В настоящей работе в продолжение исследования [Muftakhetdinova et al., 2017], приведены результаты изучения структуры обыкновенного хондрита Царев L5 до и после модельных экспериментальных воздействий сферически-сходящимися ударными волнами. Это сравнительное исследование позволит сопоставить полученные результаты с изменениями, наблюдаемыми в веществе найденных метеоритов. Естественно, невозможно воссоздать тех сложных систем, существующих в природе, но даже упрощенные модели, применяемые в лабораториях, помогают обосновать гипотезы, увязывающие данные лабораторного изучения метеоритов и закономерности формирования структуры материалов. Эксперименты по ударному нагружению сферически-сходящимися ударными волнами вещества метеорита Царев L5 проводились в ФГУП «Российский Федеральный Ядерный Центр – ВНИИТФ им. Е.И. Забабахина» (г. Снежинск) по методике описанной в работах [Козлов и др, 1997; Bezaeva et al., 2010]. Исследование структуры проводилось помощью оптического микроскопа Axiovert 40 MAT и электронного микроскопа FE-SEM ∑IGMA VP с приставками для энерго-дисперсионного анализа (EDS) и дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Образцы были подготовлены для оптической и электронной микроскопии по стандартной металлографической методике. Травление проводилось 2%-ным раствором HNO<sub>2</sub> в спирте.

Метеоритный дождь Царев выпал 6 декабря 1922 года на территории современной Волгоградской области. В 1968 году местный житель нашел несколько необычных камней, которые со временем были распознаны как метеориты, и зарегистрированы 1981 году как обыкновенный хондрит L5. Метеорит Царев имеет явно выраженную брекчированную текстуру (рис. 1). На плоскостях распила видны участки светло-серого цвета с хорошо сохранившейся хондритовой структурой и участки более темного цвета, демонстрирующие признаки повторного нагрева [Мигдисова и др., 1982].



Рис. 1. Внешний вид брекчированной текстуры метеорита Царев L5



Рис. 2. Фрагмент диаметрального сечения шара из ударно-преобразованного вещества обыкновенного хондрита Царев L5. 1-3 зоны – текстурно-различимые области ударно-преобразованного вещества

После нагружения ударными волнами шара из светло-серого фрагмента сохраненные образцы были распилены по диаметральному сечению. При визуальном осмотре поверхности этого шлифа были обнаружены три отличающиеся зоны в виде колец (рис. 2): 1 – область, представляющая собой темносерое пористое вещество, испытавшее переплав в результате ударного воздействия, расположенная от центра шара на расстоянии 0-0.22 радиуса образца; 2 – область черного кольца, от 0.22 до 0.42 радиуса шара; 3 – зона внешнего кольца, представляющая собой вещество, внешне схожее с неизмененным веществом хондрита Царев, расположена от 0.42 радиуса шара до границы раздела вещество хондрита/металл. Во внешней части образца наблюдаются более тонкие трещины, и визуально вещество этой зоны по цвету и структуре сопоставимо с образцами вещества хондрита Царев L5, не испытавшего ударных воздействий. В центральной зоне 1 ударного расплава, на прозрачных шлифах, обнаружена полная

перекристаллизация вещества. Присутствуют новые кристаллы, образованные в процессе охлаждения после ударного нагружения образцов. В этой же зоне обнаружены частицы взаимопрорастаний металла Fe(Ni,Co) и троилита FeS. Изменения структуры в области черного кольца (зона 2) соответствуют эффекту частичного изменения исходной хондритной структуры. Температуры, достигаемые в данной зоне в результате действия ударного нагружения, вызывают плавление металла и троилита при сохранении исходной текстуры силикатной части вещества. Микроскопические исследования структуры данной зоны выявили наличие ударных жилок, заполненных непрозрачными минералами Fe(Ni,Co) и FeS. Оливины и пироксены демонстрируют волнистое погасание, поскольку эффекты интенсивного ударного воздействия были частично удалены (отожжены) в результате существенного нагрева данной зоны расплавленными металлом и троилитом. Вещество внешней части образца (зона 3) метеорита Царев L5 испытало значительную ударную нагрузку (ударная степень до S4 по шкале Stoffler [Stöffler et al., 1991]). При этом исходная структура вещества ходрита Царев, не подвергавшегося ударным экспериментам, соответствовала ударной степени S3.

165

Таким образом, в результате экспериментального нагружения сферически-сходящимися ударными волнами вещества обыкновенного хондрита Царев L5 показано, что возможно получение широкого диапазона степеней ударного воздействия и соответствующих им особенностей структуры. Получены как исходное вещество во внешней части образца, так и полный переплав вещества в центральной части экспериментально ударенного образца. Более того, показано, что можно сравнивать экспериментально образованные ударные эффекты структуры и текстурные особенности исходного вещества хондрита Царев L5 и его брекчированной части.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00598, а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проекты 5.4825.2017/6.7, 5.3451.2017/4.6).

### ЛИТЕРАТУРА

 Козлов Е.А. и др. Особенности физико-химических превращений хондрита "Саратов" в сферических ударных волнах // Доклады РАН. 1997. 353 (2). С. 183-186.

- Козлов Е.А. и др. Особенности плавления и испарения аустенитной стали 12Х18Н10Т в сферических волнах напряжений // Физика металлов и металловедение. 1997. 83 (2). С. 116-127.
- Лаврухина А.К., Мильникова З.К. Ударные эффекты в метеоритах. Наблюдение и эксперимент // Метеоритика. 1984. Вып. 43. С. 67-82.
- Мигдисова Л.Ф. и др. Особенности состава и структуры метеорита Царев // Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 13-30.
- Муфтахетдинова Р.Ф. и др. Эффект контактного плавления в железном метеорите Сихотэ-Алинь, претерпевшем нагружение сферическими ударноизэнтропическими волнами // Письма о Материалах. 2015. 5 (1). С. 110 – 114.
- Bezaeva N.S. et al. Experimental shock metamorphism of the L4 ordinary chondrite Saratov induced by spherical shock waves up to 400 GPa // Meteoritics and Planetary Science. 2010. 45. P. 1–14.

- Lambert P., Lewis C., Moore C.B. Comparative shock metamorphism in 12 chondritic. – in: Proc. Lunar and Plant. Sci. Conf. 12th: Abstracts. Houston, 1981, P. 583-585.
- Muftakhetdinova R. F. et al. The Structural Changes in Ordinary Chondrite Tsarev L5 after Shock Wave Loading // Meteoritics and Planetary Science. 2017. 52, SI, A247.
- Smith B.A. and Goldstein J.I. The metallic microstructures and thermal histories of severely reheated chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1977. 41. P. 1061–1072.
- Stöffler D. et al. Shock metamorphism of ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. 55 (12). P. 3845–3867.
- Taylor G.J. and Heymann D. Postshock Thermal Histories of Reheated Chondrites // Journal of Geophysical Research. 1971. 76 (8). P. 1879-1893.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ К(Na,Li)<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

#### Неволина Л.А., Королева О.Н., Штенберг М.В.

### Институт Минералогии УрО РАН, г. Muacc, nevolina@mineralogy.ru

Борогерманатные системы содержат два катиона-стеклообразователя, формирующие смешанную структурную сетку. При этом, в зависимости от состава стекла, и бор, и германий способны менять свое координационное число. В щелочных системах атомы бора могут быть трех-, либо четырехкоординированными [Jellison, 1978]. Атомы германия, подобно кремнию в высокобарических силикатных расплавах, могут находиться в структуре стекла как в четырех-, так и в пяти- и шестикоординированном виде [Henderson, 2002; Zhang, 2017]. В связи с этой особенностью, борогерманатные стекла интересны с точки зрения структурных аналогов высокобарических магматических расплавов.

Для изучения закономерностей образования анионной структуры борогерманатых стекол в зависимости от соотношения катионов-стеклообразователей  $B_2O_3/GeO_2$  и типа катиона-модификатора, применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Методом твердофазного синтеза были изготовлены стекла системы  $K_2O-B_2O_3$ -GeO<sub>2</sub>, в составе которых германий постепенно замещали бором, а также стекла, содержащие в качестве катиона-модификатора Na и Li. Составы синтезированных стекол приведены в таблице 1.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовали спектрометр Horiba оснащенный монохроматором iHR320 с He-Ne лазером

Таблица 1. Составы синтезированных борогерманатных стекол

Обозначение	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GeO <sub>2</sub>
0B70Ge	30	-	-	0	70	-
10B60Ge	30	-	-	10	60	0.17
20B50Ge	30	-	-	20	50	0.40
24B46Ge	30	-	-	24	46	0.50
30B40Ge	30	-	-	30	40	0.75
35B35Ge	30	-	-	35	35	1.00
40B30Ge	30	-	-	40	30	1.33
50B20Ge	30	-	-	50	20	2.50
60B10Ge	30	-	-	60	10	6.00
70B0Ge	30	-	-	70	0	-
30NaBGe	-	30	-	30	40	0.75
30LiBGe	-	-	30	30	40	0.75

(632.8 нм, 20 мВт). Инфракрасные спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре исследовательского класса Nicolet 6500 Thermo Scientific. Образцы стекла навеской 2 мг истирали в сапфировой ступке, затем смешивали с КВг (530 мг), после чего смесь прессовали с откачкой воздуха и подогревом для получения прозрачных, однородных таблеток. Спектры пропускания были конвертированы в спектры поглощения с нормировкой на интенсивность.

Спектры комбинационного рассеяния борогерманатных стекол, содержащих 30 мол. % К<sub>2</sub>О, приведены на рисунке 1.

При сопоставлении спектров исследуемых составов стекол наблюдаются закономерные изменения максимумов и интенсивностей полос. При замещении атомов германия атомами бора происходит постепенное изменение контура широкой полосы около 520 см<sup>1</sup>, представляющей собой суперпозицию нескольких полос, относящихся к колебаниям связей В-О-В [Maniu, 1997] и связей Ge(IV)-O-Ge(IV) [Mochida, 1984]. При изменении состава стекла от бората к германату на спектрах КР наблюдается полоса 680 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой максимальна при составе 50В20Ge. Данная полоса, вероятно, относится к колебаниям связей В-О-Ge [Koroleva, 2019], так как отсутствует в спектрах стекол 0В70Ge и 70В0Ge.

В стеклах с отношением  $B_2O_3/GeO_2 \le 2.5$  присутствует полоса 600 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров [GeO<sub>4</sub>] и октаэдров [GeO<sub>6</sub>] [Kamitsos, 1996]. В то же время на этих спектрах отсутствуют полосы 1355 и 1490 см<sup>-1</sup>, характерные только для составов с высоким содержанием бора и отвечающих антисимметричным валентным колебаниям В-О связей треугольников ВО<sub>3/2loose</sub> и концевых В-О<sup>-</sup>, соответственно [Osipov, 2010].

В области средних частот КР спектров стекол с В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>2</sub>≥1.0 наблюдается стремительный рост интенсивности полосы 765 см<sup>-1</sup> и уменьшение полосы около 850 см<sup>-1</sup>. Полоса 765 см<sup>-1</sup> связана с симметричными валентными колебания шестичленных боратных колец, содержащих два атома бора в тетраэдрической координации [Furukawa, 1981; Kamitsos, 1987], полоса 850 см<sup>-1</sup> – с германиево-кислородными тетраэдрами с одним немостиковым атомом кислорода [Henderson, 2010].



Рис. 1. Спектры КР стекол системы К<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>



Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (а) и инфракрасные спектры поглощения (б) щелочных борогерманатных стекол

На спектрах КР и ИК борогерманатных стекол с разными катионами-модификаторами наблюдаются некоторые отличия (рис. 2). В спектрах КР эти отличия выражены в большей интенсивности полосы 850 см<sup>-1</sup> и появлении плеча 600 см<sup>-1</sup> в спектре калиевого стекла. Данные полосы отвечают колебаниям германиевокислородных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода и колебаниям связанных между собой тетраэдров [GeO<sub>4</sub>] и октаэдров [GeO<sub>6</sub>], соответственно. В инфракрасных спектрах калиевого стекла, в отличие от натриевого и литиевого хорошо проявлена полоса 770 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями Ge-O связей [Blaszczak, 2004].

Таким образом, из приведенной интерпретации спектров стекол следует, что при замещении атомов германия атомами бора в стеклах первоначально происходит переход атомов германия Ge(VI)  $\rightarrow$  Ge(IV), появляются небольшие количества треугольных и тетраэдрических боратных группировок и образуются связи B-O-Ge. При увеличении количества атомов бора более чем в 2 раза превышающем количество атомов германия, судя по КР спектрам, количество германатных тетраэдров  $Q^3$  резко уменьшается с одновременным ростом числа несимметричных треугольников BO<sub>3</sub>. Также показано, что атомы калия, по сравнению с натрием и литием, способствуют формированию высокоординированных атомов германия. Исходя из рисунка 2, можно сделать вывод, что добавление оксида калия в состав борогерманатных стекол приводит к появлению немостиковых связей Ge-O (Q<sup>3</sup>), тогда как присутствие оксида лития вызывает увеличение координационного числа бора с 3 до 4.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-05-00079.

- Blaszczak K., Adamczyk A., Wedzikowska M., & Rokita M. Infrared studies of devitrification Li<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> glass. // Journal of Molecular Structure. 2004. V. 704(1-3). P. 275-279.
- Furukawa T., & White W.B. Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // Journal of Materials Science. 1981. V. 16(10). P. 2689-2700.
- Henderson G.S., & Wang H.M. Germanium coordination and the germanate anomaly. // European Journal of Mineralogy. 2002. V. 14(4). P. 733-744.
- Jellison G.E.Jr., Bray P.J. A structural interpretation of <sup>10</sup>B and <sup>11</sup>B NMR spectra in sodium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1978. V. 29. № 2. P. 187-206.

- Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., & Jain H. Raman and infrared structural investigation of xRb<sub>2</sub>O•(1-x)GeO<sub>2</sub> glasses. // J. Phys. Chem. 1996. V 100 (28). P.11755-11765.
- Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // J. Non-Cryst. Solids, 2019, Vol. 510, P. 143-150.
- Maniu D., Ardelean I., Iliescu T., & Pantea C. Raman spectroscopic investigations of the structure of xCuO. (1 - x)[3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>O] glasses. // Journal of Materials Science Letters. 1997. V. 16(1). P. 19-20.
- Mochida N., Sakai K., & Kikuchi K. Raman spectroscopic study of the structure of the binary alkali germanate glasses. // J. Ceram. Assoc. Jpn. 1984. V. 92(1064). P. 164-172.
- Osipov A.A., & Osipova L.M. Raman study of binary alkali borate glasses and melts in wide range. In K. Valentin P. & P. B.Z. (Eds.) // Properties and Structure of Oxide Glasses 2010. P. 119-140.
- Zhang W.J., Wang W.C., Zhang Q.Y., & Jiang Z.H. New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach. // J. Non-Cryst. Solids. 2017. V. 475. P. 108-115.

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМАНИКИТОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА, ИХ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ

#### Низамова А.В.

#### Казанский федеральный университет, г. Казань, aigulv96@mail.ru

Отложения доманикитов Волго-Уральского региона тянутся с севера на юг вдоль западного склона Урала от Печорского моря до Прикаспийской синеклизы через Татарстан. Отложения имеют циклический характер, который характеризуется чередованием карбонатных и карбонатно-кремнистых слоев, обогащенных органическим веществом сапропелевого типа слоев [Полудеткина и др., 2017]. Глубина залегания отложений составляет 1500-1800 м. Начиная с работы А.Д. Архангельского (1929), эти образования стали считать нефтематеринскими для нефтяных месторождений востока Восточно-Европейской платформы [Галимов, 2015].

На основании изучения различных групп фауны, морской бассейн осадконакопления в доманиковое время характеризовался нормальной соленостью, нормальным кислородным режимом и преобладающей глубиной около 100 м [Максимова, 1970]. Также в литературе говорится о влиянии эндогенных флюидов на формирование осадков, в которых велика доля сапропелевой компоненты [Цеховский и др., 2018].



Рис 1. Фотографии шлифа в скрещенных николях. Восточная часть Восточно-Европейской платформы. Волго-Уральская нефтегазовая провинция. Скважина 9916б. Глубина 1707.8 м

Целью работы является изучение минерального состава отложений, свойств породообразующих минералов и реконструкция палеотемпературного режима катагенетических изменений.

Объектом исследования являлся керновый материал, вскрывший отложения семилукского горизонта франского яруса верхнего девона. При анализе кернового материала использовались следующие методы: макроскопическое описание керна с оценкой неоднородности разреза, оптико-микроскопический анализ, рентгенографический анализ, синхронный термический анализ, термометрия газово-жидких включений, рамановская спектроскопия.

Доманикиты макроскопически обладают темно-серым и черным цветом. В изученных разрезах чередуются со светлыми известняками. Обладают скрытозернистой структурой и плотной текстурой. По данным оптико-микроскопических исследований структура доманикитов микро-тонкозернистая, текстура – однородная (рис. 1). Они сложены преимущественно отдельными зернами или агрегатами кальцита и халцедона, содержание которых микроскопически оценивается в 10-20 %. Органическое вещество распределено равномерно, хотя иногда участками сконцентрировано в сгустковые линзовидные обособления толщиной ~ 0.05 мм. В шлифах редко встречаются органические остатки, представленные раковинами радиолярий, остракод, тентакулит и водорослевым детритом. В шлифах иногда обнаруживаются весьма редко встречающиеся светло-коричневые в одном николе зерна вулканического стекла размером до 0.1 мм. Обломки вулканического стекла характеризуется изометричным и удлиненно-вытянутым обликом. Также редко обнаруживаются зерна пирита. Под микроскопом породы плотные, пористость не обнаруживается.

Результаты рентгенографического анализа, показанные в таблице 1, указывают на то, что главным минералом является кварц (халцедон), в меньшем количестве присутствуют полевые шпаты, слюды, карбонаты и пирит (рис. 2).

Таблица 1. Минеральный состав типичного образца доманикитов

Минералы	Кварц	КПШ	Слюда	Кальцит	Доломит	Пирит
Минеральный состав. %	72.70	6.39	6.06	10.40	4.27	0.23



Рис. 2. Дифрактограмма доманикита. Восточная часть Восточно-Европейской платформы. Волго-Уральская нефтегазовая провинция. Скважина 22098. Глубина 1506.3 м



Рис. 3. Кривые ДСК и ТГ синхронного термического анализа. Восточная часть Восточно-Европейской платформы. Волго-Уральская нефтегазовая провинция. Скважина 630с. Глубина 1648 м

Синхронный термический анализ выполнялся для определения количества органического вещества, присутствующего в изучаемых образцах, а также для выявления его типов. В графическом виде результаты анализа показаны на рисунке 3. Результаты синхронного термического анализа показывают, что содержание легкой фракции углеводородов составляет в среднем около 4.5 %, а тяжелой фракции углеводородов 11.55 %. Кероген в изученных образцах не был обнаружен.

Еще одним важным, на наш взгляд, установленным фактом служит аномальное термическое поведение кварца (халцедона). На кривой ДСК изученных образцов не обнаруживается эндотермический эффект кварца при 573 °С, который бы указывал на то, что кварц имеет обломочный генезис. Можно предположить, что источником вещества для осаждения минералов кремнезема изученных нефтематеринских пород служили флюиды глубинной природы.

Объектами исследования для определения температуры гомогенизации газово-жидких включений служили крупнозернистые вторичные кальциты (рис. 4). Ими являлись прожилки, секущие карбонатно-кремнистые



Рис. 4. Фотография газово-жидких включений (масштаб 1:50). Восточная часть Восточно-Европейской платформы. Волго-Уральская нефтегазовая провинция. Скважина 630с. Глубина 1652.4

или карбонатные породы. В результате была получена средняя температура гомогенизации газово-жидких включений во вторичных кальцитах, равная 117 °C, минимальная – 97 °C, максимальная – 137 °C.

В результате проделанной работы, можно сделать следующие выводы:

1. Для образования аномального по теплофизическим свойствам кварца источником вещества служили глубинные флюиды.

2. Установлено, что палеотемпература нефтяной залежи была выше 100 °С.

- Галимов Э.М., Камалеева. А.И. Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? // Геохимия. 2015. № 2. С. 103-122.
- Максимова С.В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 101 с.
- Полудеткина Е.Н., Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Козлова Е.В. Доказательство формирования органического вещества карбонатных и карбонатно-кремнистых отложений верхнего девона Южно-Татарского свода в условиях постоянной аноксии в фотическом слое // Геохимия. 2017. № 8. С. 730-740.
- Цеховский Ю.Г., Балуев А.С., Стукалова И.Е., Корнева Р.Г. Седиментогенез в мезозойских и кайнозойских рифтовых впадинах Центральной Азии. М.: ГЕОС. 2018. 168 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИКЛАДНОЙ ГЕММОЛОГИИ

#### Николаев А.Г.

#### Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, anatolij-nikolaev@yandex.com

Геммология – наука о драгоценных камнях, призванная на ранних этапах своего развития обеспечивать ювелирный промысел, выделилась в самостоятельную научную дисциплину в начале века из минералогии. Условно началом развития геммологии можно считать 1902 год, когда французский химик М.А. Вернейль впервые получил и начал поставлять на мировой рынок синтетические рубины, а чуть позже синтетические сапфиры и синтетическую шпинель. Появление большого количества синтетических камней повысило значение и стоимость натуральных, природных ювелирных камней. По литературным данным [Гадиятов, 2007], за последние двадцать лет стоимость ювелирных алмазов увеличилась почти в четыре раза, а цены на природные изумруды и рубины зачастую превосходят цены на алмазы. В связи с этим начали активно развиваться технологии и методы по производству синтетических аналогов природных камней и методы по облагораживанию различного ювелирного материала. В связи с этим начали возникать трудности при диагностике и идентификации синтетических и облагороженных драгоценных камней, т.к. стандартные геммологические тесты уже не подходят для этих целей.

В последние годы геммология как самостоятельная наука развивается особенно интенсивно, поскольку на помощь геммологам пришли новые, современные методы исследования: люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-фурье спектроскопия, абсорбционная оптическая спектроскопия, люминесцентная спектроскопия. Данные методы спектроскопического анализа являются эффективными для выявления всевозможных подделок и хорошо идентифицируют синтетические камни.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия). Данный метод очень хорошо может подходить для идентификации минерального вида, когда нет возможности его идентифицировать стандартными геммологическими тестами. КРспектрокопией можно идентифицировать различные включения в драгоценных камнях для изучения минеральных твердых включений, газово-жидкие включения для определения генезиса драгоценного камня и возможных следов облагораживания. Твердые включения могут говорить об условиях образования и быть типоморфным для определённого месторождения, а иногда по ним можно говорить об РТ параметрах условий минералообразования. Однозначная диагностика типоморфных включений позволяет дать ответ о стране происхождения камня.

Также по КР-спектроскопии включений можно диагностировать синтетические аналоги природных камней по включениям молибдата свинца, вольфрамата лития, пятиокиси ванадия и т.п. [Элуэлл, 1986].

Определение заполнителей в ювелирных камнях методом КР-спектроскопии. Минералы часто подвергаются заполнению с помощью различных органических соединений. Чаще всего используют синтетические смолы, масла, различные органические заполнители. Изумруды являются хорошим примером облагораживания по трещинам. Органические вещества, использующиеся для заполнения, значительно уменьшают видимость трещин в минерале. Получив спектр комбинационного рассеяния вещества, можно установить конкретный заполнитель: смола, масло, канадский бальзам или их смесь.

Различные заполнители часто присутствует также в ювелирно-поделочных камнях, таких как бирюза, нефрит и т. д. Их наличие может быть установлено аналогичным образом с использованием КР-спектроскопии.

Диагностика природных алмазов, облагороженных по методике «GE POL». Коричневые малоазотные бриллианты Па типа подвергаются НРНТ облагораживанию с целью убрать коричневую компоненту в окраске и получить бесцветные камни. По характеристике FWHM (ширина рамановского пика на его полувысоте) можно говорить, является ли алмаз природным, синтетическим или подвержен облагораживанию. Для природных камней данное значение составляет менее 2.5 см<sup>-1</sup>, для синтетического алмаза Ib 3.2 см<sup>-1</sup> и более [Gems, 2008].

**ИК-Фурье спектроскопия.** Природные и синтетические камни имеют одинаковые химические и физические свойства, но различаются по примесям, структурным и кристаллохимическим дефектам, в частности, наличию или отсутствию в их структуре ОН- группы. Это обуславливает определенные особенности в инфракрасных спектрах природных камней и их синтетических аналогов, которые используются специалистами для диагностики.

Синтетические раствор-расплавные изумруды характеризуются отсутствием кристаллизационной воды в структуре, в то время как в природных изумрудах содержание воды может достигать 2-4 %. Это различие легко читается по инфракрасным спектрам и служит однозначным критерием диагностики подобных камней. Этот же критерий используется для отличия синтетических раствор-расплавных и природных александритов. Изумруды, полученные методом гидротермального синтеза, содержат в своей структуре молекулы H<sub>2</sub>O только I типа, это можно использовать для диагностики таких камней. Хлор не входит в структуру природных изумрудов, а образует соединения солей в газово-жидких включениях, поэтому присутствие в инфракрасном спектре линий поглощения хлора служит признаком синтетических гидротермальных изумрудов.

Синтетические аналоги сапфиров и рубинов также имеют свои отличительные особенности в инфракрасных спектрах, это касается разнообразных полос ОН-групп. ИК-Фурье спектроскопия позволяет диагностировать большинство синтетических корундов.

ИК спектроскопия позволяет проводить экспрессную диагностику природного кварца и его синтетических аналогов. По наличию полосы поглощения воды (3000-3800 см<sup>-1</sup>) в спектрах кварца отличают природные камни от синтетических гидротермальных.

Метод ИК спектроскопии является базовым при определении природы происхождения алмазов (бриллиантов) по азотным структурным дефектам. В некоторых случаях вид инфракрасного спектра может прямо указать на природу бриллианта, и дальнейшей проверки приборными методами не требуется [Gems, 2005].

С помощью ИК-спектроскопии возможно определить любую имитацию драгоценного камня или установить его минеральный вид. Если же диагностика касается полупрозрачных минералов (бирюза), минеральных агрегатов (жадеит, нефрит), янтаря и др., то идентифицировать такие образцы зачастую затруднительно. В таких случаях можно использовать методы ИК-Фурье и КР-спектроскопии совместно.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии можно диагностировать янтарь и копал и различные их имитации, а также по особенностям ИК спектра можно отличить природный балтийский янтарь от янтаря из других месторождений.

С целью улучшения внешнего вида трещиноватых камней, их заполняют различными видами наполнителей. Из драгоценных камней наиболее часто заполняют изумруды, рубины и сапфиры. Диагностика их заполнения осуществляется преимущественно с помощью инфракрасной спектроскопии.

Трещины в природных корундах заполняют часто с помощью буры и свинцового стекла. Наличие последнего в ювелирном камне можно диагностировать по характерным полосам поглощения в инфракрасном спектре. Различные поделочные непрозрачные ювелирные материалы (жадеит, бирюза) также подвергаются пропитке, которая устанавливается по типичным полосам С-Н в инфракрасном спектре.

При выявлении следов облагораживания драгоценных камней, таких как термообработка, облучение, инфракрасная спектроскопия является одним из основных методов. Чтобы установить природу окраски цветных и бесцветных алмазов, необходимо определить физический тип алмаза, по данным ИК-спектроскопии. И, исходя из этого, выбирают методику исследования алмаза в зависимости от типов азотных центров в нем.

Абсорбционная оптическая и люминесцентная спектроскопия. Абсорбционная оптическая спектроскопия изучает природу окраски драгоценного камня. Цвет является главным критерием формирования его итоговой стоимости. Основными хромофорами в цветных камнях являются элементы группы железа [Платонов, 1984], а в алмазах за цвет отвечают азотные центры и различные центры окраски, связанные со структурными дефектами в виде пластических деформаций [Солодова, 2008; Gems, 2006].

В основном, методы оптической спектроскопии используются для диагностики природных алмазов и их синтетических аналогов, а также выявления в них следов облагораживания.

В настоящее время алмазы облучают в циклотронах и ядерных реакторах. Алмазы типа Ia, бесцветные до облучения, окрашиваются в различные оттенки голубого и зеленого цвета. Их спектр поглощения определяется полосой GR1, на длинах волн 470 нм с дополнительным поглощением в диапазоне 430-550 нм, которое придает окраске алмаза зеленоватый оттенок. В зависимости от концентрации дефектов A и B1 положение края поглощения меняется от 240 до 300 нм. Положение края поглощения также влияет на преобладание голубой или зеленой компоненты в конечном цвете облученного алмаза.

При процессе НРНТ-облагораживания с началом отжига пластических деформаций атомы-примеси, связанные с дислокациями, освобождаются, и в кристаллической структуре появляется огромное количество свободных дефектов – вакансий, собственных и примесных междоузельных атомов. К числу относительно устойчивых следует отнести H3, H4, H2, N3, A и B1. Выявление в спектрах поглощения одновременно дефектов H3 и H4 является одним из признаков HPHT-обработки, так как в природных алмазах, не подвергавшихся облагораживанию, эти два дефекта одновременно не встречаются [Gems, 2008].

Также возможна комбинированная обработка: после проведения отжига при высоком давлении алмазы подвергают облучению потоком электронов и затем - высокотемпературному отжигу без давления (HPHT +  $\beta$ HT). После отжига большинство алмазов, относящихся к типу Ia, приобретают желто-зеленый цвет, а другие типы – красный различной интенсивности. Красный цвет кристаллов обусловлен поглощением в системе 637 нм, связанной с появлением дефектов (N-V)<sup>-</sup>.  $\beta$ HT-обработка приводит к уменьшению интенсивности коричневой окраски алмазов. Кристаллы, имевшие исходный светло-коричневый цвет, становятся желто-зелеными, и коричневого оттенка в окраске при этом не наблюдается.

При проведении βHT-обработки могут происходить следующие изменения окраски алмазов: кристаллы, содержавшие В2-дефекты, окрашиваются в желто-зеленый цвет; кристаллы, содержавшие А-дефект и не содержавшие дефекты В2 и С, окрашиваются в красный цвет; уменьшается интенсивность коричневой окраски в алмазах Па за счет уменьшения концентрации дислокаций.

- Гадиятов В.Г., Гадиятова М.В., Гончарова И.И. Коммерческая геммология: учебное пособие. Воронеж: Издательство ВГУ, 2007. 397 с.
- Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
- Солодова Ю.П. Николаев М.В., Курбатов К.К. и др. Геммология алмаза. М.: Агат, 2008. 416 с.
- Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни. М.: Мир, 1986. 160 с.
- Gems & Gemology in Review. Synthetic Diamonds. California, USA: GIA, 2005. 295 p.
- Gems & Gemology in Review. Colored Diamonds. California, USA: GIA, 2006. 318 p.
- Gems & Gemology in Review. Treated Diamonds. California, USA: GIA, 2008. 302 p.

## МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНА ВОКРУГ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ ИЗ БЕРИЛЛ – ФЛОГОПИТ – ПОЛЕВОШПАТОВОЙ ЛИНЗЫ НА МЕДВЕДЕВСКОМ РЕДКОМЕТАЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

### Обоскалов Р.А.

### Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Медведевское редкометальное месторождение было открыто в 1960-х гг. Его площадь составляет около 5 км<sup>2</sup>. Оно находится в 30 км на северо-восток от г. Нижняя Салда (Средний Урал). Сейчас месторождение законсервировано и в настоящее время представляет собой серию задернованных магистральных канав и шурфы.

Медведевское редкометальное месторождение локализовано в теле Талицкого ультраосновного массива, представленного апоперидотитовыми массивными серпентинитами. Наблюдаемая мощность серпентинитов составляет около 1.5 км. Массив вытянут в субмеридиональном направлении и залегает в переслаивающейся метаморфической толще, сложенной амфиболовыми, кварц-серицитовыми, кварц-хлоритовыми, хлорит-эпидотовыми и реже альбитовыми сланцами. В восточной части метаморфический комплекс граничит со среднезернистыми биотитовыми гранитами Гаевского массива, являющегося северным продолжением Мурзинского массива. В северной части серпентиниты граничат с местами альбитизированными пегматоидными гранитами, залегающими субпараллельно границам массива. Серпентиниты флогопитизированы (рис. 1).

Во флогопитовых слюдитах залегает серия полевошпатовых линз, имеющих, как правило, северо-восточное простирание. Мощность линз варьирует в широких пределах, достигая нескольких десятков метров в северной части Талицкого массива. Линзы содержат помимо полевого шпата слюду и берилл темно-зеленого цвета. При этом содержание берилла может достигать 15 % от объема породы [Бидный, 2012].

Пегматиты на месторождении представлены слабодифференцированными микроклин-альбитовыми и альбитовыми жилами. Минералогические и структурные особенности пегматитовых тел объясняются различными условиями кристаллизации и удаленностью от материнского очага. Пегматиты внутренних зон Гаевского массива по составу и строению близки к нормальным. Пегматиты, локализованные в экзоконтакте, в том числе и в серпентинитах Талицкого массива, отличаются от пегматитов внутренних зон повышенным содержанием редкометальных и редкоземельных элементов (ниобия, тантала, бериллия, иттербия, лития и др.). Главными породообразующими минералами всех видов пегматитов являются: микроклин, олигоклаз, альбит, кварц, мусковит. Тела имеют средне- и грубозернистую структуру, иногда переходящую в блоковую. В резкоподчиненном значении наблюдаются участки с графической структурой. Эндоконтактные части жил сложены маломощной зоной альбит-олигоклаза, интенсивно серицитизированной, часто каолинизированной. Нередко альбит-олигоклазовая зона полностью замещена мусковит-кварц-альбитовым комплексом. По простиранию пегматитовые жилы прослеживаются до 600 метров, имея в основном субширотное простирание. Мощность жил варьируется от 0.5 до 12 метров, уменьшаясь на выклинивании до 0.1-0.3 м [Гальцин, 2000].

При проведении полевых работ 2016 г. была осмотрена берилл – флогопит – полевошпатовая линза, мощностью 0.4 м, из которой было отобрано несколько образцов (рис. 2). Линза находится в слюдите и сложена флогопитом, КПШ, альбитом. В линзе отмечены кристаллы берилла размером от 1 до 3 см.

Для изучения минерального состава линзы нами был выбран образец с постепенным переходом от полевошпатовой зоны к слюдитовой. Из него было сделано 3 полированных шлифа (рис. 3). При изучении шлифов берилл – флогопит – полевошпатовой линзы под электронным микроскопом нами были обнаружены кристаллы тантало-ниобатов. Их размер колеблется от 0.01×0.10 до 0.06×0.45 мм. Для определения зональности тантало-ниобатов было проведено элементное картирование на электронном микроскопе Jeol JSM-639LV с приставкой EDS Х-тах 80 (рис. 4). В ходе него была выявлена зона, обогащенная магнием, окружающая кристаллы. Ее химический состав: SiO<sub>2</sub> - 29.1 %, MgO - 20.8 %,  $Al_{2}O_{2} - 12.9\%$ , MnO - 1.1%, FeO - 0.5%, CaO - 0.4%, К<sub>2</sub>О-0.3 %. Недостаток в сумме скорее всего вызван невозможностью померить воду и легкие элементы. Оперяющие трещины вокруг этой зоны возможно говорят о том, что минерал зоны замещает плагиоклаз, а повышенное содержание магния вызвано изменением флогопита.



Рис. 1. Геологическая карта. Медведевское месторождение



Рис. 2. Зачистка пегматитовой жилы на Медведевском месторождении



Рис. 3. Образец MDV-1. Берилл-флогопит –полевошпатовый метасоматит



Рис. 4. Метасоматическая зона вокруг тантало – ниобата

Это первые данные по составу метасоматической зоны около зональных тантало-ниобатов с Медведевского редкометального месторождения. Исследования будут продолжены.

- 1. Бидный А.С. Минералогия, возраст и генезис проявлений берилла Уральской изумрудоносной полосы. Автореферат. 2012 год.
- Гальцин Ю.П. Поисковые работы на изумруд в пределах Нижнее-Салдинской и Шилово-Коневской площадей. Отчет Центральной партии за 1995-2000 гг.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ (МОНТМОРИЛЛОНИТОВ, ИЛЛИТОВ) МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

### Ощепкова А.В.<sup>1,2</sup>, Бычинский В.А.<sup>1,2</sup>, Чудненко К.В.<sup>1</sup>

### <sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, oshepkova-anasta@mail.ru <sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Смешанослойные алюмосиликаты широко распространены в земной коре. Они являются основными компонентами глинистых пород и почв, образующихся в процессах выветривания. Взаимосвязь между кристаллической структурой и условиями образования минералов позволяет использовать глинистые минералы как индикаторы палеоклимата [Кузьмин и др., 2000; Солотчина, 2009]. Часть слоистых силикатов изучаемых озерных осадков образовались в эндогенных условиях и несутся в озеро с обломочным материалом (мусковит, хлориты), часть – продукты выветривания и фиксируют в структуре особенности процесса их образования (иллиты, иллит-смектиты, каолинит).

Основной метод определения глинистых минералов – рентгенофазовый анализ (XRD). Однако дифракционные спектры таких образцов крайне невыразительны, имеют низкие интенсивности линий, высокий фон. Следует отметить, что данные XRD-анализа слабо согласуются с данными химического состава осадка, что связано в первую очередь со способом представления итоговой информации рентгенофазового анализа.

Определение качественного и количественного соотношения минералов в осадках возможно с помощью программного комплекса «Селектор», основанного на минимизации свободной энергии [Карпов, 1981; Чудненко, 2010]. Этот метод был применен к осадкам озера Байкал [Ощепкова, Кузьмин, Бычинский, 2013]. Термодинамическое моделирование позволяет использовать для расчета реальный, а не нормативный состав глинистых минералов в виде модели твердых растворов. Нами была использована модель идеального твердого раствора для определения соотношения между минеральными фазами иллита, иллит-смектита, хлорита [Ощепкова и др., 2015].

Сводные условные стехиометрические формулы глинистых минералов рассчитываются автоматически на основании мольных термодинамически равновесных миналов. Таким образом исключается предопределенность получаемых решений, а точность зависит от списка миналов, включенных в твердый раствор глинистых минералов и независимых параметров состояния системы (температура, давление, химический состав системы вода – донные отложения).

Ранее был смоделирован минеральный состав для интервалов, формирующихся в теплом и холодном климате [Ощепкова и др., 2015; Маркова и др., 2018]. Для проверки различий в формулах и термодинамических свойствах рассчитаны средние составы глин по теплым и холодным интервалам из осадков Академического хребта (скв. BDP-98) и Селенгино-Бугульдейской перемычки (st.24GC) (табл. 1). В модель включено 379 зависимых компонента, в том числе 223 твердые фазы, и использованы твердые растворы иллитов, монтмориллонитов, хлоритов, карбонатов и полевых шпатов, термодинамические свойства которых взяты из работы [Helgeson, 1985].

Установлено, что иллиты, образовавшиеся в теплую эпоху, отличаются более низким содержанием железа, кремния и более высокими содержаниями калия, кальция и магния в сравнении с иллитами холодных эпох (табл. 1). Это согласуется с высоким содержанием в осадке полевых шпатов и свидетельствует о более низкой интенсивности процессов химического выветривания в ледниковые периоды. Монтмориллониты, поступающие в донные отложения озера Байкал в теплый период, характеризуются более высоким содержанием калия, кальция, железа и алюминия.

Рассчитанные стандартные термодинамические потенциалы слоистых алюмосиликатов, формирующихся в холодные и теплые эпохи, различаются (табл. 1). Для теплых эпизодов характерны более низкие значения термодинамических потенциалов глинистых минералов, свидетельствующие об их более высокой стабильности, следовательно, они формировались в равновесных, а не метастабильных условиях химического выветривания горных пород. Мусковит, хлорит и кварц, присутствующие в породах бассейна сноса, меньше подвержены изменению в процессах выветривания, поэтому их химический состав и термодинамические свойства в рамках предложенных моделей приняты неизменными.
Скважина	Сводная формула	Δ <i>G</i> <sub><i>f</i>298.15</sub> (кДж/моль)	Δ <i>H</i> <sub><i>f298.15</i> (кДж/моль)</sub>	<i>S°</i> (Дж/моль К)					
	Иллиты теплых периодог	B	•						
BDP-98	$K_{0.69}Na_{0.011}Ca_{0.093}Fe_{0.418}Mg_{0.225}Al_{1.961}Si_{3.424}O_{10}(OH)_2$	-5382	-5756	293					
st.24GC	$K_{0.697}Na_{0.01}Ca_{0.088}Fe_{0.427}Mg_{0.211}Al_{1.967}Si_{3.425}O_{10}(OH)_2$	-5382	-5755	293					
Иллиты холодных периодов									
BDP-98	$K_{0.789}Na_{0.001}Ca_{0.009}Fe_{0.548}Mg_{0.021}Al_{2.058}Si_{3.43}O_{10}(OH)_2$	-5377	-5748	305					
st.24GC	$K_{0.7}Na_{0.01}Ca_{0.085}Fe_{0.431}Mg_{0.204}Al_{1.97}Si_{3.425}O_{10}(OH)_2$	-5381	-5754	297					
	Монтмориллониты теплых периодов								
BDP-98	$Ca_{0.165}Fe_{1.991}Mg_{0.002}Al_{0.336}Si_{3.671}O_{10}(OH)_{2}$	-4522	-4885	283					
st.24GC	$Ca_{0.165}Fe_{1.993}Mg_{0.001}Al_{0.335}Si_{3.671}O_{10}(OH)_{2}$	-4521	-4884	283					
	Монтморрилониты холодных периодов								
BDP-98	$Ca_{0.165}Fe_2Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-4518	-4881	282					
st.24GC	$Ca_{0.165}Fe_{1.993}Mg_{0.001}Al_{0.335}Si_{3.671}O_{10}(OH)_{2}$	-4520	-4883	282					

Таблица 1. Стехиометрические формулы и термодинамические свойства смешаннослойных алюмосиликатов осадков оз. Байкал (скв. BDP-98 и st.24GC)

Таким образом, предложена методика расчета минерального состава осадочных отложений по данным химического анализа, которая учитывает особенности стехиометрии и условия формирования глинистых минералов и позволяет расширить базу термодинамических данных.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 19-05-00172) и в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).

- Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск : Наука, 1981. 247 с.
- Кузьмин М.И., Солотчина Э.П., Василевский А.Н. и др. Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 10. С. 1347–1359.
- Маркова Ю.Н., Ощепкова А.В., Кузьмин М.И. и др. Влияние изменений климата позднего плейстоцена– голоцена на состав донных отложений Селенгино-Бугульдейской перемычки озера Байкал // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2018. Т.26. №3. С. 109-116.

- Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А. Реконструкция минерального состава глубоководных байкальских осадков на основе их химического состава // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2013. Т. 6. № 1. С. 122-132.
- Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Бычинский В.А. и др. Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 447-450.
- Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2009. 234 с.
- Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2010. 287 с.
- Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures // American Journal of Science. 1985. V. 285(9). P. 845–855.

# О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ СОГЛАСИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В АНАЛИЗЕ МАССИВОВ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ

#### Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.

# Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, pankrushina@igg.uran.ru

Современное оборудование для микроанализа материалов in situ (оптические рамановские спектрометры, ИК-Фурье микроскопы и т.д.) поставляют большие выборки цифровых данных, характеризующие анализируемый материал с высокой локальностью и чувствительностью. В минералогии большие массивы данных возникают при картировании свойств гетерогенных зёрен минералов на основе рамановской и ИК-спектроскопии, при анализе спектров, полученных при вариациях некоторого внешнего фактора х (температуры, давления, химического состава и др.). Фиксируемые при этом вариации спектров несут важную информацию о динамике кристаллической решетки, кинетике процессов, пространственной структурной и химической неоднородности минералов. Традиционно спектры и динамика их изменения под действием фактора х анализируется в рамках процедуры «peak fitting»; в работе [Панкрушина и др., 2019] как альтернатива этой традиционной процедуре рассмотрено применение статистических методов к обработке больших массивов спектроскопических данных; с целью их комбинирования при обработке данных используемые алгоритмы были классифицированы на «интегральные», преобразующие сложный спектр (его температурную зависимость - ТЗ) в простую функцию (метод автокорреляционной функции - АКФ, преобразование Фурье, метод моментов), и «дифференциальные», дающие численную оценку различия или сходства двух спектров (ТЗ спектров) метод ковариации, критерий Пирсона. В настоящей работе рассмотрены перспективы использования еще одного дифференциального алгоритма-квартильного критерия Барнетта-Эйсена [Кобзарь, 2006].

Алгоритм обработки спектроскопических данных основан на непараметрическом критерии проверки согласия двух эмпирических распределений. При этом расчете тип распределения случайной величины неизвестен. Если разница в эмпирических распределениях является следствием разницы в параметре положения и дисперсии, то квартильный критерий может быть более эффективным, чем другие известные критерии [Кобзарь, 2006]. Первый шаг алгоритма – «объединение» значений интенсивностей от «эталонного» спектра, зарегистрированного при самой низкой Т, объемом выборки т и поочередно всех последующих спектров, каждый из которых имеет объем выборки равный п значениям. При этом необходимым условием является кратность четырем значения объединенной выборки (m+n). Затем все значения объединенной выборки объемом (m+n) ранжируют в порядке увеличения значений. Далее определяется размер квартиля Q:

$$Q = \frac{m+n}{4}.$$

Вводя ряд обозначений:  $s_1 = a_1 + a_4$ ;  $d_0 = a_4 - a_1$ ;  $d_1 = a_3 - a_2$ , где  $a_{1-4}$  – количество элементов первой выборки в первом, втором, третьем и четвертом квартиле соответственно, а также

$$D(s) = \frac{mn}{4(m+n-1)};$$
$$D(d_0) = D(d_1) = \frac{mn}{2(m+n-1)}$$

Необходимые промежуточные расчеты:

$$\tilde{s} = \frac{s - \frac{m}{2}}{\sqrt{D(s)}}; \widetilde{d_0} = \frac{d_0}{\sqrt{D(d_0)}}; \widetilde{d_1} = \frac{d_1}{\sqrt{D(d_1)}}$$

В качестве критерия согласия предлагается параметр  $D = (\overline{s})^2 + (\overline{d}_0)^2 + (\overline{d}_1)^2$ . Как и в других дифференциальных алгоритмах [Press, 1993], основная концепция данного алгоритма заключается в сравнении некоторого «эталонного» спектра со всеми спектрами массива с тем отличием, что сравниваются законы распределения интенсивностей. Расчет этого критерия существенно более простой, чем таковые для интегральных алгоритмов [Панкрушина и др., 2019].

Апробация алгоритма обработки данных выполнена на массиве модельных спектров, содержащих линию гауссовой формы различной ширины и положения центра (рис. г-д) и на массиве температурнозависимых спектров рамановского рассеяния (PP) минерала титанита. Второй пример рассматривается с целью идентификации на спектрах *in situ* «критических» участков, обусловленных термоиндуциро-



Рис. 2D-карты температурной динамики изменения спектров PP минерала титанита в диапазонах 100 – 400 (а) и 400 – 800 см<sup>-1</sup> (б); массив его температурно-зависимых спектров PP (в); вариации критериев D (1) и а<sub>1</sub> (2) для модельных спектров, содержащих линию гауссовой формы различной ширины (г) и положения центра (д); рассчитанные значения критериев а<sub>1</sub> (1) и D (2) (б); коэффициентов асимметрии (1) и эксцесса (2), согласно [Панкрушина и др., 2019] (в). Пунктир - область температурно-индуцированного фазового перехода

ванными процессами - фазовыми переходами, рекристаллизацией, залечиванием дефектов и др. Спектры PP получены для кристалла титанита из Сарановского месторождения вермикулита (корунда) (Урал) -CaSiTiO<sub>5</sub>, пространственная группа P2<sub>1</sub>/a (Z=4); полное колебательное представление - Г=24A<sub>g</sub>+24B<sub>g</sub>+23A<sub>u</sub>+22B<sub>u</sub>, где A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub> – раман-активные, A<sub>u</sub>, B<sub>u</sub> – ИК-активные моды [Zhang et al., 2013]. Содержание основных примесей Al и Fe в титаните - 0.11±0.02 и 0.24±0.04 мас.%, соответственно; содержание других - ниже предела обнаружения микроанализатора. Спектры PP в интервале T=80-880 K получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne-лазером 633 нм и термоячейкой Linkam TSM 600; регистрация спектров проводилась при нагревании образца с шагом 20 K; при лазерном возбуждении

183

633 нм в спектрах РР присутствовал люминесцентный фон, который вычитался перед статистической обработкой спектров. Установлено, что в интервале 80-350 К наблюдается сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение колебательных мод без явного изменения вида спектров; в интервале 350-500 К наряду со сдвигом и уширением мод фиксируется значимое изменение вида спектра, состоящие в уменьшении интенсивности одних и росте интенсивности других линий (изменения их числа); при T>500 К - дальнейшее уширение и сдвиг линий без изменения вида спектра (рис. а-в). Известно [Zhang et al., 2013], что кристаллический низкопримесный титанит испытывает в области 500 К фазовый  $P2/c \rightarrow C2/c$  переход, обусловленный преимущественно изменением положения ионов Ті в октаэдрах, а также последующие структурные перестройки в области 850 К. Радиационное повреждение минерала приводит к изменению его температурного поведения в области фазового перехода [Zhang. et al, 2013]. В исследованном титаните, по-видимому, вследствие наличия примесей и радиационных дефектов (аморфной фракции) «форма» фазового перехода существенно усложнена: он характеризуется многостадийностью, более протяженным температурным интервалом, начиная с Т~400 К, возможно из-за термоиндуцированного образования (преобразования) самостоятельных фаз. Анализ температурной динамики спектров PP в титаните выполнен с использованием предложенного статистического критерия «согласия». Установлено, что около 400 К для диапазона спектра 100-400 см<sup>-1</sup> (характеризующего колебания решетки титанита) наблюдается излом графика зависимости критерия D от T (рис. e-2), что может свидетельствовать о смене типа распределения при переходе температуры фазового перехода. До температур 400 К наблюдается монотонное изменение

значений D, при пересечении порогового значения ~400 К очевидны изменения в законах распределениях случайных величин интенсивностей спектров титанита в массиве (немонотонные) (рис. е-2). Оценки значений критической температуры при использовании статистического критерия «согласия» близки с таковыми, полученными ранее с использованием других алгоритмов, в частности, при расчете асимметрии и эксцесса (рис. в) [Панкрушина и др., 2019]. При оценке критической температуры предложено использовать и параметр а<sub>1</sub>, промежуточный при расчете параметра D; температурная динамика а<sub>1</sub> дает более яркий перегиб функции а<sub>1</sub> от T и помогает более точно оценить критические значения температур (рис. е-1).

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

- Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: Физматлит, 2006. 816 с.
- Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Статистические подходы обработки массивов данных в рамановской термоспектроскопии минералов (на примере титанита) // Металлогения древних и современных океанов–2019: тез. докл. Всероссийской конф. Миасс, 2019. С. 293-298.
- Press J.W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., Numerical Recipes in C, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993.
- Zhang M., Salje E.K.H., Redfern S.T., Bismayer U., Groat L. Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO5): a Raman spectroscopic study // J. Phys. Condens. Matter., 2013, V. 25(11), P. 115402.

## МЕТЕОРИТ ОЗЁРКИ: ОТ ПАДЕНИЯ ДО РЕГИСТРАЦИИ

# Пастухович А.Ю.<sup>1</sup>, Яковлев Г.А.<sup>1</sup>, Петрова Е.В.<sup>1</sup>, Грицевич М.И.<sup>1,2,3</sup>, Луутинен Э.<sup>3</sup>, Шарыгин В.В.<sup>1,4</sup>, Замятин Д.А.<sup>1,5</sup>, Ларионов М.Ю.<sup>1</sup>, Кругликов Н.А.<sup>1,6,7</sup>, Гроховский В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, a.iu.pastukhovich@urfu.ru

<sup>2</sup>Университет Хельсинки, Факультет Физики, г. Хельсинки, Финляндия

<sup>3</sup>Финская болидная сеть, г. Хельсинки, Финляндия

<sup>4</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, г. Новосибирск

<sup>5</sup>Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>6</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

7Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

21 июня 2018 в 01:16:20 UT в Липецкой области наблюдалось падение яркого болида. Событие было зарегистрировано несколькими стационарными и мобильными камерами не только в Липецкой, но и в Орловской, Курской и Московской областях России, а также в Харьковской и Черкасской областях Украины. Кроме того, дымный след в атмосфере был зафиксирован спутником Европейской организации спутниковой метеорологии (EUMETSAT), 23.06.2018 на сайте NASA [CNEOS, 2018] появились данные о мощности взрыва болида – 2.8 кт в тротиловом эквиваленте, угол траектории падения 79°, скорость при входе в атмосферу 14 км/с, максимум свечения зафиксирован на высоте 27 км.

Цель данной работы – описать результаты расчета траектории падения болида, методику поиска в полевых условиях, и привести первые данные о составе найденных образцов.

Пока поисковая группа в составе трех человек выдвинулась в зону падения метеорита из Екатеринбурга, сотрудники лаборатории Extra Terra Consortium проводили сбор и обработку доступных видео- и фотоданных и географическую привязку по местности, а коллеги из Университета Хельсинки занимались параметризацией события на основе данных УрФУ и финской болидной сети.

Поисковая группа прибыла в районный центр Становое Липецкой области 23.06.2018, т.е. уже через два дня после события. Первоначально был проведен опрос местного населения, позволивший подтвердить район поиска, который представлял собой огромные сельскохозяйственные угодья. Поиск проводился с автомобиля по проселочным и технологическим дорогам между полями. 25.06.2018 поисковая группа получила расчетные данные из Университета Хельсинки, и при пешем прочесывании лесополосы между населенными пунктами Озёрки–Злобино был найден первый фрагмент метеорита весом 60 г (рис. 2). Далее при расширении зоны поиска вокруг первой находки были обнаружены еще три фрагмента на поле, засеянном соей. Позже к работам подключились группы ГЕОХИ РАН и ИНАСАН, а также многочисленные неорганизованные поисковики.

Результаты расчетов и фактическое распределение найденных фрагментов приведены на рис. 1. Зона рассеяния фрагментов по результатам поисковых работ полностью совпадает с расчетными данными, что означает высокую точность использованной модели [Gritsevich, 2009; Lyytinen and Gritsevich, 2012; Lyytinen and Gritsevich, 2016]. Ранее подобная задача была выполнена для болида, пролетевшего над Кольским полуостровом 19.04.2014, два фрагмента которого были позднее найдены поисковиками метеоритной экспедиции УрФУ [Gritsevich et al., 2014 a,b; Trigo-Rodríguez et al., 2014; Kohout et al, 2018].

Найденные фрагменты метеорита были доставлены в лабораторию 29.06.2018. Результаты минералого-петрографических исследований показали, что метеорит классифицируется как обыкновенный хондрит L6 S4-5 W0. Метеорит Ozerki (Озёрки) зарегистрирован в Meteoritical Bulletin Database 20.07.2018 [MetBul, 2018].

Большинство образцов представлено исходным хондритом с редким присутствием импактных прожилков, но некоторые образцы содержат более значимое количество импактного расплава. Значение магнитной восприимчивости исследованного фрагмента метеорита ( $\log \chi$ ) составляет 4.8.

Первичный хондритовый парагенезис метеорита Озерки представлен оливином Fa25.60 $\pm$ 0.29 (N=51), низкокальциевым пироксеном Fs21.38 $\pm$ 0.24Wol.61 $\pm$ 0.26 (N=44), плагиоклазом Ab83.5An10.5Or6.0 (N=35), Cr-содержащим клинопироксеном En45.8Fs9.0Wo45.2 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.8-1.0 мас.%, N=6), хромитом Crt82.8Spl12.1 (N=17), хлорапатитом, мерриллитом, FeNi-металлами, троилитом и пентландитом [MetBul, 2018; Шарыгин, 2018].



Рис. 1. Расчетная зона падения и фактические находки. Символы: – расчетный эллипс рассеяния, Фасо фактические находки с указанием массы в г.

Большинство хондр (от 200 µm до 1 мм) достаточно плохо выявляются в матрице, хорошо видны лишь наиболее крупные хондры (до 4 мм). Наиболее типичны хондры с порфиритовой и колосниковой структурой. Зерна FeNi-металла (до 1 мм) представлены как индивидуальными фазами (камасит, тэнит или «плессит»), так и их сростками (камасит + тэнит, камасит + «плессит» + тетратэнит, камасит + тетратэнит + пентландит). Обычно они ассоциируют с зернами губчатого троилита (100-500 µm). Иногда пентландит наблюдается в троилите, в особенности на контакте с FeNi-металлом.

Кора плавления (результат плавления в атмосфере Земли) присутствует на всех фрагментах метеорита и её мощность не превышает 600 µm. Она содержит большое количество газовых пузырьков и зональна по строению (рис. 3). Внешняя зона представлена криптокристаллическим агрегатом скелетных кристаллов зональных оливина и магнетита (до 5 µm) и стеклом (44-47 мас.% SiO<sub>2</sub>). Внутренняя зона (в непосредственном контакте с неизмененным хондритом) содержит более крупные кристаллы зонального новообразованного оливина, стекло и второстепенный магнетит. В обеих зонах могут присутствовать округлые реликты исходного хромита, а также новообразованные высоконикелевые металл-сульфидные глобулы (до 10-20 µm), иногда содержащие субмикронные зерна РGЕ-металла [Шарыгин, 2018].



Рис. 2. Полевое фото первого найденного фрагмента метеорита Озёрки

#### Выводы.

1. Оперативно найдена зона рассеяния фрагментов на земной поверхности, тем самым подтверждена высокая точность расчетной модели падения болида.

2. Поисковым отрядом метеоритной экспедиции УрФУ собрано 860.3 г метеорита Озерки, всего в зоне падения собрано свыше 9.5 кг вещества.

3. Проведен необходимый комплекс исследований для классификации метеорита Озёрки, установлен его тип – обыкновенный хондрит L6 S4-5 W0.

Работа выполнена при поддержке Акта 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006 в рамках проекта PROTOPLAN-ETS и государственного задания (тема «Давление», № АААА-А18-118020190104-3).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шарыгин В.В. Высоконикелевые металл-сульфидные глобулы в коре оплавления L6 хондрита Озерки, Липецкая область: предварительные данные // XVIII всероссийская конференция по термобарогеохимии, Москва, 2018, с. 148-150.
- Gritsevich M., Lyytinen E., Kohout T., Moilanen J., Midtskogen S., Kruglikov N., Ischenko A., Yakovlev G., Grokhovsky V., Haloda J., Halodova P., Lupovka V., Dmitriev V., Peltoniemi J., Aikkila A., Taavitsainen A., Lauanne J., Pekkola M., Kokko P., Lahtinen P.: Analysis of the bright fireball over Kola peninsula on April 19, 2014 followed by successful meteorite recovery campaign // Meteoritics and Planetary Science, 49, MetSoc 2014, special issue, A143, a.
- Gritsevich M., Lyytinen E., Moilanen J., Kohout T., Dmitriev V., Lupovka V., Midtskogen V., Kruglikov N., Ischenko A., Yakovlev G., Grokhovsky V., Haloda J., Halodova P., Peltoniemi J., Aikkila A., Taavitsainen A., Lauanne J., Pekkola M., Kokko P., Lahtinen P., Larionov M. First meteorite recovery based on observations by the Finnish Fireball Network // In Proceedings of the International Meteor Conference, Giron, France, 18-21 September 2014 Eds.: Rault, J.-L., Roggemans, P. International Meteor Organization, ISBN 978-2-87355-028-8, pp. 162-169, b.
- Gritsevich M.I. Determination of Parameters of Meteor Bodies Based on Flight Observational Data // Advances in Space Research, 44(3), 323-334. http:// dx.doi.org/10.1016/j.asr.2009.03.030



Рис. 3. Строение коры оплавления в L6 хондрите Озерки, BSE фотографии.

Символы: Crt – хромит; Sulf – сульфидные глобулы; Кmc – камасит; Tn – тэнит; vs – газовые пузырьки

- Kohout T., Gritsevich M., Lyytinen E., Moilanen J., Trigo-Rodriguez M., Kruglikov N., Ishchenko A., Yakovlev G., Grokhovsky V., Haloda J., Halodova P., M. M. M. Meier, Laubenstein M., Dmitriev V., Lupovka V. ANNAMA H5 METEORITE FALL: ORBIT, TRAJECTORY, RECOVERY, PETROLOGY, NOBLE GASES AND COSMOGENIC RADIONUCLIDES. // METEORITICS & PLANETARY SCIENCE 78th Annual Meeting of The Meteoritical Society, Berkeley, California, USA, v. 50, p. 5209.
- Lyytinen E., Gritsevich M. A flexible fireball entry track calculation program // Proceedings of the International Meteor Conference 2012, ISBN 978-2-87355-024-4, vol. 2, pp. 155-167.
- Lyytinen E., Gritsevich M. Calibration of occasionally taken images using principles of perspective // Proceedings of the International Meteor Conference, Egmond, the Netherlands, 2-5 June 2016, Eds.: Roggemans, A.; Roggemans, P., ISBN 978-2-87355-030-1, pp. 159-163.
- Trigo-Rodríguez J.M., Lyytinen E., Gritsevich M., Moreno-Ibáñez M., Bottke W.F., Williams I., Lupovka V., Dmitriev V., Kohout T., Grokhovsky V. Orbit and dynamic origin of the recently recovered Annama's H5 chondrite // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 449 (2): 2119-2127. http://dx.doi.org/10.1093/ mnras/stv378
- 9. https://cneos.jpl.nasa.gov/fireballs/
- https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?sea=O zerki&sfor=names&ants=&nwas=&falls=&valids= &stype=contains&lrec=50&map=ge&browse=&c ountry=All&srt=name&categ=All&mblist=All&r ect=&phot=&strewn=&snew=0&pnt=Normal%20 table&code=67709

# МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФАТОВ ИЗ ДОЛИНЫ РЕКИ ОСУХИ И РАЙОНА ПЕЩЕРЫ ВАРЗАГ-ХЬЕХ (ГАЛАНЧОЖСКИЙ РАЙОН, ЧЕЧЕНСКАЯ РЕСПУБЛИКА)

#### Потапов С.С.<sup>1</sup>, Червяцова О.Я.<sup>2</sup>, Паршина Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, s\_almazov@74.ru <sup>2</sup>ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы

В апреле-мае 2017 г. одному из авторов удалось участвовать в комплексной экспедиции по исследованию карстовых районов Чеченской республики, организованной спелеологической комиссией Русского географического общества в Республике Крым (председатель Г.В. Самохин) и ГБУ «Аргунский государственный историко-архитектурный музей-заповедник» (директор С.-Э.М. Джабраилов). В экспедиции приняли участие преподаватели и студенты Крымского Федерального университета (г. Симферополь), сотрудники Аргунского заповедника (г. Грозный) и Института минералогии УрО РАН (г. Миасс). Главной задачей экспедиции был поиск новых пещер и детальное минералогическое исследование пещеры Шеки-Хьех в долине реки Шаро-Аргун Шатойского района. В результате натурных наблюдений, а также гидрологических, геоморфологических, минералогических и геохимических исследований пещера Шеки-Хьех отнесена к объекту современного классического проявления сернокислотного спелеогенеза с активным и бурным минералообразованием и подчёркнуто, что комплексное изучение подобного объекта, формирующегося в экстремальных условиях низкой кислотности, имеет фундаментальное научное значение [Потапов и др., 2017а; 2017б; 2017в; Потапов, Червяцова, 2018; Sadykov et al., 2019].

Кроме того, в Галанчожском районе Чеченской Республики совместно с чеченскими специалистами в рамках проекта «Неизвестная Чечня» было проведено обследование Вилахского пещерного города и Нашхойских башенных комплексов. Галанчожский район, в целом, и Нашха, в частности, являются местом зарождения вайнахского этноса – предтечи чеченского народа.

Отобранные во время экспедиции минеральные пробы изучены методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0, СиК<sub>а</sub>-излучение в Институте минералогии УрО РАН (оператор Е.Д. Зенович) и сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-ACT (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа (оператор И.И. Мусабиров).

Помимо изучения минералогии пещер, мы наблюдали проявления современного минералообразования и на земной поверхности. Так, 30 апреля 2017 г., возвращаясь из временного лагеря, расположенного в месте впадения р. Осухи в р. Гехи, в базовый лагерь на озере Галанчож, на левом берегу р. Осухи под карнизом крупного известнякового останца (рис. 1а) были обнаружены белые плотные почковатые минеральные образования (рис. 16). Проба К-01-2017 белых минеральных образований отобрана в точке с координатами: 42°88'31" с.ш. 45°30'45" в.д. на абсолютной отметке 1312 м над уровнем моря (н.у.м.). Вещество этой пробы даёт картину дифракции семиводного сульфата магния – эпсомита MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O (рис. 2a). Мы имеем опыт изучения минералов-кристаллогидратов в пещерах, в том числе, и эпсомита. В одних случаях эпсомит стабилен и не дегидратируется, в других же обезвоживается до гексагидрита. Так, в относительно «сухих» условиях в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония, Тянь-Шань) эпсомит устойчив [Потапов и др., 2014], тогда как эпсомит, отобранный в Игнатиевской пещере (Южный Урал) не «доживает» до лабораторных исследований и превращается в гексагидрит [Червяцова и др., 2018]. Это, видимо, зависит, от строения минеральных агрегатов. А именно, плотные ватоподобные (пещера-рудник Кон-и-Гут) и почковатые (Чечня) агрегаты эпсомита сохраняются, тогда как пухоподобные образования, состоящие из тонких нитей или игольчатых кристаллов (пещера Игнатиевская), легко дегидратируются.

Серия образцов К-02-1/2017 (белые почки), К-02-2/2017 (жёлтые высаливания), К-02-3/2017 (оранжевые высаливания) современных минеральных поверхностных образований отобрана 1 мая 2017 г. в другой точке на подходе к пещере Варзаг-Хьех (рис. 3). Здесь под карнизом скалы жёлтого выветрелого известняка на площади более 1 м<sup>2</sup> (рис. 4а) развито сульфатное минералообразование (рис. 4б). Белые почковатые минеральные агрегаты сложены эпсомитом (см. рис. 2б), а жёлтые и оранжевые – гидратированным сульфатом железа копиапитом Fe<sup>2+</sup>Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>×20H<sub>2</sub>O (см. рис. 2в). По описаниям, копиапит имеет серно-жёлтый, переходящий в оранжевый цвет. Некоторые разности минерала



Рис. 1. Крупный известняковый останец на левом берегу р. Осухи (а) и белые плотные почковатые минеральные образования на нём (б). Фото Виктории Кравченко



Рис. 2. Рентгенограммы изученных минеральных образований

имеют зеленовато-жёлтый с переходом в оливковозелёный цвет. Копиапит близ пещеры Варзаг-Хьех подобен копиапиту из жилы № 125 на горе Каравай в Вишнёвых горах на Южном Урале (рис. 4в).

Морфологию сульфатных минералов из района пещеры Варзаг-Хьех демонстрируют электронные микрофотографии (рис. 5). Эпсомит образует агрегаты плотно прилегающих друг к другу морфологически плохо оформленных дефектных кристаллов с порами и кавернами на гранях (см. рис. 5а-в). Подобный вид явно отражает нестабильное существание этого минерала, его растворение в собственной кристаллизационной или конденсационной воде с последующей регенерацией и кристаллизацией. Но здесь в естественных условиях поверхностной среды минералобразования эпсомит сохраняет себя как минеральный вид. Для сравнения на рис. 6 приводим кристаллы эпсомита из Игнатиевской



Рис. 3. Огромный, высотой 48 м, вход в пещеру Варзаг-Хьех (а) и вид из пещеры с панорамой гор и межгорной долины на ближнем плане, в которой была обнаружена сульфатная минерализация (б). Фото Виктории Кравченко



Рис. 4. Под карнизом скалы жёлтого выветрелого известняка (а) развито сульфатное минералообразование, представленное эпсомитом и копиапитом (б). Фото Сергея Потапова. Для сравнения – образец копиапита из жилы № 125, гора Каравай, Вишнёвые горы, Южный Урал (в). Фото: Ó aleksis: http://webmineral.ru/minerals/item.php?id=211913

пещеры на Южном Урале, псевдоморфно замещённые гексагидритом в процессе частичной дегидратации при хранении образца в лабораторных условиях [Червяцова и др., 2018]. При сохранении «эпсомитовой» морфологии кристаллов, они дают рентгеновскую картину гексагидрита. Копиапит образует агрегаты удлиненных нитевидных, призматических и пластинчатых кристаллов (см. рис. 5г-е). Находясь в тесной парагенетической ассоциации, и существуя в тех же самых условиях нахождения, копиапит более стабилен, нежели эпсомит. Формирование сульфатных минералов на земной поверхности в карстовых массивах в Галанчожском районе Чеченской Республики обусловлено дренажом метеорных вод через магнезиальные (доломитизированные) известняки в точке № 1 (на р. Осухи) и через магнезиально-железистые известняки в точке № 2 близ пещеры Варзаг-Хьех с последующим образованием на испарительном барьере, соответственно, эпсомита и эпсомита в ассоциации с копиапитом. Означенные сульфаты образуются в настоящее время и являются типичными гипергенными минеральными образованиями.



Рис. 5. Электронные микрофотографии сульфатных минералов района пещеры Варзаг-Хьех: эпсомита пробы К-02-1 (а-в) и копиапита проб К-02-2 (г) и К-02-3 (д, е)



Рис. 6. Электронные микрофотографии длинно-призматических и нитевидных кристаллов эпсомита из Игнатиевской пещеры на Южном Урале, псевдоморфно замещённых гексагидритом

Авторы благодарны Е.Д. Зенович за съёмку рентгенограмм; И.И. Мусабирову за работу на сканирующем электронном микроскопе; Г.В. Самохину и С.-Э. М. Джабраилову за организацию экспедиции; В. Кравченко за ассистирование при отборе образцов и фотосьёмку.

- Потапов С.С., Паршина Н.В., Базарова Е.П. Кристаллогидраты сульфатов железа и магния роценит, старкиит и эпсомит в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония) // Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования».
  17-19 октября 2014 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2014. С. 73-76.
- Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Ракин В.И., Леонова Л.В., Самохин Г.В., Далдаев М.А., Джабраилов С.-Э.М. К минералогии пещеры Шеки-Хьех (Шатойский район, Чеченская Республика) // Минералогия техногенеза-2017. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017а. С. 17-32.
- Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Ракин В.И., Леонова Л.В., Самохин Г.В., Далдаев М.А., Джабраилов С.-Э.М. Результаты изучения минералогии пещеры Шеки-Хьех (Шатойский район, Чеченская Республика) // Уральский геологический журнал. 2017б. № 4 (118). С. 43-57.

- Потапов С.С., Червяцова О.Я., Садыков С.А., Паршина Н.В., Ракин В.И., Леонова Л.В. Признаки сернокислотного спелеогенеза в пещере Шеки-Хьех (Чеченская Республика) // XXIII Всероссийская научная молодёжная конференция «Уральская минералогическая школа-2017». 2-4 ноября 2017 г. Екатеринбург: Альфа-Принт, 2017в. С. 146-156.
- Потапов С.С., Червяцова О.Я. Сноттиты пещеры Шеки-Хьех как пример минерально-бактериального симбиоза // Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2018)». Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 144-145.
- Червяцова О.Я., Потапов С.С., Паршина Н.В., Муслухов Ш.И. Субаэральное сульфатное минералообразование в Игнатиевской пещере (Южный Урал) // Спелеология и спелестология. 2018. С. 95-101.
- Sadykov S.A., Potapov S.S., Chervyatsova O.Ya., Dbar R.S. The Composition of Sulphur Isotopes in Minerals from the Sheki-Hiech cave, The Caucasus, Chechen Republic, Russia // «Minerals: structure, properties, methods of investigation - 9th Geoscience Conference for Young Scientists, Ekaterinburg, Russia, February 5-8, 2018». «Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences». 2019. P. 201–207.

# ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СТРОНЦИЯ <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫНДЫГ И ОТЛАГАЮЩИХСЯ ИЗ НИХ КАРБОНАТНЫХ СОЛЕЙ

Потапов С.С.<sup>1</sup>, Киселёва Д.В.<sup>2</sup>, Червяковская М.В.<sup>2</sup>, Червяцова О.Я.<sup>3</sup>, Дбар Р.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, s\_almazov@74.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, <sup>3</sup>ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru <sup>4</sup>Институт экологии АНА, г. Сухум, Республика Абхазия

Природный источник минеральных высокотермальных вод, разгружающихся через глубокие скважины, находится в селе Кындыг Очамчырского (Очамчирского) района недалеко от столицы Абхазии г. Сухум (рис. 1). Температура воды в месте, где она вырывается из недр земли, составляет 110 °С. Из скважин по металлическим и пластиковым трубам и желобам вода стекает в бассейны, охлаждаясь до 40-45 °С и используется для принятия леченых ванн и для отопления теплиц. Об этом объекте мы уже писали [Потапов и др., 2018а, б; Potapov et al., 2019]. Из минерализованных слабощелочных хлориднокальциево-натриевых вод месторождения Кындыг в трубах и на поверхности земли, куда изливается вода, образуются мощные отложения минеральных солей карбонатного состава.

В составе солевых отложений установлены минералы класса карбонатов: арагонит и кальцит (рис. 2). В некоторых образцах встречается механическая примесь кварца [Потапов и др., 2018а, б; Potapov et al., 2019].

В развитии исследований проведено определение содержания стронция и изотопных соотношений



Рис. 1. Место расположения месторождения термальных вод Кындыг на карте Абхазии



Рис. 2. Нативные образцы минеральных солей на объекте Кындыг-1 (а), Кындыг-2 (б), Кындыг-3 (в) на момент отбора на месторождении

<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в термальных водах и в отлагающихся из них минеральных солях.

Пробоподготовка и анализ микроэлементного и изотопного состава стронция проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург). На всех стадиях анализа использовалась ультрачистая деионизованная вода MilliQ (18.2 МОм•см<sup>-1</sup>). Все используемые кислоты дополнительно очищались методом дистилляции при температуре, не доходящей до точки кипения (sub-boiling distillation).

Перед анализом образцы солей были истёрты вручную в яшмовой ступке. Образцы солей массой порядка 100 мг растворяли в 14М HNO<sub>3</sub> в тефлоновых бюксах. К полученным после разложения растворам добавляли 15 мл 0.5 % HNO<sub>3</sub>, количественно переносили в полипропиленовые контейнеры и добавляли 10 мкг/л индия (элемента внутреннего стандарта), а затем доводили до метки ультрачистой водой. Контрольные (холостые) пробы приготовлены описанным выше способом, но без добавления материала пробы. К образцам воды добавляли индий.

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Все измерения проводились в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых (мультиэлементные стандартные растворы PerkinElmer Instruments).

Для изотопного анализа стронций из растворенных проб и воды был хроматографически выделен с использованием смолы Triskem Sr-Spec (Sr) согласно [Muynck et al., 2009; Стрелецкая и др., 2016]. Измерения изотопного состава стронция проводили на мультиколлекторном магнито-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer). Для стронция использовали метод брекетинга (SSB) по схеме «стандарт-образец-образец-стандарт» с использованием NIST SRM 987. Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0.710266±8 (1SD, N=23).



Рис. 3. Диаграмма <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr – Sr для исследованных образцов термальных вод и отлагающихся из них карбонатов

Содержания стронция в воде составляют от 3.8 до 6.2 мг/л. Изотопные отношения стронция <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в термальных водах варьируют в диапазоне 0.7065-0.7072. Содержания стронция в карбонатах довольно высокие и варьируют от 2600 до 6400 г/т, за исключением нескольких образцов. Изотопные отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в них изменяются в диапазоне 0.70283 - 0.70737. Из рис. 3 видно, что отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в термальных водах Кындыга значительно отличаются от современной морской воды и воды Чёрного моря. Они располагаются довольно близко к изотопным отношениям стронция в осадках побережья Черного моря (0.7075-0.7076), глобальному значению для меловых карбонатов (0.7071-0.7097) и современных карстогенных карбонатов Новоафонской пещеры (0.7074-0.7069).

Следовательно, состав термальных вод месторождения Кындыг определяется скорее изотопными характеристиками водовмещающих пород – известняков нижнемелового возраста, чем влиянием морской воды. Одна из точек для объекта Кындыг-2 оказалась в области значений, характерных для пород мантийного происхождения, что может свидетельствовать в пользу водообмена с подстилающими вулканическими породами среднеюрского возраста.

Также следует отметить различия (превышающие погрешность определения) в изотопном составе термальной воды из различных мест отбора проб (на различном удалении от источника) с различными температурами (см. рис. 3). При этом изотопный состав стронция в образцах с одного объекта, отобранных в разное время года, значимо различается (рис. 3): образцы, отобранные в августе, характеризуются более низкими значениями <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.7035– 0.7051). Вероятно, это может быть связано с тем, что весной в формировании водного баланса принимают участие метеорные воды, которые могут иметь соотношение изотопов стронция, близкое к породам, через которые они просачиваются, тогда как в межень основным источником может оставаться гидротермальный поток с низкими <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr отношениями.

Изотопный состав отлагающихся солей отличается от термальных вод: для карбонатов характерны более низкие значения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Вероятно, имеет место температурное фракционирование.

Авторы благодарны сотруднику комплекса Новоафонской пещеры В.В. Мархолия за организацию поездок на месторождение Кындыг.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 19-55-40005 Абх\_а «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии». Изучение изотопного состава стронция выполнено в ЦКП «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

- Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Зайцева М.В., Карпова С.В., Чередниченко Н.В. Месторождение термальных вод Кындыг в Республике Абхазия: изотопногеохимические особенности и состав отлагающихся из них минеральных солей // XXIV Всероссийская научная молодёжная конференция «Уральская минералогическая школа-2018». К 200-летию со дня рождения академика Н.И. Кокшарова. 15-17 октября 2018. г. Екатеринбург: Альфа-Принт, 2018б. С. 154-161.
- Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Васильев С.К. Минеральные соли из термальных вод месторождения Кындыг (Республика Абхазия, Западный Кавказ) // IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 5-8 февраля 2018 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018а. С. 151-157.
- Стрелецкая М.В., Зайцева М.В., Киселёва Д.В., Солошенко Н.Г. Оценка возможности применения хроматографической смолы SR для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу стронция // VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 17-20 октября 2016 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2016. С. 154-155.
- Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontiumspecific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1498-1510.
- Potapov S.S., Chervyatsova O.Ya., Parshina N.V., Vasil'yev S.K. Mineral Salts from the Thermal Waters of the Kyndyg Deposit (the Republic of Abkhazia, the Western Caucasus) // «Minerals: structure, properties, methods of investigation – 9th Geoscience Conference for Young Scientists, Ekaterinburg, Russia, February 5-8, 2018». «Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences». 2019. P. 183–193.

## РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОТИТАХ МУРЗИНСКОГО МАССИВА И ВМЕЩАЮЩИХ ГНЕЙСОВ ПО ДАННЫМ ЛА-ИСП-МС

#### Прибавкин С.В., Бородина Н.С., Червяковская М.В.

#### Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, pribavkin@jgg.uran.ru

Мурзинский межформационный гранитный массив пермского возраста расположен в палеоконтинентальной зоне Среднего Урала. Он обладает яркой спецификой строения, условий формирования и металлогении, отличающих его от других одновозрастных гранитных массивов Урала. В его подошве на западе залегают допалеозойские породы мурзинско-адуйского метаморфического комплекса, пронизанные большим количеством гранитных жил южаковского комплекса, а в кровле на востоке - силурийско-девонские осадочно-вулканогенные толщи, образованные в процессе закрытия палеоокеанического бассейна. Ранее было установлено геохимическое различие между гранитами южаковского комплекса и гранитами Мурзинского массива, выраженные в росте концентрации Rb, Li, Nb, Ta, падении Ba, Sr и K/Rb, Zr/Hf, Nb/Ta отношений [Орогенный..., 1994; Ферштатер, Бородина, 2018; Ферштатер и др., 2019].

Дальнейшим углублением полученных данных о геохимической зональности Мурзинского массива и его обрамления может служить предпринятое нами исследование состава и распределения редких элементов между биотитом–главным темноцветным минералом изученных пород (гнейсов, пара– и ортогнейсов, а также гранитов) и породами в целом как отражение эволюции гранитоидного вещества в процессе метаморфизма, водного анатексиса, кристаллизационной дифференциации.

Измерение микроэлементного состава проводили на ИСП-МС NexION 300S (PerkinElmer) с приставкой для ЛА NWR 213 (ESI), размещенных в помещении класса чистоты ИСО 7 в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Операционные параметры приставки для ЛА: энергия лазерного излучения – 10.5-11.5 Дж/см<sup>2</sup>, частота повторений импульсов – 10 Гц, диаметр кратера – 25 мкм. Обработку результатов проводили в программе GLITTER V4.4. с использованием внутреннего стандарта SiO<sub>2</sub>; внешний стандарт - стандартное стекло NIST SRM 610, измеренное методом «взятия в вилку» через 10-12 измерений.

Биотит является основным концентратором Rb, Cs, Ba, входящих в позицию калия, а также Li, Sc, Zn, Ga, Ti, Nb, V, Cr, Ni, входящих в октаэдрическую позицию магния, железа, алюминия [Rieder et al., 1998].

№ обр.	220	134	93	163	21	26
SiO <sub>2</sub>	37.31	38.72	36.84	37.76	36.92	38.24
TiO <sub>2</sub>	3.71	4.82	4.13	3.84	2.74	2.64
$Al_2O_3$	20.51	14.50	16.09	16.17	18.50	17.21
FeO	19.47	20.68	24.28	26.83	26.88	26.49
MnO	0.00	0.28	0.30	0.25	0.73	0.68
MgO	8.97	11.21	8.49	5.66	3.82	3.84
CaO	0.00	0.02	0.02	0.26	0.18	0.20
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.04	0.08	0.25	0.49	0.88
K <sub>2</sub> O	10.04	9.73	9.78	8.97	9.73	9.81
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Fe/(Fe+Mg)	0.54	0.50	0.61	0.72	0.79	0.79
Li	160.2	101.8	96.4	131.7	518.6	1274.4
Rb	473.6	387.1	488.6	834.5	1559.3	1750.3
Cs	9.0	11.5	5.8	9.2	15.0	33.3
Be	0.4	0.2	0.7	0.0	0.8	0.0
Sr	1.1	58.9	99.6	1.9	1.6	0.0
Ba	142.8	1458.2	1030.6	529.6	224.5	215.7
Sc	49.5	12.5	25.1	44.3	55.0	60.5
Y	0.1	0.7	1.8	0.1	0.1	0.0
Zr	3.5	8.1	24.8	0.6	0.9	0.0
Nb	8.6	56.9	38.9	172.0	480.3	402.3
Sn	6.4	5.8	17.8	5.5	98.9	56.5
W	1.31	1.36	0.90	0.95	1.82	1.11
Tl	2.37	2.55	2.89	4.63	10.80	15.53
V	656.4	373.9	368.3	173.9	103.4	97.6
Cr	342.9	167.6	100.5	25.9	32.3	18.3
Mn	185.7	1590.5	1967.0	1766.1	5872.7	5345.4
Co	40.6	61.7	35.6	21.3	16.4	13.9
Ni	97.1	134.6	17.7	18.5	5.9	0.0
Zn	123.8	265.0	466.3	533.8	651.2	836.9
Ga	49.9	27.0	49.3	66.3	109.1	100.8

Примечание. Номера образцов: 220 – гранат-биотитовый парагнейс, 134 – диопсид-роговообманково-биотитовый диорито-гнейс, 93 – биотитовый гранитогнейс мурзинского метаморфического комплекса, 163 – жильный биотитовый гранит южаковского комплекса, 21-22 – биотитовый и биотит-мусковитовый гранит Мурзинского массива.

Таблица 1. Средний химический состав (мас. %) и содержания редких элементов (г/т) в биотите



Рис. 1. Распределение элементов между биотитом и породой. Номера образцов соответствуют таблице

В случае отсутствия в породах ильменита и магнетита, биотит может рассматриваться как главный, а для Zn, Ga, Ti, Nb, V, Cr, Ni и единственный концентратор этих элементов, маркирующий их поведение в процессе метаморфизма и гранитообразования.

Выполненные измерения содержаний редких и рассеянных элементов в биотитах (таблица) демонстрируют накопление Li, Rb, Cs, Nb, Ga, Zn, Mn, Sc, Sn, Tl и снижение концентраций V, Cr, Co, Ni, Y, Zr, Ba от биотитов ортогнейсов к биотитам жильных гранитов метаморфического комплекса и гранитам Мурзинского массива. Исключением является лишь биотит парагнейса, имеющий отличное поведение таких элементов как Li, Ba, Sc, Ga, обусловленное первично не магматогенным соотношением элементов в породе.

Отмеченные закономерности изменений концентраций элементов в биотите четко соотносятся с их изменением в породах. Например, рост концентраций Rb, Nb, Ga от диорито-гнейсов к жильным гранитам корневой зоны и далее к гранитам кровли массива положительно коррелирует с их ростом в биотите (рис. 1). В этом же направлении отмечается снижение в биотите и породах Ba, Cr, Ni, Co. Иным поведением характеризуются такие элементы как Zn и Sc, снижение концентраций которых в породах сопровождается их накоплением в биотите. Этот эффект мы связываем с ростом изоморфной емкости биотита в отношении этих элементов при росте его железистости и активности фтора в процессе флюидно-магматической дифференциации расплавов. Отмеченное поведение элементов в породах гранитного состава коррелирует с уменьшением K/Rb-отношения, что является важным показателем направленности магматического процесса от гранитов корневой зоны массива на западе к его апикальной части на востоке. В случае Zr, Y, Li, Cs, Ве корреляционные зависимости слабы или отсутствуют, что можно объяснить появлением других минералов концентраторов этих элементов на заключительном этапе гранитообразования, например, таких как циркон, ксенотим, мусковит, берилл.

Полученные первые данные измерений концентрации редких и рассеянных элементов указывают на уменьшение содержаний Ті, Mg и рост Rb, Li, Cs, Sc, Sn, Mn, Fe, Zn, Ga в биотите гранитов от пород корневой зоны массива к его кровле, вызванное процессом флюидно-магматической дифференциации гранитного вещества. Данные закономерности полностью отвечают геохимическому профилю массива, подробно рассмотренному в работе [Ферштатер, Бородина, 2018], согласно которой с запада на восток (от корневой зоны массива к его подошве и кровле) в гранитах растут содержания Rb, Li, Nb, Ta. В этом же направлении уменьшаются значения K/Rb, Zr/ Hf, Nb/Та отношений, а также содержания Ва и Sr. Кроме того, рассмотренные геохимические данные поведения главных и рассеянных элементов в составе биотита пород ясно указывают на существование общей геохимической эволюции элементов в процессе метаморфизма, анатексиса и магматической дифференциации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, № госрегистрации АААА-А18-118052590029-6 и АААА-А18-118053090045-8.

- Орогенный гранитоидный магматизм Урала (под ред. Г.Б. Ферштатера). Миасс. ИГГ УрО РАН. 1994. 250 с.
- Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С. Мурзинский массив на Среднем Урале как пример межформационного гранитного плутона: магматические источники, геохимическая зональность, особенности формирования // Литосфера. 2018. Т.18. № 5. С. 672–691.
- Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Монтеро П., Беа Ф., Бородина Н.С., Вишнякова М.Д., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. Возраст и изотопно–геохимические особенности Мурзинско–Адуйского метаморфического комплекса в связи с проблемой формирования Мурзинского межформационного гранитного плутона // Геология и геофизика. 2019. № 3.
- Rieder M., Cavazzini G., D'Yakonov Y.S. et al. Nomenclature of the micas // Mineralogical Magazine. 1998. V. 63. P. 267–279.

## ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СРЕДНЕТИМАНСКИХ БОКСИТОВ И ОТХОДОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

#### Размыслов И.Н., Котова О.Б., Шушков Д.А.

#### Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, razmyslov-i@mail.ru

Утилизация красных шламов (КШ) – стратегическая задача с точки зрения решения экологических проблем и эффективного хозяйствования. Этой проблеме посвящено значительное количество научных работ [Котова и др., 2017; Размыслов, Шушков, 2018; Kotova et al., 2015; Borra et al., 2015, 2016; Davros et al., 2016]. Одним из перспективных направлений изысканий ученых является использование КШ в качестве источника РЗЭ и металлов (Fe, Au и др.), а также в качестве сорбентов, наполнителей в бетоны и цемент и т.д. [Котова и др., 2017; Размыслов, Шушков, 2018; Kotova et al., 2015].

Для эффективного использования бокситов и КШ необходимо знать их минералого-технологические свойства. В настоящей работе приведены результаты минералого-технологических исследований среднетиманских бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения и КШ (Уральский Алюминиевый Завод, УАЗ).

Химический состав бокситов (масс. %) (рентгенофлуоресцентный анализ):  $SiO_2 - 4.93$ ,  $TiO_2 - 2.50$ ,  $Al_2O_3 - 65.5$ ,  $Fe_2O_3 - 25.59$ , MnO – 1.37. Основные рудообразующие минералы бокситов: бемит, гематит, гетит, рутил, анатаз [Котова и др., 2016]. Нами установлено, что при модифицировании бокситов радиационно-термическим способом происходит трансформация минералов железа и образование новых минеральных фаз (с концентрацией церия, скандия, ниобия) [Kotova et al., 2015].

Химический состав KШ (масс.%) (силикатный анализ): SiO<sub>2</sub> – 7.87, TiO<sub>2</sub> – 3.27, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12.17, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34.18, FeO – 5.40, MnO – 0.41, CaO – 15.27, MgO – 1.4, K<sub>2</sub>O – 0.13, Na<sub>2</sub>O – 2.68, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.81, SO<sub>3</sub> – 2.53, ППП – 12.77.

С помощью рентгенофазового анализа в КШ диагностированы: гематит, шамозит, кальцит, гетит (гидрогетит), нозеан, гранаты [Котова и др., 2017; Размыслов, Шушков, 2018]. По данным мёссбауровской спектроскопии основными железосодержащими минералами КШ являются гематит, шамозит, гетит (гидрогетит).

Следует отметить разработки технологий обогащения КШ с получением железного концентрата. По данным работы [Kotova et al., 2015], шамозит в КШ значительно снижает качество железного концентрата из-за низкого содержания в нем железа. Для разделения гематита и шамозита используются различные методы сепарации, в работе [Kotova et al., 2015] показано, что гравитационная сепарация эффективнее магнитной. Возможно разделение гематита и шамозита по крупности, поскольку гематит концентрируется в более тонких классах крупности, а шамозит – в более крупных. Предварительное извлечение железистой составляющей из руды осложняется высокодисперсным состоянием вещества боксита.

С помощью микроанализа (ИСП-АЭС) установлены содержания в КШ ряда рассеянных элементов, в том числе РЗЭ, таких как: Li, Sr, Cu, Co, Ni, Zn, Nb, Ta, Sc и др. Отметим, что результаты по ИСП-АЭС могут быть занижены в связи с особенностями пробоподготовки и должны дополняться результатами электронной микроскопии и статистической интерпретацией.

В некоторых работах [Borra et al., 2015, 2016; Davros et al., 2016] отмечается, что скандий и лантаноиды в КШ связаны с гематитом, гетитом и другими минерами железа. Если сравнивать состав КШ греческих заводов и УАЗа, можно отметить уменьшение содержания алюминия в последнем случае [Котова и др., 2017; Borra et al., 2015, 2016; Davros et al., 2016]. Существенных различий в составе по железу, титану не наблюдается.

КШ используются как материал для сорбентов. В работе [Kotova et al., 2015] установлена высокая степень извлечения урана и радия КШ из модельных растворов (более 95 и 97 %, соответственно) и высокая прочность их поглощения: при взаимодействии с водой и ацетатом аммония десорбция составила менее 1 %.

Таким образом, в работе представлены результаты использования бокситов Среднего Тимана и КШ в качестве источника РЗЭ и металлов, а также в качестве сорбентов для связывания тяжелых металлов и радионуклидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Котова О.Б., Размыслов И.Н., Ростовцев В.И., Силаев В.И. Радиационно-термическое модифицирование железистых бокситов в процессах их переработки // Обогащение руд. 2016. № 4. С. 16–22.

- Котова О.Б., Москальчук Л.Н., Шушков Д.А., Леонтьева Т.Г., Баклай А.А. Сорбенты радионуклидов на основе промышленных отходов: физико-химические свойства и перспективы использования // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 4. С. 29–36.
- Размыслов И.Н., Шушков Д.А. Перспективы использования отходов переработки бокситов – красных шламов // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 27-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 2018. С. 191-194.
- Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of rare earth and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review // Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. V. 2. P. 365-386.

- Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T., 2015. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // Min. Engin. 76. P. 20–27.
- Davros P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., 2016. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud) // Hydrometallurgy 164. P. 125–135.
- Kotova O., Gazaleeva G., Vakhrushev A. Minerals of bauxites and residues: problems of processing and enrichment (Russia) // Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress of Applied Mineralogy (ICAM), 2015.

# ЗОЛОТОНОСНЫЕ КВАРЦЫ УЗЮПСКОЙ ПЛОЩАДИ И ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

#### Румянцева Е.Л., Труфанов А.В.

Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону, katyarumyan96@gmail.com, SMAF2007@mail.ru

Актуальность проводимых исследований связана с необходимостью выявления дополнительных поисковых критериев и признаков обнаружения благородной минерализации в кварцевых жилах, располагающихся в сульфидизированных метавулканитах, углеродистокремнистых, кремнисто-кварцевых сланцах и кварцитах позднерифейского возраста. Объектом исследования послужили вулканогенно-осадочные комплексы Узюпской площади Красноярского края. Предметом исследования явились золотоносные и безрудные кварцы, отобранные в пределах изучаемого района.

Узюпская поисковая площадь расположена в центральной части Куртушибинского офиолитового пояса и отвечающей ему Куртушибинской металлогенической зоне. Административно площадь проектируемых работ относится к Ермаковскому району Красноярского края [Корнев и др., 2008].

В ее пределах широко развиты вулканогенноосадочные отложения позднерифейского возраста, терригенные отложения кембрийского и силурийского возраста с метавулканитами и интрузивами дунитгарцбургитового иджимского комплекса.

В пределах Узюпской площади выделяют иджимский гипербазит-габбровый интрузивный комплекс позднего рифея, бичебалыкский габбровый комплекс позднесилурийского возраста, джойский гранитоидный комплекс «пост среднедевонского возраста» [Федоров, Зальцман, 1978].

Оруденение золота представлено обычно жильными образованиями, мощностью от 1 до 7 м. Содержание золота в них варьирует от десятых долей г/т до первых сотен г/т. При этом, как правило, золото приурочено к зонам гидротермально-метасоматических изменений, наблюдающихся на границе между кварцевыми жилами и породами андезитового и базальтового ряда, однако, дифференциация рудоносных и безрудных объектов в полевых условиях вызывает определенные сложности. В качестве основного критерия местными геологами выделяется лимонитизация пород, окварцевание и охристость, а также повышенная сульфидизация.

В рамках проводимых исследований, были изучены образцы кварцев, отобранных из рудоносных и безрудных зон. Безрудный кварц представлен светло-серыми, местами желтовато-бурыми полупрозрачными агрегатами. Золотоносный кварц, как правило, молочно-белого цвета, непрозрачный, с редкой мелкой вкрапленностью сульфидных минералов. Исследования аншлифов кварца на цифровом микроскопе Bresser LCD Місго позволили диагностировать среди сульфидных минералов преобладание пирита, борнита, халькопирита, а также вкрапления гидроокислов железа и чешуек хлорита и биотита. Изучение прозрачных пластинок кварца позволило установить несколько генетических типов флюидных включений, среди которых присутствуют газовожидкие и жидко-газовые образования.

Исследования процессов газовыделения флюидных включений при нагревании образцов в вакууме осуществлялось на оригинальном приборе — вакуумном декриптографе ВД-5 по общепринятой методике [Труфанов и др., 2008], что позволило установить температуры декрипитации и рассчитать энергетический показатель флюидоактивности (F) для каждого типа кварцев.

В результате было установлено, что на вакуумной декриптограмме безрудного кварца отмечается 4 эффекта газовыделения в низко-, средне- и высокотемпературной зоне с общим коэффициентом флюидоактивности F<sub>общ</sub> = 385.4 у.е.

Декриптограмма золотоносного кварца существенным образом отличается от вышеописанной по суммарным показателям флюидоактивности (F<sub>общ</sub> = 528.2 у.е.), а также характером эффектов газовыделения с существенным преобладанием среднетемпературного эффекта в интервале от 180 до 340 °C и F<sub>2</sub> = 255 у.е.

Таким образом, принимая во внимание тот факт, что высокотемпературные эффекты газовыделения, по-видимому, обусловлены разложением сульфидных минералов при нагревании образцов в вакууме, а низкотемпературные – отвечают за наложенные процессы гидротермальной проработки системы с формированием эпигенетических газово-жидких включений, наиболее информативным представляется среднетемпературный эффект, отражающий генерацию жидко-газовых сингенетических включений, напрямую связанных с образованием благородной минерализации. Данный факт может быть использован в качестве дополнительного критерия при выделении золоторудных кварцевых жил среди метасоматически измененных пород.

- Корнев Т.Я., Зобов Н.Е., Ояберь В.К. Оценка перспектив выявления месторождений благородных металлов на территории Западного и Восточного Саяна (Красноярский край), Красноярск, 2008, 659 с.
- Труфанов В.Н., Гамов М.И., Дудкевич Л.К., Рылов В.Г., Труфанов А.В. Основы прикладной термобарогеохимии. Ростов-на-Дону: ЮФУ. 2008. 280с.
- Федоров Ю.А., Зальцман В.Д. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Иджим, Узюп, Макаровка, Тарлык. (Отчет Узюпской ГСП за 1975-1977 гг. по геолого-съемочным работам масштаба 1:50000 на листах N-46-139-А, Б, В и Г). Минусинск, 1978.

## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВОЗРАСТА УЛЬТРАМАФИТОВ ПО ЦИРКОНАМ

Рыжков В.М.<sup>1,2</sup>, Червяковская М.В.<sup>3</sup>, Анфилогов В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ryzhkov\_v\_m@mail.ru <sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), г. Миасс <sup>3</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, zaitseva.mv1991@gmail.com

Одной из важных нерешенных проблем геологии является проблема определения абсолютного возраста дунитов и возрастных этапов их эволюции. В последние годы выполнен ряд определений абсолютного возраста дунитов U-Pb методом по кристаллам циркона [Малич и др., 2009, 2012; Краснобаев и др., 2011; Аникина и др., 2012]. Однако при изучении дунитов возникают серьезные проблемы. Главной из них является отсутствие убедительных доказательств сингенетичности цирконов и содержащих их дунитов. Традиционно считается, что циркон является минералом кислых магматических пород, и равновесные с дунитом цирконы существовать не могут. В качестве альтернативы сингенетичности обычно предлагается вариант захвата древних цирконов из вмещающих пород в процессе движения гипербазитового диапира к поверхности. Решить эту проблему можно только экспериментальными методами, получив доказательства устойчивости циркона в дуните и в сопряженных с ним габбро и базальте при температурах, при которых происходит формирование этих пород.

Разработанный нами метод исследования устойчивости циркона позволил изучить процессы растворения, кристаллизации и распада циркона на бадделеит и кварц в дуните и в расплаве базальта при температурах 1200-1550 °С.

Опыты вели при атмосферном давлении при температурах 1200–1550 °С в дунитовых контейнерах размером 25×25×25 мм, которые помещали в тигель из оксида алюминия. Для предотвращения поступления

кислорода воздуха контейнер засыпали тонкодисперсным порошком  $Al_2O_3$ , который сверху засыпался слоем порошка графита, который, в свою очередь, перекрывался слоем тонкодисперсного маршалита, содержащего 98.5 % SiO<sub>2</sub> и 1.5 %  $Al_2O_3$ . Обломки кристаллов циркона размером 1-2 мм помещались на дно отверстия в контейнере, и отверстие засыпалось порошком дунита фракции <0.35 мм. Опыты вели в печи ТК.15-1750.1Ф ОАО «Термокерамика». Нагревание и выдержка контейнера при заданной температуре в течение 2-х часов осуществлялось по заданной программе. Охлаждение контейнера происходило с произвольной скоростью. Температура опыта поддерживалась с точностью  $\pm 2$  °C [Анфилогов и др., 2015].

После выдержки при температуре 1400 °С кристаллы циркона практически не изменились (рис. 1). На контакте циркона и оливина появились единичные редкие зерна бадделеита размером 4×10 мкм. При температуре 1450 °С и выше в зерне циркона начинает формироваться кайма, состоящая из зерен бадделеита и пироксена. После выдержки в течение 2-х часов при температуре 1550 °С дунит, засыпанный в отверстие контейнера, спекся, стал пористым и частично расплавился. Вокруг кристалла циркона образовалась кайма толщиной до 100 мкм, сложенная агрегатом из кристаллов пироксена и бадделеита.

Результаты изучения устойчивости циркона показали, что циркон в дуните устойчив до температуры 1450 °С. При более высокой температуре он замещается бадделеитом. В расплаве базальта

Analyzia	206 <b>D1</b> - 07	206DL 0/	20601-0/	206101-0/	206рь о/ Возраст		Изотопные отношения						
Analysis	<sup></sup> PO <sub>c</sub> ,%	$^{206}Pb/^{238}U$	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1σ	КПО			
2090PS													
2090PS_1	н/о	248	10	0.052	0.008	0.28	0.05	0.039	0.002	0.25			
2090PS_2	н/о	235	19	0.050	0.014	0.26	0.07	0.037	0.003	0.28			
2090PS_3	н/о	272	25	0.051	0.015	0.30	0.09	0.043	0.004	0.31			
2090PS_4	н/о	216	30	0.050	0.024	0.24	0.12	0.034	0.005	0.28			
2090PS_5	н/о	229	14	0.052	0.011	0.26	0.06	0.036	0.002	0.29			
2090PS_6	н/о	224	10	0.051	0.008	0.25	0.04	0.035	0.002	0.27			

Таблица 1. U–Pb возраст цирконов из полевого шпата пегматитов Ильменских гор (проба K2090Fsp). Данные, полученные методом квадрупольной ИСП масс-спектрометрии. Анализы выполнены в ИГГ УрО РАН



Рис. 1. Электронная фотография кристаллов циркона выдержанных в течении 2 час. в расплаве базальта при T = 1450 °C. Вокруг кристаллов образовалась кайма, состоящая из срастаний бадделеита и пироксена

циркон сохраняется при температуре 1300 °С. При повышении температуры он также начинает замещаться бадделеитом. Эти исследования являются убедительным доказательством правомерности использования циркона для определения возраста ультрамафитов.

В настоящее время для определения возраста циркона наиболее точным методом определения возраста, является метод SHRIMP. В связи с высокой стоимостью анализов, была рассмотрена возможность определения U-Pb возраста на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой.

205

Были выполнены определения возраста цирконов (табл. 1) из полевого шпата пегматитов Ильменских гор методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300s) с приставкой для лазерной абляции NWR 213. Полученные результаты были сопоставлены с данными, полученными по методике SHRIMP [Краснобаев и др., 2014] (табл. 2). Результаты этих методов удовлетворительно согласуются, что позволяет сделать вывод о том, что метод квадрупольной масс-спектрометрии является достойной альтернативой методике SHRIMP.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аникина Е.В., Краснобаев А.А., Русин А.И., Бушарина С.В., Капитонов И.Н., Лохов К.И. Изотопно- геохимические характеристики циркона из дунитов, клинопероксенитов и габбро платиноносного пояса Урала. // Доклады РАН. 2012. № 6. С. 711-715.
- Анфилогов В.Н., Краснобаев А.А., Рыжков В.М., Кабанова Л.Я., Вализер П.М., Блинов И.А. Устойчивость циркона в дуните при температурах 1400-1550 °С. // ДАН. 2015. Т. 464. № 3. С. 323-327.
- Краснобаев А.А., Аникина Е.В., Русин А.И. Цирконология дунитов Нижнетагильского массива. // Доклады РАН. 2011. Т. 436. № 6. С. 809-813.

A	20601.0/	Содержание, ррт		e, ppm	<sub>232</sub> <u>Th</u> Возра	Возраст, млн. лет (1)	Изотопные отношения (1)					D1-		
Анализ	<sup>200</sup> PD <sub>c</sub> ,%	U	Th	<sup>206</sup> Pb*	<sup>238</sup> U	<sup>238</sup> U	D, %	<sup>207</sup> Pb*/ <sup>20</sup>	<sup>6</sup> Pb*,±%	<sup>207</sup> Pb*/2	<sup>35</sup> U,±%	<sup>206</sup> Pb*/2	<sup>38</sup> U,±%	Kno
						К 2090Р5	5							
K2090ps_3.1	0.00	5	222	0.139	48.2	216±9	+64	0.059	16	0.28	16	0.0340	4.4	0.3
K2090ps_7.1		12	1560	0.386	132.5	234±6	+77	0.072	15	0.37	15	0.0369	2.6	0.2
K2090ps_6.1		8	43	0.26	5.5	237±7	+77	0.072	12	0.37	12	0.0374	3.1	0.2
K2090ps_2.1	1.52	34	1972	1.11	59.1	238±6		0.025	125	0.13	125	0.0376	2.4	0.0
K2090ps_4.2		8	121	0.248	16.4	239±11	+168	0.040	21	0.21	21	0.0378	4.8	0.2
K2090ps_7.2	0.00	13	1546	0.421	123.2	239±8	+82	0.081	13	0.42	13	0.0378	3.6	0.3
K2090ps_4.1	1.28	40	390	1.31	10.2	244±5	+212	0.042	26	0.22	26	0.0385	2.0	0.1
K2090ps_5.1		21	903	0.715	45.0	254±5	+59	0.060	8	0.33	8	0.0402	2.1	0.3
K2090ps_1.1	0.00	1	260	0.0268	349.4	257±21	+89	0.128	25	0.72	26	0.0406	8.3	0.3
K2090ps_8.2		5	38	0.159	8.7	260±11	+77	0.075	22	0.42	22	0.0411	4.3	0.2
K2090ps_8.1		3	786	0.134	237.7	287±13	+76	0.078	25	0.49	25	0.0456	4.7	0.2

Таблица 2. U–Pb возраст цирконов из полевого шпата пегматитов Ильменских гор (проба K2090Fsp). Данные, полученные методикой SHRIMP

Примечания. Рb<sub>с</sub> и Pb<sup>\*</sup> – общий и радиогенный свинец. (1) – коррекция по <sup>204</sup>Pb. Rho – коэффициент корреляции. Ошибка калибровки стандарта пробы 0.33 %. Анализы выполнены в ЦИИ ВСЕГЕИ.

- Краснобаев А.А., Вализер П.М., Анфилогов В.Н., Немов А.Б., Бушарина С.В. Цирконология пегматитов ильменских гор. // Доклады РАН. 2014. Т. 457. № 4. С. 455-459.
- 5. Малич К.Н., Ефимов А.А., Баданина И.Ю. О возрасте дунитов кондерского массива (Алданская провинция, Россия): первые U-Pb изотопные данные. // Доклады РАН. 2012. Т. 446. № 3. С.308-312.
- Малич К.Н., Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л. Архейский U-Pb изотопный возраст циркона дунитов Нижне- Тагильского массива (Платиноносный пояс Урала). // Доклады РАН. 2009. Т.427. №1. С. 101-105.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ ПЫЛИ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК»

Савостеенко Г.А.<sup>1</sup>, Таскаев С.В.<sup>1</sup>, Горькавый Н.Н.<sup>1,2</sup>, Дудоров А.Е.<sup>1</sup>, Аврамов П.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, г. Челябинск, tsv@csu.ru <sup>2</sup>SSAI/Goddard Space Flight Center/NASA, Greenbelt, USA <sup>3</sup>Kyungpook National University, Daegu, South Korea

Метеорит «Челябинск», упавший 15 февраля 2013 года в районе Челябинска (Россия), был уникальным по своим масштабам явлением и вызвал огромный общественный и научный интерес. Падение метеорита сопровождалось взрывом, в результате основная масса перешла в пыль и была сосредоточена в газопылевом шлейфе [Горькавый, Дудоров, 2016]. В исследованных образцах обнаружены фрагменты углеродных структур, обладающие признаками кристаллической симметрии с осью шестого порядка.

Углеродные частицы в пыли находятся в разных конфигурациях, но с единым общим признаком – наличием огранки, которая аналогична огранке по базисным плоскостям кристаллов (см. рис. 1). Наи-



Рис. 1. Изображение углеродных частиц, полученные методом электронной микроскопии

более интересна вытянутая частица, принципиально отличающаяся от сферических частиц. Отличие в форме должно быть обусловлено различными условиями роста или различными центрами кристаллизации. Предполагается, что в основе может выступать фуллерен и нанотрубка.

Для выяснения природы кристаллизации в такого рода структуру были проведены экспериментальные и теоретические исследования.

Энергодисперсионный микроанализ объекта на рис. 2 показывает, что он состоит в основном из углерода. Однако, наблюдаемая четко выраженная ось симметрии шестого порядка не характерна для кристаллической формы углерода в виде алмаза,





Рис. 2. Элементный состав углеродной частицы



Рис. 3. Углеродная частица в пыли Челябинского метеорита: ОМ (слева); Раман-спектр (справа)

базисные плоскости которого представлены гранями тетраэдеров.

Экспериментальные исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света представлены на рис. 3. Наличие пика 3D mode на частоте ~1330 ст<sup>-1</sup> в нашем случае может быть вызвано множественными дефектами структуры, гранями и, например, на спектрах, представленных на рис. 3 эта мода присутствует, однако говорить о том, что структура в этом случае может быть отнесена к смеси фаз, представленных sp-2 и sp-3 гибридизированными атомами углерода со 100 % уверенностью нельзя. Таким образом, на данном этапе, несмотря на наличие признаков кристаллической симметрии (в частности гексагональной), наличии пика, характерного для sp-3 гибридизированных атомов углерода на некоторых спектрах комбинационного рассеяния света, классифицировать объект как смешанное состояние графита и алмаза (гексагонального или кубического) нельзя.

Методом рентгеновской микродифракции обнаружены только рефлексы, соответствующие межплоскостному расстоянию  $d \approx 3.35$  Å. Интенсивность сигнала достаточно низкая (максимально 2000 событий для 700 сек экспозиции), можно предположить, что рефлексы являются наиболее сильными и формируются основной частью структуры частицы, а остальные можно отнести к фоновому шуму. Рефлексы с межплоскостным расстоянием d  $\approx$  3.35 Å могут принадлежать только одной аллотропной форме углерода – рефлексу (002) графита (рис. 4).

Тот факт, что обнаружено несколько рефлексов (002), относящихся к графиту, показывает, что изучаемая углеродная частица не является монокристаллом, а состоит из нескольких кристаллитов (является агломератом). Возможно предположить, что каждая грань изучаемой частицы является плоскостью (001) графита. Тем не менее, очевидно, что благодаря раздельному распределению рефлексов графита (002), частица не сформирована порошком и не является структурой типа «углеродного лука».

Теоретические исследования механизма формирования уникальных экзотических квазисферических и удлиненных гексагональных микрокристаллов графита проведены методами DFT (density functional theory) и MD (molecular dynamics) моделирования. Было обна-



Рис. 4. Рентгеновская порошковая дифракция графита в случае Мо Кα излучения

Высокотемпературное образование многократно соединенных икосаэдрических алмазов класса II с фуллереновыми ядрами  $C_{60}$  и звездообразными гексагональными додекаэдрами (полигексакоциклооктадекан (- $C_{18}$ -)) с последующей структурной эволюцией sp3  $\rightarrow$  sp2 приводит к образованию икосаэдра с закрытыми оболочками и удлиненного графитового микрокристалла гексагональной симметрии с взаимной укладкой графитовых оболочек типа AB графитового типа.

Уникальные структуры, обнаруженные в метеоритной пыли, которые ранее не наблюдались, еще раз демонстрируют неограниченный потенциал природы для синтеза новых материалов. Чистый углерод, восстановленный из диоксида углерода в результате термической диссоциации, предположительно кристаллизуется на поверхности углеродистых наноструктур (фуллеренов и нанотрубок), образуя графитовые стопки, которые повторяют пространственную симметрию центра кристаллизации. Проведенные теоретические исследования показывают, что такая структура энергетически устойчива и может образовываться в условиях, наблюдаемых во время полета болида. Такие «кристаллы углерода» уникальны и ранее не наблюдались.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Горькавый Н.Н., Дудоров А.Е. Челябинский суперболид. Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2016. 223 с.

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ И КИНДЕРЛИНСКОЙ ПЕЩЕР УРАЛА

## Садыков С.А.<sup>1</sup>, Потапов С.С.<sup>1</sup>, Червяцова О.Я.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, sergei\_sadykov@mail.ru, s\_almazov@74.ru, <sup>2</sup>Заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru

Предметом изучения является изотопный состав серы и кислорода сульфатных отложений (минералов) пещер Урала. Целью исследования является построение модели минерало- и спелеогенеза на основе изучения изотопного состава серы и кислорода первичных и вторичных минеральных образований. Отбор образцов и проб сульфатных минеральных образований для исследований проводился в Кунгурской и Киндерлинской пещерах на Урале.

Изучение спелеогенеза важно не только в фундаментальном смысле, но и в прикладном, поскольку со спелеогенезом нередко сопряжено формирование минеральных месторождений. Как известно, есть несколько агентов спелеогенеза, одним из которых является серная кислота.

Сульфатные минералы в пещерах карбонатного карста имеют один из четырёх возможных источников серы для своего формирования: 1) окисление сульфидов и сульфидных вод, 2) переотложение из морских эвапоритов, 3) разложение гуано летучих мышей, 4) миграция глубинных газов при поствулканической активности [Hill, Forti, 1997].

Достоверно определить источник вещества для формирования гипса как частного случая образования в пещерах минералов класса сульфатов, в некоторых случаях бывает проблематично. Одним из наиболее информативных способов для установления источника образования сульфатов является изучение изотопного состава серы [Egemeier, 1981; Hose, Pisarowicz, 1999; Seal, 2006].

Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta<sup>Plus</sup> Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором EA/TC интерфейсом ConFlo III.

Кунгурская пещера (Пермский край, г. Кунгур) расположена в Среднем Предуралье. Основная часть полостей заложена в ледянопещерской пачке иренского горизонта кунгурского яруса нижней перми (<sup>ir</sup> <sub>Id</sub> P<sub>1K</sub> <sup>ir</sup>). В её составе преобладают ангидриты, менее распространены гипсы [Дублянский, 2005]. Пещера

располагается на контакте нижнего (филипповского) горизонта кунгурского яруса, сложенного известняками и доломитами, и верхнего (иренского) горизонта, сложенного в основном гипсами и ангидритами. В результате деятельности метеорных вод происходит растворение осадочных пород (известняков, доломитов и гипс-ангидритовых пород эвапоритовой толщи) и их переотложение с образованием новообразованных сульфатных минералов: гипса, мирабилита, блёдита, ярозита [Потапов и др., 2014].

В Кунгурской пещере основные вмещающие породы (гипс и ангидрит) имеют изотопный состав  $\delta^{34}$ S от +10.09 до +12.32 ‰ CDT, что типично для нижнепермских морских эвапоритов [Scholle, 1995]. В системе, по которой проходила миграция и трансформация серы: вмещающие породы => инфильтрационные воды => вторичные сульфатные отложения, какого-либо заметного изменения изотопного состава не наблюдалось, что согласуется с литературными данными о незначительном фракционировании при кристаллизации из водных растворов [Hill, Forti, 1997]. Немного более легкий состав ( $\delta^{34}$ S = +8.62 ‰) отмечается для мирабилита из грота Бриллиантовый, что может быть связано с частичной сульфатредукцией в капиллярных растворах.

Изотопный состав кислорода в Кунгурской пещере имеет широкий диапазон значений  $\delta^{18}$ O от -2.70 до + 8.92 ‰ VSMOW (табл. 1). Среднее значение изотопных отношений кислорода имеет значение +1.52 ‰ VSMOW. Вторичные сульфаты имеют примерно тоже значения, что гипсы и ангидриты из вмещающих пород, за исключением одного образца КЛП-2/2008 (ПОЛ-2). Если этот образец исключить из определения среднего изотопного состава кислорода, тогда мы имеем немного обогащённый изотопом <sup>18</sup>О (+0.53 ‰ VSMOW) при сравнении с составом океанической воды. Такой изотопный состав показывает, что при образовании вторичных сульфатов не происходит фракционирование изотопов кислорода по отношению к первичным гипсам и ангидритам. Это может быть связано с тем, что при фильтрации осадков сквозь кровлю и вмещающие породы происходит изотопное уравновешивание кислорода и это наблюдается в изотопном составе вторичных сульфатов.

№ п/п	№ пробы	Местонахождение	Описание, минеральный состав	Изотопный состав серы б <sup>34</sup> S ‰ CDT	Изотопный состав кислорода, δ <sup>18</sup> О ‰ VSMOW	
	•	ангидриты)				
1	КЛП-2/2012	Грот Бриллиантовый	Гипс	+10.09	-0.09	
2	КЛП-03/2013	Грот Колизей	Гипс	+11.87	+1.10	
3	КЛП-04/2013	Грот Колизей	Гипс	+12.26	+2.58	
4	КЛП-06/2013	Грот Колизей	Гипс и ангидритовая порода	+11.37	+0.94	
5	КЛП-07/2013	Грот Колизей	Белая гипсовая оторочка вокруг блока гипс-ангидритовой породы	+12.32	-0.74	
		В	торичные сульфатные отложения	1		
6	КЛП-1/2012	Грот Бриллиантовый	Чёрная криогенная мука	+9.40 +9.57	-2.70	
7	КЛП-01/2013	Грот Крестовый	от Крестовый Криогенная мука		+1.14	
8	КЛП-2/2008 (ПОЛ-2)	Грот Полярный	Белые игольчатые пушистые образования мирабилита с примесью гипса на кровле грота	+8.62	+8.92	
9	КЛП-02/2013	Грот Колизей	Кристаллы гипса на подпорной стене (новообразованные)	+10.97	+2.53	

Таблица 1. Изотопный состав серы и кислорода в образцах сульфатов из Кунгурской пещеры

Колебания в значениях δ<sup>18</sup>О можно связать с небольшими локальными изменениями во внешней обстановке, с колебаниями температуры, давления и потока воды.

Киндерлинская пещера (Республика Башкортостан, Гафурийский район) расположена в пределах Западно-Уральской внешней зоны складчатости, заложена в западном крыле Ташастинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона (D<sub>3</sub>fm), который в районе пещеры представлен слоистыми битуминозными серыми и темно-серыми известняками с кремнистыми прослойками.

Для Киндерлинской пещеры характерно аномально широкое, по сравнению с другими известными нам карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений, хотя в стратиграфическом разрезе вмещающих и перекрывающих пород отложения сульфатов не известны. Наиболее гипсоносные участки приурочены к сухим, интенсивно проветриваемым полостям пещеры. Типичные формы гипса в Киндерлинской пещере – это кристаллически-зернистые корочки на стенах (мощностью до нескольких см), гипсовый заполнитель трещин, волокнистые кристаллические агрегаты («каменные цветы» или антолиты), таблитчатые и удлиненно-призматические кристаллы (выросшие предположительно в субаквальных условиях), различные кристаллические агрегаты внутри суглинков. Особенностью

большинства отложений (коры, антолиты, агрегаты в глинах) является их формирование из капиллярных вод на испарительном барьере [Червяцова и др., 2016].

В Киндерлинской пещере отмечается более лёгкий изотопный состав серы во вторичных гипсовых отложениях ( $\delta^{34}$ S от -23.25 до -13.85 ‰ CDT). Изотопный состав серы и кислорода исследованных образцов приводится в таблице 2.

Такой состав характерен для бактериально восстановленных соединений серы и позволяет исключить отложение гипса с прямым участием сульфатов морского происхождения (тяжелых по изотопному составу) [Egemeier, 1981; Onac et al., 2007; Scholle, 1995; Seal, 2006]. Наиболее вероятным источником формирования гипса является органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе во вмещающих породах, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. Сравнение полученных изотопных данных с литературными данными показывает, что в Киндерлинской пещере сульфатные минералы имеют изотопный состав серы, аналогичный большинству из изученных пещер мира, в которых сульфаты образованны аутигенным путем (окисление сульфидов или H<sub>2</sub>S-вод, минерализация органических остатков и т.д.).

Изотопный состав кислорода в Киндерлинской пещере имеет менее широкий диапазон значений

№ п/п	№ пробы	Описание, минеральный состав	Изотопный состав серы δ <sup>34</sup> S ‰ CDT	Изотопный состав кислорода, δ <sup>18</sup> Ο ‰ VSMOW
1	К-2/2012	Антолиты гипса	-22.31	-3.31
2	K-3/2012	Гипсовая кора	-23.25	-1.26
3	K-4/2012	Антолиты гипса	-23.03	-1.13
4	К-5/2012	Гипс – заполнитель трещин	-23.51	+3.90
5	К-13/2012	Коричневые корочки гипса	-22.22	+0.18
6	К-21/2012	Корочки гипса	-19.64	+0.07
7	К-22/2012	Белые гипсовые наросты	-17.28	-1.32
8	К-5/2013	Корки гипса	-13.85	-1.24
9	К-7/2013	Гипс	-16.49	-0.45
10	K-8/2013	Антолиты гипса	-15.29	-3.55

Таблица 2. Изотопный состав серы и кислорода в образцах из Киндерлинской пещеры

 $\delta^{18}$ O от -3.55 до + 3.90 ‰ VSMOW. Среднее значение изотопных отношений кислорода имеет значение -0.81 ‰ VSMOW.

Можно отметить следующие особенности:

- Более легкий изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}$ O до -3.5 ‰ VSMOW) отмечается для антолитов, растущих при капиллярном питании из субстратов пород. Предположительно, это может объясняться участием атмосферных вод. Расчёт с помощью статистической модели OIPC позволяет оценить средневзвешенный изотопный состав кислорода атмосферных вод в районе пещеры  $\delta^{18}$ O = -10.9 ‰ VSMOW. Летний состав атмосферных вод оценивается в  $\delta^{18}$ O = -5.5 ‰ VSMOW. Тем самым, антолиты могут наследовать состав конденсационных вод, образующихся в пещере в летнее время.

- Для большинства массивных гипсовых отложений (корок) характерен более тяжёлый, по сравнению с антолитами, изотопный состав кислорода состав от  $\delta^{18}$ O от -1.3 до +0.18 ‰ VSMOW. Наиболее тяжелый состав ( $\delta^{18}$ O + 3.90 ‰ VSMOW) получен для гипса-заполнителя трещин. Эта особенность может объясняться как обогащением тяжёлым изотопом в процессе испарительного насыщения, так и участием седиментогенных рассолов морского происхождения, содержащихся во вмещающих известняках. Скорее всего, реализуются оба этих процесса, о чём, в частности, могут свидетельствовать скелетные кристаллы галита, формирующиеся на поверхности кристаллов гипса.

Работа выполнена по государственной бюджетной теме Института минералогии УрО РАН «Минералого-геохимическая эволюция и металлогения гидротермальных, аутигенных и гипергенных рудообразующих систем».

- Дублянский В.Н. (ред.) Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений Коллективная монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 375 с.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Результаты десятилетнего изучения современного минералообразования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 93-112.
- Червяцова О.Я., Потапов С.С., Садыков С.А. Изотопный состав серы вторичных сульфатных отложений карстовых объектов (на примере Кунгурской и Киндерлинской пещер) // Известия Самарского научного центра РАН. Т. 18. № 1. 2016. С. 46-53.
- Dinur D., Spiro B., Aizenshtat Z. The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks // Chemical Geology. 1981. V. 31. P. 37-51.
- Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world (2nd ed.) National Speleological Society, Huntsville Alabama, 1997. 463 p.
- Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Springer. 2004. 244 p.
- Hose L.D., Pisarowicz J.A. Cueva de Villa Luz, Tabasco, Mexico: reconnaissance study of an active sulfur spring cave and ecosystem // Journal of Cave and Karst Studies. 1999. 61. P. 13-21.
- Onac B.P., Hess J.W., White W.B. The relationship between the mineral composition of speleothems and mineralization of breccia pipes: evidence from Corkscrew Cave, Arizona, USA // The Canadian Mineralogist. 2007. V. 45. №. 5. P. 1177-1188.
- Scholle P.A. Carbon and sulfur isotope stratigraphy of the Permian and adjacent intervals The Permian of Northern Pangea. Springer Berlin Heidelberg, 1995. P. 133-149.
- Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in mineralogy and geochemistry 2006. V. 61. №. 1. P. 633-677.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРАНАТОВ ИЗ ЭКЛОГИТОВ КОМПЛЕКСА БЕРГЕН АРКС (НОРВЕГИЯ)

## Салимгараева Л.И.<sup>1</sup>, Березин А.В.<sup>2,3</sup>, Скублов С.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, fluoritecaf2@mail.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, skublov@yandex.ru <sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, berezin-geo@yandex.ru

Гранаты – сквозные породообразующие минералы высокобарических метаморфитов, представляющие исключительный интерес для исследователей сложных полиметаморфических комплексов. Данная работа посвящена изучению особенностей химического состава гранатов комплекса Берген Аркс.

Берген Аркс является частью каледонского орогена на западе Норвегии, сформированного в результате коллизии Лаврентии и Балтии в позднем ордовике – раннем девоне. Протолитом комплекса служат преимущественно анортозиты, метаморфизованные в гранулитовой фации в неопротерозое [Boundy et al., 1977]. Процессы эклогитизации каледонского возраста проявлены в так называемых shear-зонах различной мощности (рис. 1).

*Исходный материал и методы исследования.* Образцы были отобраны в ходе полевых работ в 2018 году на острове Холсной, находящемся на юго-западе Норвегии. Химический состав пород был определен методом ICP-MS на приборе ELAN-6100 DRC (ВСЕГЕИ). Содержание редких и редкоземельных элементов в минералах было определено на ионном микрозонде Cameca-IMS-4f в ЯФ ФТИАН после предварительного исследования методом SEM-EDS (JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200) в ИГГД РАН.

**Результаты.** Гранаты из гранулитов не проявляют зональности (рис. 2, 3), и их состав практически постоянен. Гранаты из эклогитов же имеют каймы (рис. 4, 5), резко отличающиеся по составу как главных, так и редких компонентов. Центральные части гранатов из эклогитов соответствуют по своему составу гранатам гранулитов (рис. 6).



Рис. 1. Зона эклогитизации в гранулитах

		Метаанортозит		Эклогит					
	core	med	rim	core	med	rim			
Ti	1107	1160	896	715	852	256			
Cr	121	126	161	108	113	55.5			
Y	5.69	6.57	8.57	1.61	1.60	16.2			
Zr	112	100	96.4	2.50	2.71	1.19			

Таблица 1. Содержания некоторых редких элементов в гранатах (даны в ppm)



Рис. 2. BSE-изображение граната из гранулита



Рис. 3. Минальный состав граната из гранулита

Каймы гранатов из эклогитов отличаются повышенным содержанием альмандинового и спессартинового миналов и пониженным – пиропового, что качественно указывает на понижение температуры метаморфизма. Составы центральной и краевой (каймы) частей граната достаточно контрастны, что говорит о резкой смене параметров метаморфизма и интенсивном воздействии флюида в процессе перекристаллизации граната [Pollok et al., 2008]. Каймы, помимо всего прочего, резко обеднены Ті и Сг и обогащены Ү (табл. 1). Поведение Ү тоже может указывать на понижение температуры метаморфизма [Pyle, Spear, 2000]. Кроме того, контрастность состава краевых зон гранатов по редким элементам свидетельствует об относительно кратковременном проявлении эклогитового метаморфизма. Спектры REE в каймах



Рис. 4. BSE-изображение граната из эклогита



Рис. 5. Минальный состав граната из эклогита

гранатов (рис. 6) соответствуют типичным спектрам эклогитовых гранатов [Скублов, 2005].

- Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб: Наука. 2005. 147 с.
- Boundy T.M., Mezger K., Essene E.J. Temporal and tectonic evolution of the granulite - eclogite association from the Bergen Arc, western Norway // Tectonophysics. 1997. V. 39. P. 159-178.
- McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223-253.
- Pollok K., Lloyd G.E., Austrheim H., Putnis A. Complex replacement patterns in garnets from Bergen Arcs eclogites: a combined EBSD and analytical TEM study // Chemie der Erde –Geochemistry. 2008. V. 68. P. 177-191.
- Pyle J.M., Spear F.S. An empirical garnet (YAG) xenotime thermometer // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. V. 138. P. 51-58.



Рис. 6. Спектры распределения REE в гранатах из: а) гранулита; б) эклогита. Содержание REE нормировано на состав хондрита CI по [McDonough, Sun, 1995]
# ГЕОХИМИЯ, U-Pb ВОЗРАСТ И Lu-Hf ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНОВ ИЗ ГРАНУЛИТОВ ДАЛДЫНСКОЙ СЕРИИ (АНАБАРСКИЙ ЩИТ)

Сергеева Л.Ю.<sup>1</sup>, Скублов С.Г.<sup>2,3</sup>, Гусев Н.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, sergeeva.luda02@yandex.ru, <sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, skublov@yandex.ru, <sup>3</sup>Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург

Гранулитовые образования Анабарского щита представлены, в основном, меланократовыми кристаллосланцами, чередующимися с гиперстеновыми плагиогнейсами и метаосадками. Породы далдынской серии распространены преимущественно в центральной части бассейна р. Далдын, в верховьях р. Котуйкан и р. Хатырык [Гусев и др., 2016]. Изучены амфиболизированные двупироксеновые плагиокристаллосланцы (метагаббродиориты). Плагиокристаллосланцы серого цвета, мелко- и среднезернистые с линзово-полосчатой текстурой, сложены преимущественно средним плагиоклазом Pl (an<sub>42</sub>) (60 %), ортопироксеном (15 %), клинопироксеном (5 %), роговой обманкой (10 %), кварцем (5 %). Среди акцессорных минералов встречен апатит (1 %). Согласно классификации [Frost, 2001], породы магнезиальные, метаглиноземистые (ASI 0.82) и щелочно-известковистые. Величина mg#=42.5, отношение  $K_2O/Na_2O=0.26$ . При достаточно высоком содержании Sr (487 ppm) и, как следствие, высоком отношении Sr/Y=41.6, отмечаются низкие концентрации Nb 8.7; Y 11.7; Zr 39.6; Yb 0.98 ppm. Распределение редкоземельных элементов (Σ REE=130 ppm) фракционированное  $(La/Yb)_{N} = 20)$ , Еи-минимум отсутствует (Eu/Eu\*=1.07). Валовый состав пород характеризуется отношениями <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd=0.0996; <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0.510668; величиной єNd(T)=1.0, характерной для субконтинентальной литосферной мантии, и раннеархейским модельным возрастом протолита  $T_{Nd}(DM) = 3.30;$  $T_{Nd}(DM_{2st}) = 3.33$  млрд лет.

Цирконы двупироксенового плагиогнейса представлены слегка окатанными, удлиненными идиоморфными кристаллами, серыми и темными в CL (рис. 1). В части зерен цирконов совместно присутствуют тонкие белые и черные каймы. Зональность в зернах цирконов, в основном, затушеванная осцилляционная или мозаичная. Цирконы характеризуются величиной Th/U от 0.81 до 1.90, низким содержанием Th (в среднем ~ 103 ppm, кроме 12.1) и U (в среднем ~ 91 ppm, кроме 9.1 и 12.1).

Из 20 проанализированных U-Pb методом зерен цирконов значительная часть (16 анализов) образует на графике с конкордией практически непрерывный интервал с <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb возрастом от 3066 до 2840 млн лет (рис. 1). В этой группе возможно рассчитать два кластера со значениями конкордантного возраста 2991 ± 11 и 2920 ± 11 млн лет, соответственно. По морфологии зерен и окраске их в CL какие-либо существенные различия не наблюдаются. Можно предположить, что более молодой конкордантный кластер цирконов образован в результате потери свинца («сползания по конкордии») цирконом возраста около 2990 млн лет.

Для древних архейских цирконов (14.1 и 5.1) спектры распределения REE (рис. 2а) наиболее диф-



Рис. 1. CL-изображения с положением точек анализа и значением <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb возраста и диаграмма с конкордией для циркона из двупироксенового плагиогнейса обр. 169-1



Рис. 2. Распределение REE в цирконе из двупироксенового плагиогнейса (обр. 169-1) *а* – магматические ядра с возрастом > 3066 млн лет; *б* – циркон с конкордантным возраст 2991 ± 11 млн лет; *в* – циркон с конкордантным возраст 2920 ± 11 млн лет; *г* – циркон с возрастом в интервале ~ 1928–2894 млн лет

ференцированы от La к Lu. Суммарное содержание REE сильно варьирует (от 732 до 2123 ppm), слабо проявлена Eu-аномалия (Eu/Eu\* = 0.06–0.11), Th/U отношение изменяется в пределах от 0.09 до 0.86. Для точки 14.1 установлена высокая концентрация Hf (12430 ppm), анализ 5.1 характеризуется обогащением по Y (3478 ppm) и P (1102 ppm).

Спектры распределения REE, полученные для конкордантных цирконов с возрастом 2991 ±11 млн. лет, имеют четкую дифференциацию от легких к тяжелым REE, но с большой вариацией значений (отношение Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> варьирует от 264 до 9738) (рис. 26). Для цирконов этой группы характерна отрицательная аномалия по Eu (Eu/Eu\* в среднем 0.27), положительная Ce-аномалия проявлена четко (Ce/Ce\* в среднем 23), характерно низкое суммарное содержание REE (в интервале 208–602 ppm, кроме точек 9.1 и 12.1). Стоит отметить пониженное содержание Th и U (кроме точек 9.1 и 12.1), при этом отношение Th/U является характерным для магматических цирконов (Th/U от 0.56 до 0.95). Содержание Ті в цирконе позволяют оценить температуру его кристаллизации в интервале 698–802 °C по Ті-термометру [Watson et al., 2006]. Цирконы (кроме точек 9.1 и 12.1) характеризуются пониженным содержанием Р (в среднем 173 ррт), Y (в среднем 555 ррт). Для всех точек получена средняя концентрация Hf (в среднем 8111 ррт).

Для цирконов с конкордантным возрастом 2920  $\pm$  11 млн. лет спектры распределения REE (рис. 2в) имеют схожий характер с цирконами, рассмотренными выше. Четко проявлена дифференциация от La к Lu (отношение Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> варьирует от 1230 до 6507) с проявленной Се-аномалией (Ce/Ce<sup>\*</sup> = 8.9–51.6) и отрицательной аномалией по Eu (Eu/Eu<sup>\*</sup> = 0.19–0.43). Содержание Th и U практически не отличается друг от друга: содержание Th колеблется в интервале от 94 до 177 ppm, содержание U составляет в среднем 188 ppm. Th/U отношение варьирует от 0.55 до 0.89. Средняя температура образования цирконов этой группы определена как 730 °C.

Цирконы с <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb возрастом в интервале 2697–2848 млн лет также имеют дифференцированные спектры распределения (рис. 2г), однако среди них четко выделяется циркон 18.1 с пологим спектром распределения HREE, низким Th/U отношением (Th/U = 0.21) и высокими содержаниями Hf (11385 ppm). Цирконы с возрастом 2920  $\pm$  11 млн лет по содержанию элементов-примесей практически не отличаются от цирконов более древнего конкордантного кластера. Отличие только по содержанию Y (в среднем 1002 ppm для всех точек, кроме 4.1).

Цирконы из двупироксеновых плагиогнейсов характеризуются  $\varepsilon_{\rm Hf}$  от –3.7 до 1.0 и палеоархейским модельным возрастом –  $T_{\rm Hf}^{\rm C}$  (DM) = 3.3–3.6 млрд лет.

Таким образом, анализ внутреннего строения цирконов из двупироксенового плагиогнейса, а также содержание элементов-примесей и распределение REE в них дает основание предположить, что циркон магматического генезиса из плагиогнейсов имеет возраст 2991  $\pm$  11 млн лет. Согласно изотопному Hf составу магматического циркона, главным источником образования двупироксеновых плагиогнейсов являлась древняя континентальная кора  $T_{\rm Hf}^{\rm C}$  (DM)>3.3 млрд лет.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-35-00229/18 мол\_а). Изучение геохимии циркона является вкладом в выполнение темы НИР ИГГД РАН (№ 0153-2019-0002).

- Бибикова Е.В. Уран-свинцовая геохронология ранних этапов развития древних щитов. М.: Наука. 1989. 179 с.
- Гусев Н.И., Пушкин М.Г., Круглова А.А., Сергеева Л.Ю., Богомолов В.П., Строев Т.С., Молчанов А.В., Граханов С.А., Матюшков А.Д., Назаров Д.В., Морева Н.В., Николаева Л.С. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Лист R-49 Оленек. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2016. 448 с.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.L. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. Contributions to Mineralogy and Petrology. 2002. Vol. 143. P. 602–622.
- Hanchar J.M., van Westrenen W. Rare earth element behavior in zircon-melt systems. Elements. 2007. Vol. 3. P. 37–42.
- Heaman L.M., Bowins R., Crocket J. The chemical composition of igneous zircon suites: Implication for geochemical tracer studies. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. Vol. 54. P. 1597–1607.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. Vol. 53. P. 27–62.
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile. Contributions to Mineralogy and Petrology. 2006. Vol. 151. P. 413–433.

# МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ЛОКАЛЬНОГО U-Pb ДАТИРОВАНИЯ МИНЕРАЛА-ГЕОХРОНОМЕТРА БАДДЕЛЕИТА ИЗ ПОРОД ОСНОВНОГО СОСТАВА

## Середа Е.Е., Бережная Н.Г., Родионов Н.В., Львов П.А., Антонов А.В., Сергеев С.А., Беляцкий Б.В.

Всероссийский Научно-Исследовательский Геологический Институт им. А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург

Проблема датирования пород основного и ультраосновного состава часто связана с отсутствием в этих породах автохтонного циркона, поэтому бадделеит является единственным минералом-геохронометром, пригодным для высокоточного U-Pb датирования пород данного типа.

Бадделеит – простой оксид циркония (ZrO<sub>2</sub>). Впервые был обнаружен на Шри-Ланке Джозефом Бадделеем в 1892 году. Помимо земных пород встречается в лунных, а также в некоторых ахондритовых метеоритах. Бадделеит земного происхождения образует месторождения в карбонатитах (Ковдор, Палабора), а в качестве акцессорного минерала встречается в самых разнообразных породах: кимберлитах, щелочных сиенитах, породах расслоенных мафических интрузивов, диабазовых дайках, габбровых силлах анортозитах и др. [Bayanova, 2006].

Благодаря достаточным концентрациям урана и отсутствию нерадиогенного Рb бадделеит подходит для уран-свинцового датирования, но из-за низких концентраций минерала в породе, небольших размеров кристаллов (менее 50 мкм) и их уплощенновытянутой формы выделение бадделеита в тяжелых жидкостях, как правило, не даёт удовлетворительного результата. Для выделения монофракции бадделеита в лаборатории ЦИИ «ВСЕГЕИ» СПб используется методика на водной основе, первоначально разработанная в Швеции [Soderlund, 2002]. Освоенная сотрудниками сектора пробоподготовки ЦИИ ВСЕГЕИ, методика была адаптирована и модифицирована.

Первым шагом, гарантирующим успешное выделение, является обнаружение бадделеита в шлифе на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 (рис. 1).

Если в шлифе идентифицировано хотя бы одно зерно бадделеита размером более 25-30 микрон, штуфной образец подвергается дроблению в соответствии со своей зернистостью и последовательному истиранию и грохочению на ситах для получения фракции менее 100 мкм. Полученный порошок смешивается с детергентом и водой и закладывается на сепарационный стол, режим работы которого подбирается индивидуально для каждого типа проб. Из полученного после разделения на столе концентрата удаляется магнитная фракция, после чего под бинокулярном из навески тяжелой немагнитной фракции в воде вручную выбираются кристаллы бадделеита.

Далее они имплантируются в эпоксидную смолу (шайба диаметром 2.5 см) вместе с зернами междуна-



Рис. 1. Фото сростка бадделеита (Spectrum 1) и циркона (Spectrum 2) из габбродолеритов дайкового комплекса Западно-Карельского домена Фенноскандинавского щита и спектры состава точек, полученные на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500



Рис. 2 Изображение сростков бадделеита и циркона из габбродолеритов дайкового комплекса Западно-Карельского домена Фенноскандинавского щита в обратно-отраженных электронах – А, и в проходящем свете – Б



Рис. 3. Изотопные U-Pb диаграммы с конкордией для бадделеита и циркона из габбродолеритов дайкового комплекса Западно-Карельского домена Фенноскандинавского щита

родных стандартов: для нормализации U-Pb отношении используется стандарт бадделеита Phalaborwa, а в качестве концентрационного стандарта – циркон 91500.

Затем на поверхность шайбы наносится токопроводящее золотое покрытие толщиной 150 ангстрем и зерна минералов документируются с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan MX2500 и системы CLI/QUA2 для получения изображений в обратно-отраженных электронах (BSE) и катодолюминесцентных (CL), выявляющих внутреннюю структуру и зональность зёрен минерала.

Датирование осуществляется методом SIMS (вторично-ионная масс-спектрометрия при помощи прибора SHRIMP-II (Sensitive High Resolution Ion Micro Probe), главная область применения которого – локальное высокоточное геохронологическое датирование по акцессорным минералам. Прибор позволяет также осуществлять измерения концентрации элементов U, Th, Pb, Hf, REE в минералах.

Измерения U-Pb отношений проводятся по принятой в ЦИИ схеме, описанной в работе [Williams, 1998]. Обработка полученных данных осуществляется с помощью программы SQUID [Ludwig, 2001]. Построение графиков Аренса-Везерилла [Wetherill, 1956] с конкордией проводится с использованием программы ISOPLOT/EX [Ludwig, 2003]. Коррекция на нерадиогенный свинец проводится по измеренному <sup>208</sup>Pb и современному изотопному составу свинца в модели Стейси-Крамерса [Stacey and Kramers, 1975].

В качестве примера успешного применения сепарационной методики на водной основе нами был выделен и продатирован бадделеит из пород раннекарельского габбродолеритового дайкового комплекса Западно-Карельского домена Фенноскандинавского щита.

Породы отличаются свежим обликом и массивной текстурой, хотя и локально подверглись довольно интенсивным процессам амфиболизации, эпидотизации, хлоритизации и карбонатизации. Из акцессорных минералов характерны рудные минералы, титанит, ильменит и циркон. Вторичные преобразования являются результатом наложенного метаморфизма эпидот-амфиболитовой фации, либо действием автометасоматоза.

Выделенный из данной породы бадделеит имеет форму обломков со следами гранного комплекса размером до 50 мкм, в которых наблюдаются ростовые взаимоотношения с цирконом. Бадделеит находится в центральных частях обломков, циркон замещает бадделеит и располагается по периферической части обломков и вдоль трещин. В оптическом изображении бадделеит имеет более темный коричневый цвет, в обратно-отраженных электронах – напротив, обладает более сильным свечением (рис. 2).

По результатам U-Pb датирования для бадделеита был получен конкордантный возраст 2068±35 Ма (рис. 3), содержание U варьирует в диапазоне 33-93, содержание Th варьирует в диапазоне 1-65, Th/U отношение в основном находится в диапазоне 0.02-0.16.

Для циркона был получен конкордантный возраст 1866±22 Ма, содержание U варьирует в диапазоне 15-74, содержание Th варьирует в диапазоне 4-79, Th/U отношение находится в диапазоне 0.12-0.92.

Таким образом был получен как возраст магматической кристаллизации пород, так и возраст метаморфических преобразований.

Данная работа была проведена в рамках выполнения тематических и опытно-методических работ, связанных с геологическим изучением недр ФГБУ «ВСЕГЕИ» № 049-00009-18-00. Авторы выражают благодарность Мысковой Т.А. за предоставленный геологический материал.

- Bayanova T.B. Baddeleyite: A Promising Geochronometer for Alkaline and Basic Magmatism // Petrology. 2006. V. 14. P. 187-200.
- Ludwig, K.R. SQUID 1.02, A User Manual, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, 2001.
- Ludwig, K.R. User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, 2003.
- Soderlund, U., and L. Johansson, A simple way to extract baddeleyite (ZrO2) // Geochemistry Geophysics Geosystems. 2002. V. 3. P. 1-7.
- Stacey, S. and Kramers, J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth and Planetary Science Letters. 1975. V. 26. P. 207-221.
- Wetherill, G.W. Discordant uranium-lead ages // Transactions, American Geophysical Union. 1956. V. 37. P. 320-326.
- Williams, I.S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe // McKibben, M.A., Shanks III, W.C. and Ridley, W.I. (eds), Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes // Reviews in Economic Geology. 1998. V. 7. P. 1-35.

## ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО АРСЕНОПИРИТА

## Сильянов С.А.<sup>1</sup>, Князев Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Silyanov-s@mail.ru, <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный научный центр КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Yuvknyazev@mail.ru

В последние десятилетия арсенопирит (природный и синтетический) изучен различными экспериментальными методами. Исследования показывают вариации химического состава минерала [Сазонов и др., 2016]; наличие различных форм нахождения золота в нем [Genkin et al., 1998; Cabri et al., 2000; Кравцова и др., 2015]. Многими исследователями рассмотрена и структура минерала. Показано, что элементарной единицей минерала является октаэдр, в центре которого расположен атом железа в низкоспиновом состоянии. Подобные октаэдры в стехиометричном минерале образованы равным количеством атомов S и As, а при нарушении стехиометрии (структурной и химической)допускается иное соотношение анионов [Мурзин и др., 2003; Bindi et al., 2012; Сазонов и др., 2016; Кирик и др., 2017].

В данном сообщении мы приводим результаты Мёссбауэровского исследования 31 образца природного арсенопирита ряда золоторудных месторождений и рудопроявлений Енисейского кряжа (Россия, Сибирь). Мёссбауэровские спектры измерены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с Мёссбауэровским источником Co<sup>57</sup>(Cr). Анализ выполнен в ИФ СО РАН, г. Красноярск (аналитики О.А. Баюков, Ю.В. Князев).

Наши данные показывают, что структура природного минерала образована набором октаэдров



Рис. 1. Результаты Мёссбауэровского эксперимента. а – спектры двух образцов арсенопирита; б – распределение P(QS) по ионам железа

с различным составом анионной части (рис. 1а, б). Подобные октаэдры характеризуются анионным окружением, образующим непрерывный ряд  ${6S} \leftrightarrow {3S3As} \leftrightarrow {6As}$ . Разупорядочение координационного окружения атома железа коррелирует с изменением химической стехиометрии минерала. Однако, даже в химически высокостехиометричных образцах арсенопирита нами установлены позиции железа, отличные от идеальной {3S3As}. Подобные вариации в локальном окружении железа фиксируются и рентгеноструктурным анализом, однако, метод не устанавливает наличия минеральных фаз, характерных для разных составов координационной сферы железа (например, октаэдр состава {6S} отвечает пириту, а {6As} – леллингиту). Данный факт позволяет нам предполагать, что подобные искаженные октаэдры не образуют рентгеноразличимых кластеров, а распределены в структуре хаотично.

Кроме того, путем расчета вероятностей квадрупольного расщепления в ряде образцов нами выделены нестандартные конфигурации железа в структуре минерала (рис. 16). Расчеты показывают, что величина изомерного химического сдвига (IS) квадрупольных дублетов, равная ~0.10-0.17 мм/с соответствует ионам с тетраэдрической координацией. Известно, что элементарная ячейка арсенопирита содержит 24 свободные тетраэдрические позиции (рис. 2), нами предполагается, что катионы железа с пониженной симметрией занимают подобные пустоты в структуре минерала. Доля таких атомов железа, по нашим данным, может достигать 18 % от общего содержания.

Выход железа в тетраэдрические позиции структуры минерала не отмечался ранее. Факторы, обуславливающие подобное поведение железа, также не обсуждались в научной литературе. Наиболее простым, по нашему мнению, объяснением вариаций в структуре является изменение физико-химических условий при образовании минерала.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о сложности кристаллической структуры арсенопирита и обуславливают необходимость дальнейших исследований в этом направлении.



Рис. 2. Тетраэдрические пустоты в структуре арсенопирита

- Кирик С.Д., Сазонов А.М., Сильянов С.А., Баюков О.А. Исследование разупорядочения в структуре природного арсенопирита рентгеноструктурным анализом поликристаллов и ядерным гамма-резонансом // Журнал Сибирского федерального университета, серия техника и технологии. 2017. B10(5). С. 578–592.
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-восток России) // Геохимия. 2015. В11. С. 991–999.
- Мурзин В.В., Семенкин В.А., Суставов С.Г., Кринов Д.И., Пикулев А.И., Мильдер О.Б. Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным Мёссбауэровской спектроскопии // Геохимия. 2003.В8. С. 893–902.

- Сазонов А.М., Кирик С.Д., Сильянов С.А., Баюков О.А., Тишин П.А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский кряж) // Минералогия. 2016. ВЗ. С. 53–70.
- Bindi L., Moëlo Y., Léone P., Suchaud M. Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry Loire-Atlantique, France: Crystal structure and Mossbauer study // Canadian Mineralogist. 2012. V50. 471–479.
- Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A., Crozier E.D., Sutton S.R., McMahon G., Jiang D-T. Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Canadian Mineralogist. 2000. V38. 1265–1281.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Yu.G., McMahon G., FriedlJ., Kerzin A.L., Gamyanin G.N. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // EconomicGeology. 1998. V93(4). 463–487.

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛАУКОНИТА КАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

#### Симакова Ю.С., Лютоев В.П., Лысюк А.Ю.

## Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, yssimakova@geo.komisc.ru

Южноуральское Каринское проявление глауконита находится на правом берегу р. Синары в 1 км к югу от д. Карино (Челябинская область). Продуктивная пластообразная залежь, сложенная морскими осадками фадюшинской свиты верхнего мела (кампан-маастрихт), представлена глинистыми глауконитовыми песчаниками зеленого, синеватозеленого и буровато-зеленого цвета.

Кристаллохимические особенности глауконита Каринского месторождения были изучены с использованием данных микрозондовой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК и Мёссбауэровской спектроскопии.

Зерна глауконита имеют округлую или удлиненную веретенообразную типичную глобулярную форму (рис.1, a, b, c), размеры в среднем от 0.10 до 0.35 мм и зеленую, либо темно-зеленую окраску. Их поверхность нередко покрыта трещинами синерезиса (рис.1, с, d). На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что глауконит сложен произвольно ориентированными изометричными пластинками (рис.1, е, f). Подобная ламеллярная микроструктура зерен подтверждает «зрелую» природу глауконита.

Содержание оксидов элементов в глауконите (по данным микрозондового анализа) варьирует в следующих пределах:  $K_2O - \text{ or } 4.60 \text{ до } 8.69\%$ ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(общее) – от 14.67 до 21.74%; MgO – 4.07 до 6.27%; CaO – от 0.37 до 1.26%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7.17 до 13.17%; SiO<sub>2</sub> – от 47.86 до 59.58%.

На дифрактограммах глауконит диагностируется по серии базальных отражений 00l с межплоскостными расстояниями d/n≈10.0, 5.0 (очень слабое), 3.35Å, а также по небазальным рефлексам (*hkl*), наиболее интенсивные из которых: d/n≈ 4.53 (020), 2.59 (130), 2.40 (13-2), 1.510 Å (060). При насыщении образца зеленого глауконита этиленгликолем базальный рефлекс 001

Пик	$v_{\rm max},  {\rm cm}^{-1}$	FWHM, cm <sup>-1</sup>	L/G	A, %	Мода		
			Характеристич	еские частоты			
1	1121	113	0.0	4	v <si-o-si></si-o-si>		
2	1077	74	0.0	19	v <si-o-si></si-o-si>		
3	1026	48	0.4	10	v <si-o-si></si-o-si>		
4	992	57	0.0	26	v <si-o-si></si-o-si>		
5	957	46	1.2	7	v <si-o-si></si-o-si>		
6	914	66	14	4	v <si-o-al></si-o-al>		
7	818	83	0.0	2	$\delta[(Mg)Fe^{3+}OHFe^{3+}]$		
8	677	53	0.0	1	<i>v</i> [Fe <sup>3+</sup> -O]		
9	533	79	0.2	4	v[Al-O] ?		
10	497	48	1.9	13	v[Mg-O] ?		
11	460	24	0.3	4	δ <si-o-si(al)></si-o-si(al)>		
12	437	20	11	4	Т		
13	431	49	0.0	3	Т		
		Валентные коле	бания ОН-груп	п, связанные ка	тионные пары		
1	3534.4	50.4	0.0	25.7	<i>v</i> OH – <b>Fe<sup>3+</sup>OHFe<sup>3+</sup></b>		
2	3543.2	32.9	0.2	7.7	v OH –MgOHFe <sup>2+</sup>		
3	3558.4	26.5	0.0	5.2	<i>v</i> OH –MgOHFe <sup>3+</sup> , AlOHFe <sup>2+</sup>		
4	3566.2	22.5	0.2	7.9	v OH –nAlOHFe <sup>3+</sup>		
5	3583.9	29.1	0.4	18.9	v OH – <b>MgOHMg</b>		
6	3604.8	24.0	5.0	9.9	v OH –AlOHMg		
7	3619.0	40.0	0.0	16.3	v OH – <b>AlOHAl</b>		
8	3647.3	42.8	0.6	8.4	v OH – <b>AlOHAl</b>		

Таблица 1. Декомпозиция	ИК-спектра	глауконита
-------------------------	------------	------------



Рис. 1. СЭМ изображения зерен глауконита (a, b, c), микроструктуры их внешней (d) и внутренней поверхности, сложенной ламеллярными частицами (e, f), сферических образований на поверхности глауконитовых зерен (g, h)

Дублеты	Т, К	IS,мм/с	QS,мм/с	A, %.	G,мм/с	Типы катионного окружения
$D1 Ea^{3+}$	290	0.3542	0.2383	29	0.33	<b>3Fe<sup>3+</sup></b> , 2MgFe <sup>2+</sup> ,
DIFe	80	0.4603	0.2634	26	0.321	<b>2Fe<sup>3+</sup>Al</b> , $2Fe^{2+}Fe^{3+}$
$D2 E_{a}^{3+}$	290	0.3553	0.57	24	0.33	2 A IE -3+ 2M - E-3+
D2 Fe <sup>3+</sup>	80	0.4604	0.582	23	0.34,	ZAIFe <sup>2</sup> , Zwigfe <sup>2</sup>
$D2 E_{2}^{3+}$	290	0.38,	0.82	37	0.672	2MgAl, 2Fe <sup>3+</sup> Mg,
D5 Fe	80	0.44	0.834	41	0.744	AlMgF $e^{2+}$ , 2F $e^{3+}Fe^{2+}$
$D4 E_{2}^{2+}$	290	0.90 <sub>6</sub>	2.0,	4	0.5	$2E_{3}^{3+}AL_{2}M_{2}^{2} 2E_{2}^{2+}E_{3}^{3+}$
D4 Fe	80	1.21 <sub>6</sub>	2.6	4	0.427	zre Al, Swig, zre re
D5 Eo <sup>2+</sup>	290	1.042	2.41 <sub>6</sub>	2	0.3	$M_{\alpha} = c_{1}^{2+} = c_{1}^{3+} 2 = c_{2}^{2+} = A_{1}^{2} = A_{$
D5 Fe <sup>2</sup>	80	1.362	2.67 <sub>3</sub>	2	0.214	Mgree ree, 2ree Al, 2Mgree
D6 Eo <sup>2+</sup>	290	1.192	2.722	4	0.313	2MgEo <sup>3+</sup> AlMgEo <sup>2+</sup> 2Eo <sup>3+</sup> Eo <sup>2+</sup>
D6 Fe <sup>2+</sup>	80	1.32,	3.01 <sub>4</sub>	4	0.335	Zwigre , Anvigre , 2re re-

Таблица 2. Параметры Мёссбауэровских спектров глауконита при 290 и 80 К и типы катионного окружения

с межплоскостным расстоянием d/n  $\approx 10.0$  Å делится на два менее интенсивных отражения с d/n = 10.27 и 9.88 Å соответственно, что свидетельствует о присутствии в образце двух фаз: слюдистой (глауконитовой) и смешанослойной глауконит/смектитовой с содержанием разбухающей компоненты 10-15 %. В области 060 на дифрактограмме неориентированных образцов отмечается рефлекс с d<sub>060</sub> = 1.511 Å (*b* = 9.066 Å), характерный для типичного глауконита.

Анализ ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп показал, что в глауконитовых зернах присутствуют связанные ОН-группами катионные пары R<sup>3+</sup>–R<sup>3+</sup> (Al–Al, Al–Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>–Fe<sup>3+</sup>), R<sup>2+</sup>–R<sup>3+</sup> (Al–Mg, Al–Fe<sup>2+</sup>, Mg–Fe<sup>3+</sup>) и R<sup>2+</sup>–R<sup>2+</sup> (Mg–Mg, Mg–Fe<sup>2+</sup>) в пропорции 3.9:1:1.8, рассчитанной по суммарным интенсивностям соответствующих интегральных интенсивностей индивидуальных ОН-полос (табл. 1).

Наиболее высокие значения интегрального поглощения отмечены у полос Fe<sup>3+</sup>OHFe<sup>3+</sup>, AlOHAl, MgOHMg, то есть однородных моновалентных катионных пар. Степень окисления железа по данным ИКС очень высокая –  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.89 - 0.82$  ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.12 - 0.22$ ).

Результаты Мёссбауэровской спектроскопии (табл.2, выделенные комбинации) хорошо согласуются с результатами ИК-определения наборов катионных пар, координирующих октаэдрические ОН-группы. Полученные значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.885$ (290 K), 0.895 (80 K) или  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.13$  (290 K), 0.12 (80 K) соответствуют аналогичным значениям, рассчитанным из ИК-спектров ОН-групп при отнесении полосы поглощения 3 в табл.1 с максимумом 3558 см<sup>-1</sup> к MgOHFe<sup>3+</sup>.

Кристаллохимические формулы минералов были рассчитаны на основании результатов микрозондового анализа, они приведены в таблице 3 в формульных единицах (ф.е.) с учетом степени окисления железа по данным Мёссбауэровской спектроскопии и катионного состава по данным ИКС. Преобладающим

Таблица 3. Кристаллохимические формулы глауконита (ф. е.)

	Катионы										
№ обр.	тетраэдр	рические		октаэдрические				межслоевые			Fe <sub>i</sub>
	Si	<sup>IV</sup> Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	<sup>VI</sup> Al	Mg	Σ	Ca	K	Na	
1	3.75	0.25	0.71	0.09	0.71	0.59	2.10	0.05	0.48	0.06	0.50
2	3.76	0.24	0.65	0.08	0.76	0.59	2.08	0.06	0.38	0.17	0.46
3	3.77	0.23	0.94	0.12	0.40	0.57	2.02	0.06	0.70	0.02	0.70
4	3.66	0.34	1.08	0.13	0.30	0.52	2.04	0.04	0.76	0.04	0.78
5	3.77	0.23	0.75	0.09	0.73	0.47	2.05	0.09	0.47	_	0.51
6	3.61	0.39	1.00	0.13	0.46	0.41	2.01	0.08	0.76	_	0.68
7	3.56	0.44	1.06	0.13	0.39	0.49	2.07	0.05	0.74	_	0.73
8	3.85	0.15	0.68	0.09	0.83	0.42	2.02	0.06	0.46	0.01	0.45
9	3.80	0.20	0.71	0.09	0.71	0.60	2.11	0.09	0.39	_	0.50
10	3.77	0.23	0.83	0.10	0.61	0.50	2.04	0.08	0.48	0.07	0.59
11	3.75	0.25	0.96	0.12	0.42	0.55	2.04	0.03	0.74	_	0.70

катионом октаэдрической сетки минерала является <sup>V1</sup>Fe<sup>3+</sup> (0.72–1.18 ф.е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.30–0.83 ф.е. Степень железистости (Fe–индекс) Fe<sub>i</sub> =<sup>V1</sup>Fe<sup>3+</sup>/(<sup>V1</sup>Fe<sup>3+</sup> + <sup>V1</sup>Al<sup>3+</sup>), варьирует от 0.46 до 0.78, а содержание межслоевого калия колеблется от 0.35 до 0.75 ф.е.

Интересной особенностью глауконитовых глобул Каринского месторождения являются рассеянные по их поверхности зерна размером 1–3 микрона (рис.1g, h), отличающиеся под электронным микроскопом более светлым контрастом, сложенные произвольно-ориентированными изометричными пластинками, так же, как и основная масса глауконита, но имеющие несколько другой химический состав. По сравнению с глауконитовыми зернами в них существенно ниже содержание Fe, Al, Mg, K, и выше Si, минерал предположительно соответствует иллит/смектитовой фазе с преобладанием смектита и низким слоевым зарядом.

**Выводы.** Глауконит Каринского месторождения характеризуется относительно высоким содержанием К, Fe, Mg. Наблюдается прямая корреляция между содержанием суммарного железа и калия.

По данным Мёссбауэровской спектроскопии Fe<sup>2+</sup> занимает не более 10 % от общего содержания железа в глауконите.

Изученный нами минерал соответствует по кристаллохимическому составу «зрелому» глаукониту, формировавшемуся при медленном созревании глауконитовых зерен с постепенным увеличением слюдистых слоев в структуре. Глауконит содержит в своей структуре небольшое (10-15%) количество разбухающих слоев. Можно предположить, что смектит являлся «прекурсором» при образовании глауконита.

# ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ЗУН-ТОРЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

#### Смелый Р.В., Канева Е.В., Ощепкова А.В., Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, srv47@yandex.ru

Донные отложения континентальных озер являются природными архивами и несут информацию об изменениях режима осадконакопления, связанного с изменениями природной среды и климата в прошлом. Особый интерес представляет изучение осадков озер Восточной Сибири для палеоклиматических реконструкций континентальных регионов. Индикаторами изменения режима осадконакопления могут служить такие минеральные группы как карбонатные минералы, кварц, глинистые минералы, полевые шпаты и некоторые другие.

Объектом настоящего исследования являются донные отложения озера Зун-Торей, расположенного в пределах Торейской впадины на юге Восточного Забайкалья и входящего в систему Торейских озёр. Зун-Торей – бессточное солоноватое озеро, площадь водного зеркала озера составляет 302 км<sup>2</sup> при глубине около 7 м. Керн диаметром 6-8 см и длинной 94 см был отобран гравитационным керноотборным устройством ударно-канатного типа и поделен на части с шагом 1 см. Масса каждого сантиметра керна была распределена среди различных методов анализа.

Целью настоящей работы является сравнение различных методик определения минерального состава озерных карбонатно-силикатных отложений: с помощью рентгенофазового дифракционного анализа методом Ритвельда и методом регуляризованных ссылочных отношений. Для сопоставления результатов был также применен расчётный физико-химический анализ на основе данных об элементном составе.

Методом рентгеновской дифракции определяется минералогический состав керна донных отложений, а также производится количественное определение идентифицированных фаз в порошковом образце. Определение минерального (фазового) состава проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Дифрактометр оснащен сцинтилляционным детектором и зеркалом Гёбеля. Источником СиКа излучения служит рентгеновская трубка с Си-анодом. Напряжение и ток рентгеновской трубки: 40 кВ, 40 мА. Измерения проводили в пошаговом режиме: шаг сканирования - 0.02° 20 в диапазоне дифракционных углов 20 от 3° до 80°, время экспозиции – 1 с, вращение образца – 15 об/мин. Образцы для измерения готовили набивкой и выравниваем порошка в специальной кювете. Обработка дифрактограмм выполнена с использованием двух пакетов программных средств – программа TOPAS 4 (метод Ритвельда) [Bruker..., 2008] и пакет «ИПС ФИ» (метод регуляризованных ссылочных интенсивностей) [Якимов и др., 2009]. Определение содержания основных породообразующих элементов были выполнены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией S8 Tiger (Bruker AXS). Физико-химическое моделирование (ФХМ) выполнено с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010].

В образцах донных отложений озера Зун-Торей были идентифицированы следующие фазы (в скобках указан № в базе данных PDF [ICDD]): кварц SiO<sub>2</sub> (86-1560); карбонаты: доломит Ca(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (34-517), анкерит Ca(Fe,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (84-2066, 84-2067), кальцит CaCO<sub>3</sub> (72-1651, 86-2336); полевые шпаты: анортоклаз (Na,K)(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub> (9-478), альбит NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (9-466); слоистые силикаты: иллит KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (9-343, 29-1496, 43-685), клинохлор (Mg,Fe)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (29-701) и палыгорскит Mg<sub>5</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (88-1951).

Результаты расчетов зависимости содержания минеральных групп по глубине керна тремя упомянутыми способами: с помощью программы TOPAS 4 (PDF-2, 2007 г.), программы ИПС ФИ (PDF-4, 2001 г.) и физико-химического моделирования (ФХМ) исходя из элементного состава, демонстрируют удовлетворительное согласие поведения зависимости содержания кварца, карбонатов и полевых шпатов от глубины. Расхождение между результатами определения содержания полевых шпатов больше, чем для кварца и карбонатов. Идентификация полевых шпатов затруднена из-за часто присутствующих изоморфных примесей в калиевом полевом шпате, изменением упорядоченности позиций катионов Al и Si в плагиоклазах, суперпозицией пиков кварца с относительно высоким уровнем его содержания. Как и ожидалось, наибольшее расхождение между определениями наблюдается для слоистых силикатов (илов, глин, слюд и др.). Работа по расшифровке результатов рентгеновского дифракционного анализа слоистых силикатов, особенно глинистых минералов, является сложной задачей и требует использования специальных процедур обработки

Пары методов оценки минерального состава	Кварц С ср. – 16 %, мас.		Карбонаты С ср. – 25 %, мас.		Полевые шпаты С ср. – 23 %, мас.		Слоистые силикаты С ср. – 33 %,мас.	
-	SD, мас. %	RSD	SD, мас. %	RSD	SD, мас. %	RSD	SD, мас.%	RSD
TOPAS 4 – ΦXM	3.1	19 %	2.6	11%	9.0	33%	5.2	16 %
ИПСФИ – ФХМ	2.8	18 %	4.4	18%	6.3	33%	6.0	18 %
ТОРАЅ 4 – ИПС ФИ	2.2	12 %	5.0	20%	5.7	21%	6.0	18 %

Таблица 1. Стандартное отклонение между тремя способами определения минерального состава

образцов и специализированного математического аппарата [Солотчина, 2009].

В табл. 1 даны стандартные отклонения (SD) и относительные стандартные отклонения (RSD) между тремя использованными способами определения минерального состава. В таблице приведены также средние содержания минеральных групп (С ср.). Исходя из приведенных данных, трудно отдать предпочтение какому-либо из рассмотренных методов оценки минерального состава. Стандартное отклонение между определениями содержания кварца и карбонатов составляет 2-5 мас. %, для полевых шпатов и слоистых силикатов оно несколько больше - 5-9 мас. %, при сопоставимых вариациях содержания в диапазоне приблизительно 10-40 мас. %. Относительное стандартное отклонение результатов определения для большинства пар методов составляет меньше 30 %, и такие определения следует считать количественными. Относительное стандартное отклонение более 30 % наблюдается между результатами рентгенофазового и физико-химического анализа для случая определения полевых шпатов, которое соответствует лишь приближенно-количественному определению.

В результате вывода, три рассмотренных способа определения минерального состава не являются полностью независимыми. В методах, основанных на измерении рентгеновской дифракции (TOPAS 4, ИПС ФИ) используются одни и те же экспериментальные данные, но разные вычислительные алгоритмы и процедуры обработки дифрактограмм. В способе, основанном на физико-химическом моделировании, наряду с данными рентгенофлуоресцентного элементного анализа, используются данные о качественном минеральном составе, полученные методом рентгеновской порошковой дифракции. Кроме того, вариации содержания некоторых элементов имеют выраженную корреляцию с вариациями содержания минеральных групп. Полученные данные позволяют оценить погрешность рентгенофазового порошкового анализа при определении содержания минеральных групп в карбонатно-силикатных осадочных породах при отсутствии альтернативного способа оценки этой погрешности.

- Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2009. 234 с.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2010. 287 с.
- Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Регуляризация метода ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. 2009. 2. С. 71-80.
- Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data (User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) 2008.
- 5. ICDD Products, http://www.icdd.com/products/

# ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБОНАТОВ РУДОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ МИХЕЕВСКОГО МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

## Сорока Е.И., Азовскова О.Б., Ровнушкин М.Ю., Леонова Л.В.

#### Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Михеевское месторождение медно-порфировых руд расположено в 20 км к Ю.-Ю.-З. от пос. Варна, в восточной части Челябинской области. Геологическое строение месторождения сложное. С поверхности оно перекрыто чехлом глин, суглинков, песков четвертичного, неогенового, палеогенового возраста мощностью около 5 м. Ниже развиты рыхлые щебнисто-глинистые образования (коры выветривания) мощностью от 15 до 100 м. На северном и южном флангах месторождения вскрыты 2 штока кварцевых диоритов и плагиогранитов. Между ними располагается дайковое поле с преобладанием гранитоидов того же состава. Штокверк Михеевского месторождения имеет форму вытянутого опрокинутого конуса (длиной 3000 м, шириной от 300 до 600—700 м). На месторождении выделены следующие основные типы рудоносных метасоматитов: калиевые метасоматиты, пропилиты, кварц-серицит-хлоритовые и кварц-серицитовые метасоматиты, аргиллизиты, реже – скарнированные породы [Грабежев, 2014; Plotinskaya et al., 2018]. Руды месторождения являются комплексными. Кроме

меди промышленное значение имеют золото, молибден, рений, серебро. Рудные минералы: пирит, халькопирит; реже встречаются борнит, магнетит, молибденит, теллуриды золота и серебра и др. В метасоматических породах месторождения встречаются карбонаты, обычно это кальцит, доломит, сидерит [Грабежев, 2014]. Однако систематического их изучения в связи с рудоносностью выделенных типов метасоматитов не проводилось. В настоящей работе приведены результаты исследований карбонатов из образцов рудоносных метасоматитов и кварцкарбонатных жил, отобранные в пределах рудных блоков в действующем карьере.

Исследования карбонатов проводились в полированных шлифах методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM-6390LV) и энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) (IncaEnergy 450; лаборатория ФХМИ, ИГГ УрО РАН). Кальцит обнаружен в виде жил и прожилков с кварцем, сфалеритом, пиритом, галенитом (рис. 1а) в образце Мих.1-14a/18, который отобран из карбонат-кварце-

№ П.П	Образец, (точки анализа)			Окислы		
		Ca	Mg	Mn	Fe	0
1	<b>Мих 1-14а/18</b> (1)	47.53				52.5
2	(11)	46.89				53.1
3	(41)	47.46				52.5
4	Мих 1-1/18 (96)	47.64			0.2	51.8
5	(98)	48.6			0.25	51.5
6	<b>Мих 1-136/18</b> (160)	24.86	9.37	0.27	12.39	53.1
7	(161)	24.99	9.28	0.33	12.19	53.2
8	(162)	25.15	8.66	0.31	13.85	52.0
9	(163)	25.07	8.96	0.29	13.03	52.7
10	(164)	25.11	8.8	0.39	13.43	52.3
11	Мих 5-10/18 (243)	0.21			53.6	45.1
12	(246)	0.22			52.7	46.1
13	(254)	0.31			52.9	43.5
14	(262)	0.16			56.9	41.7
15	(277)	0.16		0.5	62.8	36.2
16	(278)				62.5	37.2
17	(279)	0.18			60.9	38.3

Таблица 1. Состав карбонатов Михеевского месторождения (вес. %)

Примечание. Сумма приведена к 100 %.



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение карбонатов из метасоматических рудоносных пород Михеевского медно-порфирового месторождения (справа – примеры спектров): а) кальцит из карбонат-кварцевой сульфидизированной прожилковой зоны, обр. Мих 1-14а/18; б) кальцит из кварц-амфибол-эпидот-серицит-хлоритовой зоны метасоматитов, обр. Мих 1-1/18; в) скопление кристаллов сидерита в аргиллизированной породе, обр. Мих 5-10/18; г) ромбододэкаэдрические кристаллы сидерита в аргиллизированной породе, обр. Мих 5-10/18

вой прожилковой зоны с обильными (до сплошных) сульфидами. В породе преобладает кварц и серицит, хлорит, эпидот, амфибол, сульфидная вкрапленность, встречается магнетит; отмечаются реликты скарновой ассоциации – гранат-андрадит. Характерны высокие содержания Au, Ag, присутствие теллуридов и самородного золота. Судя по данным энергодисперсионной спектрометрии, жильный кальцит не содержит примесей (табл. 1). Почти такой же чистый кальцит встречается (рис. 1б) в метасоматизированной породе в ассоциации с кварцем, амфиболом (актинолитом), эпидотом, серицитом, хлоритом. Редко в кальците отмечается незначительная примесь FeO (табл. 1). В матрице породы часто встречается сфен и апатит. Из рудных минералов присутствует пирит.

Fe-доломит обнаружен в образце пропилитизированых метасоматитов (обр. Мих 1-13б/18), в карбонатной жиле с незначительной примесью кварца. По данным рентгенодифракционного анализа (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН, оператор О.Л. Галахова), образец 1-13б/18 состоит из доломита, кварца, кальцита, слюды, хлорита, плагиоклаза и сульфидов. По данным электронной микроскопии, в краевой части жилы и вмещающей породе обнаружены кварц, хлорит, эпидот, актинолит, слюда, апатит, сфен, рутил. Из рудных минералов, кроме пирита, обнаружен магнетит. В пирите наблюдаются включения сульфоарсенидов. Fe-доломит (анкерит) содержит FeO (12.19-13.85 вес %), а также MnO (0.27-0.39 вес %) (табл. 1).

Кроме того, в метасоматитах Михеевского месторождения встречается сидерит (FeCO<sub>3</sub>). Он обнаружен в аргиллизитовых метасоматитах (обр. Мих.5-10/18), где представлен в матрице породы в виде обособлений округлой формы (рис. 1в), которые при большем увеличении представляют собой скопления ромбододекаэдрических кристаллов сидерита (рис. 1г). Матрица образца состоит из хлорита, амфибола, гидрослюд, кварца. Встречается сфен, апатит, а также танталониобаты. В сфене наблюдаются включения рутила, которые выглядят как структуры распада. Рудные минералы представлены магнетитом и халькопиритом.

Таким образом, по результатам электронно-микроскопического изучения карбонатов метасоматических пород Михеевского Си-порфирового месторождения можно сделать некоторые выводы, которые пока носят предварительный характер. Отмечаются определенные закономерности распределения карбонатов по типам метасоматитов: в более высокотемпературных образованиях, метсоматизированных скарнированных диоритах и кварц-карбонатных прожилках и кварц-амфибол-эпидот-серицит-хлоритовых метасоматитах (обр. Мих.1-14а/18, Мих.1-1/18) присутствует чистый кальцит (табл. 1). В пропилитизированных, и, судя по сопутствующей минеральной ассоциации (преимущественно слюды, хлорит, амфибол-актинолит), более низкотемпературных по сравнению с вышеописанными метасоматитах (обр. Мих 1-13б/18) присутствует Fe-доломит с примесями марганца и железа (табл. 1). И, наконец, в образцах аргиллизированных низкотемпературных метасоматитов (обр. Мих.5-10/18) присутствует сидерит, редко с примесью марганца (табл. 1).

233

Известно, что по данным экспериментальных работ по моделированию кислотного метасоматоза в гранодиоритах [Зарайский, 1989], кальцит характерен для передовых зон метасоматических колонок, но встречается и в средних зонах вместе с Fe-доломитом. С повышением температуры (> 350 °C) и кислотности карбонаты, содержащие Fe и Mg, исчезают из колонок. Fe-доломит совместно с кальцитом появляется при увеличении активности  $X_{\rm CO2}$ >0.05. При  $X_{\rm CO2}$ =0.2 область развития Fe-доломита (анкерита) распространяется на всю область колонки. Кроме того, в опытах отмечается влияние давления, при его повышении наблюдается большая устойчивость водосодержащих фаз [Зарайский и др., 1981]. Одинаковые растворы с высоким отношение  $m_{\rm KCI}/m_{\rm H^+}$ , которые при стандартных параметрах опыта (T=300 °C, P=1.0 кбар) вызывают кварц-калишпатовое изменение породы, при 2.2 кбар приводят к образованию колонок с серицитом и хлоритом в тыловой зоне, а при 3.0 кбар – к аргиллизации (образованию кварца, гидрослюд, Fe-доломита). В некоторых опытах образуется Fe-магнезит, который образует изоморфный ряд с сидеритом (FeCO<sub>2</sub>). Таким образом, можно сделать предварительные выводы о том, что экспериментальные исследования находят свое подтверждение в изучении природных объектов, а детальные исследования карбонатов могут помочь в изучении формирования и распространения различных типов метасоматитов и их связи рудообразованием.

- Грабежев А.И. Новониколаевский Мо–Аи–Си– порфировый рудный узел (Южный Урал, Россия): петрогеохимия рудоносных гранитоидов и метасоматитов // Литосфера. 2014. № 2. С. 60-76.
- Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 340 с.
- Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Белявская О.Н. Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 218 с.

 Plotinskaya O.Y, Azovskova O.B, Abramov S.S., Groznova E.O., Novoselov K.A., Seltmann R., Spratte J. Precious metals assemblages at the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) as proxies of epithermal overprinting // Ore Geology Reviews, 2018. 94, P.239-260.

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ОКРАСКИ САПФИРОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАРЫН-ГОЛ (БУРЯТИЯ)

Сотникова В.Ф.<sup>1</sup>, Николаев А.Г.<sup>1</sup>, Кислов Е.В.<sup>2,3</sup>, Вантеев В.В.<sup>2,3</sup>, Асеева А.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, vasilina0917@gmail.com <sup>2</sup>Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, evg-kislov@ya.ru <sup>3</sup>Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ <sup>4</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, aseeva@fegi.ru

Цель данной работы – изучение природы окраски сапфиров с месторождения Нарын-Гол. Сапфир входит в группу ювелирных камней, который обладает ярким глубоким синим цветом и высокой твердостью. Данная разновидность относится к минеральному виду – корунду. Корунд является тригональной модификацией кристаллического глинозема – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обычные примеси - Cr, Fe, Ti, Mn, Ni, V и др. Кристаллическая структура корунда представляет собой полнейшую гексагональную упаковку из анионов О2-, в которой две трети октаэдрических пустот заняты ионами Al<sup>3+</sup>. Октаэдрические слои расположены таким образом, что в вытянутых вдоль оси С цепочках из октаэдров чередуются два заполненных октаэдра и один пустой [Платонов, 1984]. Месторождения благородного корунда разнообразны по происхождению. Выделяют магматические (в щелочных базальтах и лампрофирах), контактово-метасоматические (эндоскарновые в мраморах и плагиоклазитовые в мафитультрамафитах), метаморфогенные и россыпные месторождения. Главная роль в добыче ювелирных рубинов и сапфиров играют элювиальные (остаточные), элювиально-делювиальные (склоновые) и аллювиальные россыпи, образовавшиеся за счет магматических и контактово-метасоматических коренных источников [Киевленко, 2001].

Сапфиры для исследований отбирались с аллювиальных отложений р. Нарын-Гол. В геологическом плане данная территория представлена метаморфизованными осадочными породами верхнего ордовика Джидинской свиты ( $O_3Dz$ ) и эффузивными образованиями состоящих из лавовых потоков и покровов вулканитов базальт-трахибазальтов неоген-четвертичного возраста ( $\beta N_2 - Q_1$ ). Наибольшее распространение н исследуемой территории имеют голоцен-четвертичные аллювиально-делювиальные отложения (Q) [Асеева, 2018].

Оптические спектры сапфиров записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400 – 800 нм, с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски корундов была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов (х, у, z - коэффициенты цветности; λ – длина волны, р – густота, L-яркость основного цветового тона) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр», за основу расчетов брался источник света D65. Оптические спектры поглощения записывались с плоскопараллельных препаратов, запись спектров проводилась в обычном и поляризованном свете. Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

В видимом диапазоне наблюдаются несколько типов различных групп полос поглощений. По результатам анализов оптических спектров поглощения сапфиров они были выделены в две различные группы. Одна группа сапфиров имеет зеленый цвет с голубым оттенком, а вторая группа – яркий синий цвет. Химический анализ данных сапфиров показал, что в нем хромофором может быть исключительно железо [Асеева, 2018].

Оптические спектры поглощения первой группы имеют линии поглощения на длинах волн 455 и 575 нм (рис. 1). При интерпретации природы полосы поглощения на длине волны 455 нм были сделаны расчеты электронных переходов по диаграмме Танабе-Сугано конфигурации ионов системы d<sup>5</sup> в октаэдрическом поле для Fe<sup>3+</sup>. Результаты анализа показали, что данная полоса поглощения на длине волны 455 нм связана со спин-запрещённым переходом  ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E$  ( ${}^{4}G$ ) в электронной d-оболочке ионов Fe<sup>3+</sup> [Платонов, 1984; Burns, 1993]. В районе 575 нм наблюдается широкая интенсивная полосы поглощения, которая меняет интенсивность от направления поляризованного света и в этом случае данная полоса поглощения связана с механизмом переноса заряда, которая имеет природу Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>.



Рис. 1. Оптические спектры поглощения зеленых сапфиров с голубым оттенком

Данная линия имеет максимум поглощения при поляризации света вдоль оси С, что не противоречит с более ранними работами по исследованию окраски сапфиров [Платонов, 1984].

Оптические спектры поглощения второй группы имеют аналогичные по природе линии поглощения на длинах волн 455 и 586 нм (рис. 2). В отличие от первой группы спектров, в данной группе длинноволновая часть спектра имеет резкий подъем в ближней инфракрасной области и выходит за рабочие пределы прибора. По анализу литературных источников в области 870-880 нм в сапфирах присутствует интенсивная линия переноса заряда  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ , из этого можно предполагать, что яркая синяя окраска в сапфирах этого типа связана с появлением в структуре корунда ионов  $Fe^{2+}$ , а при более окислительных обстановках минералообразования ионы железа окисляются до трехвалентного состояния, что и приводит к образованию интенсивного зеленого оттенка в сапфирах.



Рис. 2. Оптические спектры поглощения синих сапфиров

- Асеева А.В., Кислов Е.В., Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В. Сапфиры Нарын-Гол (Джидинское вулканическое поле, Бурятия): минеральные ассоциации и изотопные характеристики // Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии: материалы V Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 45-летию Геологического института СО РАН. 2018. С. 34-36.
- Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М.: Земля, 2001. 582 с.
- Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984. 196 с.
- 4. Burns R.G. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge University Press, 1993. 551 p.

## АНАЛИЗ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТЕОРИТА NWA 12370

# Стенников А.В.<sup>1</sup>, Лоренц К.А.<sup>1</sup>, Воропаев С.А.<sup>1</sup>, Душенко Н.В.<sup>1</sup>, Федулов В.С.<sup>1</sup>, Кононкова Н.Н.<sup>1</sup>, Кочеров А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, voropaev@geokhi.ru

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, kocherov.andrey@gmail.com

Геохимическими методами описан, классифицирован и зарегистрирован новый метеорит NWA 12370. Метеорит определен как обыкновенный хондрит типа H5 S2 W1.

По результатам рамановской спектроскопии обнаружены четыре основные породообразующие фазы: форстерит, энстатит, троилит и Fe-Ni сплав. КР спектр зерен оливина из фрагментов метеорита был исследован в области 100-1300 см<sup>-1</sup>. Расположение линий  $v_1$ ,  $v_2$  в полученном спектре варьируется в узком интервале возле величин 853 и 820 см<sup>-1</sup>, соответственно. Согласно калибровочным кривым для оливина, большая часть характеризуется средним составом Fa<sub>20</sub>Fo<sub>80</sub>.

КР спектр пироксенов был исследован как для отдельных зерен, так и для матрицы между включениями оливина метеорита NWA 12370. Зерна пироксена имеют область, характерную для Mg-Fe серии энстатитферросилит (ортопироксен). Наиболее интенсивные линии соответствуют частотам 1007 см<sup>-1</sup>, 660/681 см<sup>-1</sup> и 336 см<sup>-1</sup>, что говорит о минерале состава En<sub>17</sub>Fs<sub>82</sub>Wo<sub>1</sub>.

Анализ NWA 12370 показал, что количество Ni и Co находятся в интервале их концентраций в обыкновенных хондритах. Co и Ni – сидерофильные элементы и проявляют одинаковые свойства как на Земле, так и в условиях космического пространства. Coгласно термодинамическим расчетам, 50 % конденсация основных элементов Si, Fe, Mg из газа состава солнечной атмосферы достигается при температурах 1183-1203 K, соответственно, при давлении pH<sub>2</sub> порядка 0.1 Pa [Wasson, 1988]. Хром, кобальт и никель конденсируются при схожих условиях, и группа из этих шести элементов служит граничной меткой на шкале летучести.

Метеорит NWA 12370 имеет хондритовую структуру и содержит хондры и их фрагменты, погруженные в тонкозернистую перекристализованную матрицу. Средний диаметр хондр 464 ±239 мкм (N=100).

Хондры хорошо выражены, но контакты хондр с матрицей не вполне четкие. Хондры представлены следующими типами: балочный (колосниковый), радиально лучистый пироксеновый, гранулярный оливиновый, микропорфиритовый оливиновый, криптокристаллический. В основном хондры изоморфные, округлые, единичные хондры имеют эллиптическую морфологию; также присутствуют агрегаты слипшихся хондр (т.н. компаунды). Обломки хондр имеют максимальные размеры до 1200 мкм.

Матрица состоит из мелких (<50 мкм) зерен оливина, второстепенных пироксена, стекла и полевого шпата. Акцессорными минералами являются хромит и фосфат кальция (мерриллит). Хромит присутствует в виде зерен в матрице, а также образует агрегаты с силикатными минералами. Средний размер зерен хромита 20 мкм. Изредка относительно-крупные (60-100 мкм) зерна хромита находятся в срастании с никелистым железом.

Модальное содержание никелистого железа 7.5 об %, троилита - 5.4 об %. Никелистое железо (металл) образует зерна неправильной и ксеноморфной формы, которые имеют изрезанные границы с вмещающим силикатным веществом. Размер выделений металла от 40 до 600 мкм.

Зерна металла имеют неоднородное строение, часть зерен состоит из камасита, другая часть представлена агрегатами камасита и тэнита с переменным соотношением фаз, иногда образующих плессито-подобную микроструктуру. Некоторые металлические зерна содержат включения силикатных минералов.

Выделения троилита имеют размер <300 мкм, неправильную форму и изрезанные контакты с вмещающим веществом хондрита. В основном троилит представлен изолированными выделениями, часто содержащими включения металла и силикатов.

Агрегаты троилита и никелистого железа также распространены. Некоторые из них состоят из микрозернистой смеси троилита и металла с более крупными включениями троилита. Вероятно, такие агрегаты – результат кристаллизации ударных металл-сульфидных расплавов. Изредка троилит образует тонкие линейные прожилки в крупных зернах силикатов и хондрах. Отмечается равновесность состава основных минералов, содержание элементов в них колеблется в пределах 1-2 %. На основании размера и морфологии хондр и кристаллического строения матрицы метеорит отнесен к петрологическому Типу 5 [Hutchison, 2004]. Составы оливина (Fa19.3) и пироксена (En16.1Wo1.5) находятся в интервалах составов этих минералов в обыкновенных хондритах химической группы Н. Оливин в хондрах и в матрице демонстрирует прямое и иногда волнистое погасание в поляризованном проходящем свете и обладает незначительно развитой трещиноватостью, что соответствует стадии ударного метаморфизма S2 [Stoeffler, 1991].

- Hutchison R. Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis // Cambridge University Press. 2004.
- Stöffler D., Keil K., Scott E. Shock metamorphism in ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, № 55, pp. 3845–3867.
- Wasson J.T. Formation of Ordinary Chondrites // Reviews of geophysics and space physics, 1972, vol. 10, №3, pp. 711-759.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ МЕТЕОРИТА БУШХОВ

## Суханова К.Г.<sup>1</sup>, Скублов С.Г.<sup>1,2</sup>, Галанкина О.Л.<sup>1</sup>, Оболонская Э.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, cris.suhanova92@yandex.ru

2 июня 1863 г. в 7:30 утра по местному времени на территорию современной Латвии (Елгавский край) с сильным нарастающим гулом и серией «пушечных» взрывов в лесную область Курляндии упал метеорит весом 5 кг. Опасаясь начала военных действий, очевидцы обнаружили тяжелый черный камень, который выкопали из-под земли. Несколько кусков были разбиты и разобраны нашедшими; дошедшая до нашего времени основная часть метеорита сохранила коническую форму и большую часть коры плавления [Grewingk, Schmidt, 1864].

Первые минералогические и химические исследования метеорита были проведены в 1864 г. [Grewingk, Schmidt, 1864], но результаты химических анализов были признаны несостоятельными [Urey, Craig, 1953]. В 1961 г. Л.Г. Кваша описала минералы никелистого железа (тэнит, плессит) [Кваша, 1961], а И.А. Юдиным [Юдин, 1970] проведено микроскопическое минералогическое исследование и спектральный анализ метеорита. Химический анализ метеорита методами мокрой химии был проведен в 1974 г. [Дьяконова, Харитонова, 1974], а в 2000 г. изучена средняя плотность хондр метеорита [Wilkison, Robinson, 2000].

В данной работе впервые приводятся результаты анализа минералов метеорита Бушхов методом SEM-EDS (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LA с ЭД-спектрометром JED-2200, ИГГД РАН). Материал для исследования предоставлен Горным музеем Санкт-Петербургского горного университета. Метеорит относится к самому распространенному типу метеоритов класса L6 обычных оливин-гиперстеновых хондритов. На данный момент в метеорите предшественниками описаны минералы: оливин, гиперстен, плагиоклаз, камасит, тэнит, безникелистое железо, самородная медь, троилит, ферроаллабандин, хромит и ильменит. Были установлены хондры гранулярной, колосниковой и лучистой структур [Юдин, 1970].

В метеорите встречаются хондры, разные по минеральному составу, морфологии и размерам. Наиболее крупная хондра имеет размер около 2 мм в диаметре, по структуре относится к гранулярному мелкозернистому оливин-пироксеновому типу и характеризуется наличием хромитовой и троилитовой кайм. Также встречаются хондры колосниковой и лучистой структуры. Их размер не превышает 0.5 мм в диаметре, границы с межхондровой частью нечеткие, каймы отсутствуют.

По результатам микрозондового исследования (табл. 1, 2) диагностированы минералы: оливин, Сапироксен, бронзит, плагиоклаз, апатит, мерриллит, хромит, троилит, тетратэнит, камасит и тэнит. Сапироксен, апатит, мерриллит и тетратэнит до сих пор не были встречены в метеорите Бушхов.

Оливин (Fo 74-76) встречается в хондрах разных структур и в межхондровой части. Изометричные округлые зерна оливина гранулярной хондры сильно варьируют в размерах от 20 до 200 мкм. Колосниковые хондры представлены единичным скелетным кристаллом оливина, межкристаллическое пространство которого заполнено гиперстеном и плагиоклазом. Размер лучистой хондры составляет около 0.5 мм. Оливин межхондровой части крупнозернистый короткопризматический (300-700 мкм).



Рис. 1. а) Са-пироксен (Са-рх), оливин (Ol), бронзит (Brz), плагиоклаз (Pl), троилит (Tro) в межхондровой части метеорита Бушхов; б) Апатит (Ар) и сросток камасита и тэнита (Fe,Ni) в межхондровой части метеорита Бушхов

Минерал	Оливин	Са-пироксен	Бронзит	Плагиоклаз	Хлор-апатит	Мерриллит	Хромит
SiO <sub>2</sub>	38.76	54.78	56.13	65.87	0.23	0.37	0.39
TiO <sub>2</sub>	-	0.29	-	-	-	-	3.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.63	0.18	21.42	0.11	-	5.15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.06	-	-	-	-	57.58
FeO	22.65	4.67	13.90	0.46	0.25	0.97	29.85
MnO	0.06	0.19	0.33	-	-	-	-
MgO	38.34	16.39	28.50	-	-	3.60	2.92
CaO	0.19	21.43	0.96	2.09	51.24	45.01	-
Na <sub>2</sub> O	-	0.57	-	9.11	0.60	2.77	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	1.05	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	0.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	42.31	47.25	-
Cl	-	-	-	-	5.27	0.03	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-		-	-	-	0.50
Сумма	100.00	100.01	100.00	100.00	100.01	100.00	99.99

Таблица 1. Состав минералов метеорита Бушхов (мас.%)

Округлые зерна Са-пироксена встречены в гранулярной хондре и межхондровой массе. Размер зерен изменяется от 40 до 100 мкм. Са-пироксен находится в срастании с оливином или образует мономинеральные агрегаты (рис. 1а). Характерны примеси Сг (1.22-0.89 мас.%), Ті (0.26-0.55 мас.%).

Бронзит присутствует в виде плохо оформленной минеральной массы в хондрах и межхондровой части (рис. 1а). Иногда встречаются изометричные зерна небольшого размера (до 100 мкм) в центральной части хондр.

Плагиоклаз представлен олигоклазом (An 11-14), заполняет интерстиции между оливином и пироксенами, образует плохо раскристаллизованные ксеноморфные зерна (рис. 1а). Химический состав слабо изменчив, но в хондрах заметно увеличивается примесь FeO (1.14-0.7 мас.%) по сравнению с межхондровой массой (до 0.4 мас.%).

Хлор-апатит также присутствует в виде ксеноморфных выделений и встречается только в межхондровой части метеорита (рис. 16). Размер зерен 200-250 мкм. Для него характерна примесь NaO (0.4-0.6 мас.%).

Ксеноморфное зерно мерриллита (Ca<sub>9</sub>NaMg(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>) было найдено в кайме гранулярной оливиновой хондры в срастании с троилитом и хромитом (рис. 2). Размер зерна не превышает 100 мкм.

Хромит встречается в виде маленьких округлых зерен (диаметром не более 50 мкм) и рассеян по всей площади хондр. На границах хондр и в межхондровой массе он образует собственные скелетные кристаллы (до 100-300 мкм по удлинению, рис. 2) в срастании с троилитом и никелистым железом. Для хромита



Рис. 2. Мерриллит (Mer) и хромит (Chr) в кайме грануляровой мелкозернистой оливин-пироксеновой хондры метеорита Бушхов

характерны примеси ZnO (0.15-0.25 мас.%),  $V_2O_3$  (0.36-0.55 мас.%), TiO<sub>2</sub> (0.78-3.35 мас.%).

Троилит образует ксеноморфные зерна в кайме микрокристаллической хондры и в межхондровой массе (рис. 1a), часто встречается вместе с хромитом. Размер зерен троилита не превышает 100-200 мкм.

Камасит и тэнит в хондрах образуют округлые мелкие зерна (50-100 мкм), распределенные равномерно по всей площади хондры. В межхондровой части камасит и тэнит часто присутствует в виде крупных ксеномофных зерен (до 1 мм). Зерна представляют собой тонкокристаллические срастания камасита и тэнита (плесит) с пертитовой структурой, при которой в камасите наблюдаются тонкие субпараллельные прожилки тэнита.

Минерал	Камасит	Тэнит	Тетратэнит	Троилит
Si	-	-	-	0.22
Al	-	-	0.35	-
Fe	93.07	60.29	48.64	62.87
Ni	6.93	39.71	51.01	-
S	-	-	-	36.90
Сумма	100.00	100.00	100.00	99.99

Таблица 2. Состав металлических фаз метеорита Бушхов (мас.%)

Тетратэнит (Ni (51.01), Fe (48.64)) представлен крупном (около 1 мм по удлинению) вытянутым ксеноморфным однородным зерне и встречен единожды в межхондровой части метеорита.

Таким образом, благодаря проведенному исследованию дополнен минеральный состав метеорита Бушхов. В метеорите впервые описаны Са-пироксен, апатит, мерриллит и тетратэнит и определен их состав. Также наблюдаются различия в морфологии зерен для оливина и хромита и в составе плагиоклазов из хондры и межхондровой части метеорита.

- Дьяконова М.И., Харитонова В.Я. Новые данные химического анализа каменных метеоритов-хондритов Бушхов, Каракол, Ausson // Метеоритика. 1974. Вып. 33. С. 90-93.
- 2. Кваша Л.Г. Некоторые новые данные о строении хондритов // Метеоритика. 1961. Вып. 20. С. 124-136.
- Юдин И.А. Микроскопическое исследование каменного метеорита Бушхов // Метеоритика. 1970. Вып. 30. С. 88-92.
- Grewingk C., Schmidt C. Ueber die Meteoritenfälle von Pillistfer, Buschhof und Igast in Liv-und Kurland. Arch. Naturk. Liv-Ehst- und Kurlands. Dorpat. 1864. P. 140.
- Urey H.C., Craig H. The composition of the stony meteorites and the origin of the meteorites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1953. Vol. 4. P. 36-82.
- Wilkison S.L., Robinson M.S. Bulk density of ordinary chondrite meteorites and implications for asteroidal internal structure // Meteoritics and Planetary Science. 2000. Vol. 35. P. 1203-1213.

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ОКРАСКИ ИЗУМРУДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХЕНЧ (АФГАНИСТАН)

#### Тараканова В.И.<sup>1</sup>, Николаев А.Г.<sup>1</sup>, Юргенсон Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, valera.tarakanova.2000@mail.ru, <sup>2</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, yurgga@mail.ru

Изумруд является редкой хромсодержащей разновидностью берилла и встречается в различных промышленно-генетических типах месторождений. Целью данной работы являлось исследование методом оптической адсорбционной спектроскопии образцов изумрудов, изучение их кристаллохимических особенностей и природы окраски из месторождения Хенч, представляющего собой один из фрагментов Панджшерской изумрудоносной зоны в Афганистане. Месторождение изучалось одним из авторов в 1978–1980 гг. [Юргенсон, 1980; Юргенсон, 1982].

Оптические спектры изумрудов записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400-800 нм с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски изумрудов была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе ХҮΖ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов (х, у, z - коэффициенты цветности; λ – длина волны, р – густота, L-яркость основного цветового тона) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр», за основу расчетов брался источник света D65. Оптические спектры поглощения записывались с плоскопараллельных препаратов, запись спектров проводилась в обычном и поляризованном свете. Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Панджшерская изумрудоносная зона располагается в шовной структуре между герцинскими складчатыми сооружениями и Центрально-Афганским срединным массивом. Она имеет ширину до 5-10 км и сложена черными сланцами, кварцитами, мраморами, реже – метапесчаниками, вероятно, палеозойско-мезозойского возраста, прорванными биотитовыми габбро-диоритами, диоритами, монцодиоритами мелового возраста. Бериллиевое, редкоземельное и медное оруденение связано с внедрением малых интрузий щелочно-земельно-натровых сиенитов и кварцевых порфиров миоценового возраста альпийской активизации. Изумруды приурочены к анкерит-кварцевым жилам и окварцованным зонам рассланцевания в черных сланцах или к зонам контактов мраморов с дайками монцо-диоритов, диоритов и габбро-диоритов. Зоны приконтактовых изменений содержат флогопит, альбит, турмалин, фуксит и пирит. Некоторые изумруды находятся в штокверке прожилков, который рассекает метасоматически измененные габбро и метадоломиты. Вмещающие изумрудоносные жилы сланцы, мраморы и габбро-диориты месторождения Хенч обогащены хромом и бериллием (табл. 1). В отдельных пробах присутствует тантал.

Изумруды месторождения Хенч содержат по данным 29 анализов 0.247–1.453 %  $\rm Cr_2O_3$  и 0.025–0.433 %  $\rm V_2O_3.$ 

Берилл представляет собой кольцевой силикат бериллия и алюминия Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], структура берилла состоит из колец [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup>, соединенных через атомы Be и Al. Кольца образуют вытянутые вдоль оси шестого порядка колонки, связанные бериллиевокислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами [Корнилов, 1987].

Характерной особенностью структуры минерала является наличие достаточно ёмких полостей – кана-

Таблица 1. Пределы содержаний бериллия, хрома и тантала в гидротермально измененных вмещающих породах

Гориод новоно	Uwana waafa	Пределы содержания, %					
торная порода	число проо	Be	Cr	Та			
Сланцы	4	0.0003 - 0.01	0.003 - 0.021	До 0.003			
Мраморы	4	0.0003-0.1	0.005 - 0.019	До 0.003			
Габбро-диориты	3	0.0008 - 0.39	0.006 - 0.018	До 0.003			



Рис. 1. Оптический спектр поглощения изумруда с месторождения Хенч

лов, которые объясняют возможность широкого проявления гетеровалентного изоморфизма с вхождением ионов-компенсаторов. Каналы достаточно большие, могут вмещать молекулы воды, крупные щелочные и щелочноземельные катионы. Для структуры берилла характерно частичное замещение атомов  $Be^{2+}$  на  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ . Изоморфизму подвержены и ионы  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях структуры, которые могут быть замещены трёх- и двухвалентными катионами:  $Al^{3+}$  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>. В качестве ионовкомпенсаторов в каналы структуры при этом входят крупные катионы щелочных металлов (Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), а также группы (OH)<sup>-</sup>, молекулы  $H_2O$ , ионы F<sup>-</sup> и др. [Егоров-Тисменко, 2005].

Общей особенностью оптических спектров изумрудов является наличие двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области (рис. 1). Конфигурация спектров поглощения и значение энергии полос поглощения позволяет приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах Cr<sup>3+</sup>, которые изоморфно замещают ионы А13+ в октаэдрических позициях структуры берилла. Наличие тригонального искажения Al<sup>3+</sup> октаэдров (локальная симметрия D<sub>3</sub>) приводит к расщеплению возбуждённых уровней ионов Cr<sup>3+</sup>, причем с основного уровня на подуровни расщепления разрешены для разных поляризационных направлений, что и проявляется в оптических спектрах. Полосы поглощения в районе 422-437 нм и 604-643 нм в спектрах изумрудов обусловлены разрешенными по спину переходами с основного состояния <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) на более высокие энергетические уровни  ${}^{4}T_{1}({}^{4}F)$  и  ${}^{4}T_{2a}({}^{4}F)$ , соответственно [Платонов, 1984; Свиридов, 1976].

Дополнительно на длинах волн 633, 647, 662 и 685 нм наблюдаются слабые узкие полосы поглощения, они также связаны с ионами  $Cr^{3+}$ . Группа линий 633, 647 и 662 нм образуется за счет спин-запрещенных переходов  ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}T_{1}({}^{2}G)$ . Как было сказано выше, за счет искажения октаэдрической позиции данный электронный переход расщепляются на три составляющие, и они имеют различную интенсивность в различных поляризационных направлениях в изумруде. Линия на длине волны 685 нм связана с электронным переходом  ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}E({}^{2}G)$  в ионах  $Cr^{3+}_{VI}$  [Платонов, 1984].

По результатам интерпретации оптических спектров поглощения изумрудов был проведен расчет координат цветности по международной колориметрической системе МКО-1931. Для изумрудов доминирующая длина волны основного цветового тона составила  $\lambda = 525.5 - 539.8$  нм, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 32.1 - 53.83 %.

В ходе проведенных исследований были проанализированы оптические спектры поглощения изумрудов с месторождения Хенч провинции Панджшер и исследована природа их окраски. Природа окраски связана исключительно с трехвалентным хромом, который изоморфно замещает алюминий в структуре берилла. Роль ванадия в этой связи предстоит еще выяснить. Полученные результаты дают новый материал для выяснения природы окраски зеленых кристаллов берилла Шерловой Горы в Забайкалье.

Работа выполнена согласно госзадания (№ 0386-2017-0006) проекта СО РАН IX 137.1.2.

- 1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М.: Изд-во «Книжный дом Университет», 2005. 592 с.
- Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. М.: Недра, 1987. 239 с.
- Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
- Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Изд-во Наука, 1976. 266 с.
- Юргенсон Г.А., Измайлов В.Н., Гармаль Г.А. Особенности минералогии изумрудоносных жил участка Херсканда // VIII научн.-метод. конф. Кабул: Кабульский политехнич. ин-т, 1980. С. 116-119.
- Юргенсон Г.А., Пасеков Ю.М. Минералогия продуктивных изумрудоносных комплексов // Материалы XIII съезда ММА. Варна, 1982. С. 56-57.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ НИОБИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ХРОМОМ

#### Топорова Н.М.<sup>1</sup>, Шерокалова Е.М.<sup>1</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, toporova.natalia1402@mail.ru <sup>2</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

В настоящее время исследование материалов со слоистой структурой представляет значительный интерес как для экспериментаторов, так и для теоретиков. Слоистые дихалькогениды переходных металлов ТХ, (Т - металл, Х - халькоген) представляют собой упаковки трехслойных блоков Х-Т-Х с гексагональным расположением атомов халькогена и металла в слоях. Характерной особенностью этих соединений является слабая связь между блоками, что допускает внедрение (интеркалацию) различных атомов в межблочное пространство. Слоистые дихалькогениды переходных металлов IV и V групп  $M_{u}TX_{2}$  (X = S, Se, Te; T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), интеркалированные атомами 3d (М) элементов, обычно при небольших концентрациях внедренных атомов (x < 0.25) обладают свойствами, характерными для спиновых или кластерных стекол, а при увеличении концентрации М атомов в них может устанавливаться дальний ферромагнитный или антиферромагнитный порядок. Такое разнообразие магнитных состояний, как правило, является результатом конкуренции обменных взаимодействий различного типа внутри слоев и между слоями. В некоторых соединениях М, ТХ, реализуются достаточно сложные магнитные упорядочения. Так, в дисульфиде ниобия Cr<sub>0.33</sub>NbS<sub>2</sub>, интеркалированного атомами хрома, было выявлено существование спиральной магнитной структуры с периодом, во много раз превышающим период кристаллической решетки, в то время как в селенидном соединении Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> наблюдалось ферромагнитное упорядочение [Gubkin, 2016]. Из литературных источников известно, что диселенид ниобия, в зависимости от температуры синтеза, может кристаллизоваться в трех структурных модификациях 2H-NbSe, 4H-NbSe<sub>2</sub>, 3R-NbSe<sub>2</sub> [Katzke, 2004]. Проведённые ранее исследования образцов 2H-NbSe, показали, что это соединение имеет гексагональную структуру (пространственная группа Р63/ттс) с параметрами элементарной ячейки: a = 3.449 Å и c = 12.554 Å [Чижиков, 1964], а также обладает металлическим типом проводимости и переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении ниже критической температуры T<sub>c</sub> ~ 7.2 K [Hu, 2008]. В отличие от NbSe<sub>2</sub> для

соединения NbTe<sub>2</sub> была определена пространственная группа C2/m и параметры элементарной ячейки: a = 19.328(3) Å, b = 3.633(3) Å, c = 9.306(3) Å. Так же, как и диселенид ниобия, дителлурид ниобия обладает металлическим типом проводимости и имеет переход в сверхпроводящее состояние, но при температуре  $T_c \sim 0.5$  K [Nagata, 1993].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния интеркалации хрома на кристаллическую структуру и физические свойства диселенида и дителлурида ниобия. Соединения  $Cr_x NbSe_2$  были получены по двухстадийной методике твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °C и 1000 °C для 2H и 4H модификаций, соответственно, в течение 120 часов. Синтез системы  $Cr_x NbTe_2$  (x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.6) был аналогичным методом при температуре 1000 °C в течение 120 часов. Так же были проведены дополнительные гомогенизационные отжиги. Как следует из литературных данных, такая технология приготовления позволяет обеспечить однородность состава по объему получаемых образцов.

Рентгенографическая аттестация всех полученных образцов производилась на дифрактометре Bruker D8 Advance. После рентгенографической аттестации и уточнения кристаллографических параметров были проведены измерения электросопротивления стандартным четырёхзондовым методом на поликристаллических компактированных образцах правильной геометрической формы в интервале температур 4–300 К и магнитные измерения с помощью СКВИД магнитометра MPMS (Quantum Design) в интервале температур от 2 до 350 К.

В ряду интеркалированных соединений системы  $Cr_xNbSe_2$  с использованием описанной методики синтеза удалось получить однофазные соединения с максимальной концентрацией x = 0.5. Образец состава  $Cr_{0.6}NbSe_2$  получился двухфазным, содержание второй фазы не более 2 %. До концентрации x = 0.25 соединения  $Cr_xNbSe_2$  изоструктурны матрице  $NbSe_2$ . Анализ дифракционных данных полученных для состава  $Cr_{0.33}NbSe_2$  показал, что атомы хрома в этом соединении упорядочиваются в плоскости *ab* 

с образованием сверхструктуры  $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ . Соединение  $\operatorname{Cr}_{0.33}$ NbSe<sub>2</sub> кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $P6_322$  и имеет следующие кристаллографические параметры: a = 5.979(7) Å и c = 12.686(8) Å. Аналогичная ситуация наблюдается и для составов с большей концентрацией хрома. Аттестация системы  $\operatorname{Cr}_x$ NbTe<sub>2</sub> показала, что все соединения являются однофазными и могут быть использованы для дальнейшего изучения магнитных и электрических свойств. Соединение  $\operatorname{Cr}_{0.33}$ NbTe<sub>2</sub> имеет пространственную группу P2/m и следующие кристаллографические параметры: a = 6.815(3) Å, b = 7.440(3) Å, c = 20.091(3) Å.

Исследования кинетических свойств показали, что все составы системы  $Cr_x NbSe_2$  обладают металлическим типом проводимости. На температурных зависимостях электросопротивления для составов с концентрациями x = 0.33, 0.5, 0.6 выявлены аномалии, которые могут быть связаны с формированием ферромагнитного упорядочения при охлаждении ниже критической температуры. Обнаружено, что в отличие от селенидных соединений, температурные зависимости электросопротивления для системы  $Cr_x NbTe_2$  имеют активационный характер.

Анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности для соединений  $Cr_x NbSe_2$  показал, что образцы с малой концентрацией  $x \le 0.25$  ниже критической температуры  $T_f$  проявляют свойства спинового или кластерного. А в соединениях с более высоким содержанием хрома наблюдается формирование дальнего ферромагнитного порядка. Для теллуридной системы  $Cr_x NbTe_2$  в области низких температур поведение характерное для кластерных стекол проявляется до более высокой концентрации хрома (х ~ 0.33), а значения температур замерзания существенно ниже, чем в селенидных соединениях. Такое различие в магнитном состоянии для соединений  $Cr_{0.33}NbTe_2$  и  $Cr_{0.33}NbSe_2$ , по-видимому, обусловлено ослаблением обменных взаимодействий

в случае интеркалированного дителлурида ниобия из-за больших межатомных расстояний. Из данных по парамагнитной восприимчивости был произведен расчет эффективного магнитного момента  $(\mu_{eff})$  на атом хрома. Расчет показал, что в селенидных интеркалатах величина среднего  $\mu_{eff}$  составляет 3.7 µ<sub>в</sub>, что близко к спиновому значению для иона  $Cr^{3+}$  при g = 2, а в случае интеркалации в дителлурид ниобия было получено заниженное значение  $\mu_{\rm eff} = 3.1 \, \mu_{\scriptscriptstyle B}$  из-за возможного влияния гибридизации 3d Cr и 4р Те электронных состояний. Полученные результаты показывают, что характер упорядочения магнитных моментов атомов хрома в соединениях Cr<sub>v</sub>TX<sub>2</sub> зависит от целого ряда факторов, в частности, от типа соединения-матрицы, от концентрации интеркалированных атомов Cr, а также от характера их распределения в слое между Х-Т-Х блоками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00278 мол а.

- 1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 260 с.
- Gubkin A.F., Proskurina E.P., Kousaka Y. Crystal and magnetic structures of Cr<sub>1/3</sub>NbSe<sub>2</sub> from neutron diffraction // Journal of Applied Physics. 2016. V.119. P. 013903.
- Hu W.Z., Wang G.T. Evidence for a band broadening across the ferromagnetic transition of Cr<sub>1/3</sub>NbSe<sub>2</sub> // Physical review. 2008. B78. P. 085120-085121.
- Katzke H., Toledano P., Depmeier W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides // Phys. Rev. B. 2004. V.69. P.134111.
- Nagata S., Abe T., Ebisu S., Ishihara Y., Tsutsumi K. Superconductivity in the metallic layered compound NbTe<sub>2</sub>// Phys. Chem. Solids. 1993. V54. I8 P. 895–899.

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ ПО ДАННЫМ ПЭМ

#### Уляшев В.В.

## ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, vvulashev@geo.komisc.ru

Традиционно импактные алмазы считаются параморфозами по графитовому веществу при очень высоких давлениях, составляющих ≥ 30 ГПа, что было подтверждено многочисленными экспериментами в лабораторных условиях [Курдюмов, 2012]. Данный тип алмазов вызывает большой интерес с момента их первого обнаружения и до настоящего времени, существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах [Масайтис, 1998; Melosh, 1989]. Данный тип алмазов демонстрирует исключительные свойства – аномальную твердость и высокий коэффициент истирания.

Помимо графита импактному воздействию подвергается и слабоупорядоченный углерод с турбостратной структурой, а также углеродистые вещества битумного ряда (в т. ч. и угли), что было описано в связи с импактитами Карской астроблемы в 70-80-х годах двадцатого века, тогда были обнаружены необычные углеродные вещества по угольному субстрату [Езерский, 1982; Езерский, 1986]. В процессе трансформации углеродного вещества могут образовываться различные новообразованные фазы, являющиеся слабо исследованными, в том числе высокобарные полимеры углерода [Езерский, 1982]. Работы по изучению импактно метаморфизованного углистого вещества данной астроблемы возобновлены нами на современном исследовательском уровне в последние годы [Уляшев, 2018; Shumilova, 2018]. В данной работе мы приводим результаты изучения углеродных фаз полифазных импактных агрегатов по углистому веществу с применением высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

При изучении карских импактитов в работах В.А. Езерского [Езерский, 1982; Езерский, 1986] были описаны продукты импактного преобразования углистого вещества и выделены три типа углеродных веществ – А, В и С, различающиеся по окраске, прозрачности, блеску и температуре сгорания. Фазовый состав был определен методом Лауэ, типы В и С были диагностированы, как алмазы. Особый интерес вызывал тип А, который был диагностирован фазой с промежуточным состоянием между углем и алмазом [Езерский, 1982]. К нему были отнесены черные, смолянисто-черные частицы, непрозрачные с металлическим блеском, температура начала экзотермического эффекта 520–550 °С. Данные зерна царапали стекло и оставляли черный след на корундовой пластине, некоторые были тверже корунда. Вещество А типа В.А. Езерский относил к природному высокобарному углеродному полимеру и предлагал считать самостоятельным минеральным видом, который получил название «тогорит» по месту нахождения в устье ручья Тохорейяха на территории Карской астроблемы [Езерский, 1982].

В ходе исследований нами были отобраны индивидуальные углеродные зерна, соответствующие по идентификационным признакам веществу типа А («тогорит»). При детальном изучении с помощью ПЭМ агрегата черного цвета, по данным электронной дифракции нами установлено, что данные зерна с необычными свойствами и структурой на самом деле представляют собой полифазные срастания стеклоподобного углерода, нанокристаллического алмаза и графита [Уляшев, 2018].

Стеклоподобный углерод является основной импактной углеродной фазой Карской астроблемы, фазовое состояние было установлено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния в работе [Shumilova, 2018]. Проанализированные частицы стеклоуглерода в исследованном агрегате представляют собой обломки с плавными очертаниями размерами от 1 до 10 мкм, без кристаллографических признаков, текстура обломков плотная. Фрагменты сложены глобулами размерами 70 – 100 нм, дифракционная картина отражает слабоупорядоченную структуру вещества.

При анализе снимков высокого разрешения нами обнаружено, что стеклоподобный углерод представлен несколькими типами наноструктур: многослойными графеноподобными изогнутыми лентами, луковичноподобными и полыми луковичноподобными образованиями [Уляшев, 2018].

В исследованном агрегате алмаз представлен фрагментами, размером 2-5 мкм, которые имеют неправильные очертания с «зубчатыми» краями. При подробном рассмотрении выявляется, что алмазные обособления представляют собой агрегаты, сложенные нанокристаллитами, средний размер которых составляет около 70 нм, что хорошо согласуется с полученными ранее данными атомно-силовой микроскопии в работе [Shumilova, 2018]. Данные микроскопии высокого разрешения позволяет утверждать о нанокристаллическом строении агрегатов, сложенных алмазными кристаллитами размерами первые нанометры. Дифракционная картина нанополикристаллического агрегата алмаза представлена уширенными кольцами, соответствующие алмазным рефлексам.

Графит в исследуемых образцах является новообразованным. Возможность преобразования слабоупорядоченного углерода (битума) в нанокристаллический графит была ранее показана экспериментально [Корочанцев, 2004]. Графит в карских импактитах по данным ПЭМ представлен уплощенными поликристаллическими частицами неправильной формы, размеры которых составляют первые микрометры, на электронограммах имеется серия точечных рефлексов

По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии фрагмента полифазной частицы видна зона срастания стеклоподобного углерода и нанокристаллического алмаза. Фазовая граница между ними является четкой, без структурных дефектов, развитие нанокристаллитов алмаза происходит вдоль изогнутых графитовых плоскостей.

Таким образом, в результате детальных исследований нами подтверждено, что углеродное вещество типа А, которое предполагалось считать новым самостоятельным природным высокобарным углеродным полимером, названное тогоритом, в действительности является сложным полифазным агрегатом и представляет собой плотное срастание различных углеродных фаз - стеклоподобного углерода, алмаза и графита. Проанализированные пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и алмазом на атомарном уровне разрешения, а также особенности строения стеклоподобного углерода, позволили получить дополнительную информацию для объяснения механизма формирования алмаза из угольного вещества посредством предложенного нового двухэтапного преобразования путем пиролиза/ карбонизации с последующей кристаллизацией при ограниченной (локальной) диффузии [Shumilova, 2018].

Полифазный характер образующихся импактных углеродных агрегатов вероятнее всего связан с неоднородностью первичного субстрата, а также с экстремально неравновесными Р-Т условиями формирования импактитов.

Автор благодарен Т.Г. Шумиловой за научные консультации и ценные замечания, а также сотрудникам ТИСНУМа Б.А. Кульницкому и И.А. Пережогину за данные просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 17-05-00516.

- 1. Езерский В.А. Записки Всесоюзного минералогического общества. 1986. Вып. 1. С. 26–33.
- 2. Езерский В.А. Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 134–140.
- Корочанцев А.В. Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов: Автореферат дис. канд.геол.-мин. наук. М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 2004. 27 с.
- Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Ярош В.В., Даниленко А.И., Зелявский В.Б. Влияние условий ударного сжатия на превращения графита в лонсдейлит и алмаз // Сверхтвердые материалы. 2012. № 1. С. 27–37.
- Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др. Алмазоностные импактиты Попигайской астроблемы. СПБ.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
- Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д. Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 8. Сыктывкар, 2018. С. 26–33. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-26-33.
- Melosh H.J. Impact cratering, a geological process. Oxford Univ Press. New York. 1989. 245 p.
- Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V. et al. European Journal of Mineralogy. 2018. DOI: 10.1127/ ejm/2018/0030-2715.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНОВ ИЗ МЕЛКИХ ТЕЛ ГРАНИТОВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

#### Уляшева Н.С.

#### Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, nsulasheva@geo.komisc.ru

Циркон является хорошим индикатором петрогенеза, надежным геохронометром и геотермометром. Нами изучены морфологические особенности цирконов из мелких тел гранитов по руч. Няршор Харбейского антиклинория Полярного Урала. Ранее было установлено, что граниты, из которых были изучены цирконы, имеют сланцеватую текстуру и состоят в основном из мусковита, кварца, калиевого полевого шпата, альбита и титанита. По геохимическим особенностям граниты представляют собой известково-щелочные калиево-натриевые весьма высокоглиноземистые породы нормального ряда. Средневзвешенный конкордантный возраст по 41 зерну циркона согласно U-Pb LA-SF-ICP-MS датированию составляет 545 млн. лет [Уляшева, Гракова, 2016]. Целью данной работы является установление условия формирования изучаемых гранитов на основе исследования морфологических особенностей цирконов из них с помощью широко применяемых [Денисова, 2015, 2016] методик Ж. Пюпина и Г. Тюрко [Pupin, Turco, 1972], а также Е. Ватсона и Т. Харрисона [Watson, Harrison, 1983]. Согласно методике Ж. Пюпина и Г. Тюрко, имеется четкая зависимость между морфологией циркона, температурой кристаллизации и химическим составом среды. Наличие и развитие граней призм контролируется температурой, а наличие тех или иных граней дипирамид связано с влиянием химизма среды. Согласно методу Е. Ватсона и Т. Харрисона, температура кристаллизации расплава зависит от химизма протолита и количества циркония в





Рис. Морфологические особенности цирконов из мелких тел гранитов руч. Няршор

породе. При типизации цирконов также были учтены окраска и коэффициент удлинения минерала.

Цирконы из гранита по окраске и степени прозрачности разделяются на розовые прозрачные (40 %); розовые, желтовато-розовые полупрозрачные (40 %); бесцветные, слабо розовые прозрачные (20 %). Для этих трех типов цирконов характерно развитие граней {100}, {110}, {101}, {211} (рис.). Розовые прозрачные цирконы представлены призматическими и длиннопризматическими зернами размером 0.1–0.2 мм, имеют гладкую поверхность и коэффициент удлинения 1.5–3. По классификации Пюпина среди этих цирконов распространены формы  $P_1, P_2, P_3, S_{13-18}$ (рис.), что указывает на формирование цирконов при температурах от 800 до 650 °C.

Розовые и желтовато-розовые цирконы имеют призматические зерна размером 0.1–0.25 мм и коэффициент удлинения 1.5–3. Среди этих цирконов встречаются зерна с шероховатыми и криволинейными гранями. Преобладают формы S<sub>15</sub>, P<sub>2</sub> и P<sub>1</sub>, что соответствует температурам кристаллизации 750, 700 и 650 °C.

Бесцветные прозрачные цирконы имеют гладкие грани, призматические и длиннопризматические кристаллы размером 0.5–0.18 мм с коэффициентом удлинения 1.5–3.5. Распространены формы S<sub>13</sub>, S<sub>14</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>2</sub> и P<sub>1</sub>, что соответствует кристаллизации расплава в интервале 750–650 °C.

Также для сравнения была вычислена температура кристаллизации магматического расплава с помощью термометрии насыщения циркона по Е. Ватсону и Т. Харрисону. Вычисленная температура образования гранита составляет 739 °C. Это значение соответствует средней температуре, полученной по Пюпину (700–750 °C), при которой формируются наиболее распространенные формы цирконов S<sub>13</sub>, S<sub>14</sub>, S<sub>15</sub> и P<sub>3</sub> и происходит резкое увеличение щелочности среды.

Проведенные исследования по морфологическим особенностям цирконов из гранита руч. Няршор с помощью метода Ж. Пюпина и Г. Тюрко показали, что кристаллизация гранитного магматического расплава происходила при понижении температуры от 800 до 650 °C. Резкое увеличении щелочности среды произошло на уровне температуры 750 °C. Эти данные подтверждаются результатами (T – 739 °C), полученными с помощью термометрии насыщения циркона по Е. Ватсону и Т. Харрисону.

Выражаю благодарность за помощь и консультацию Ю.В. Денисовой.

- Денисова Ю.В. Петрогенетическое значение ZrO<sub>2</sub>/ HfO<sub>2</sub>-отношения в акцессорном цирконе гранитов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 2. С. 23–31.
- Денисова Ю.В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 12. С. 37–44.
- Уляшева Н.С., Гракова О.В. U-Pb LA-SF-ICP-MSвозраст и геохимические особенности мелких тел гранитов западного крыла харбейского выступа (Полярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: мат-лы 25-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2016. С. 185–189.
- Pupin J.P., Turco G. Le zircon accessoire en géothermométrie // C.R. Acad. Sci. Paris. 1972. V. 274. № 2. P. 212–214.
- Watson E.B., Harrison T.M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // Earth Planet Sci. Lett. 1983. V. 64. P. 295–304.

# МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНО-АМОРФНОГО СПЛАВА Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiC0)<sub>15</sub>

Упоров С.А.<sup>1</sup>, Упорова Н.С.<sup>2</sup>, Быков В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, segga@bk.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, nuporova84@gmail.com

Энергосбережение, высокая эффективность, увеличение коэффициента полезного действия – одни из ключевых требований к современной технике. Различные системы охлаждения, работающие на газовых компрессорах, обладают довольно низкой эффективностью, а также являются токсичными для окружающей среды. Альтернативой таким устройствам могут служить системы, работающие на принципе магнитного охлаждения - магнитокалорического (МК) эффекта. Основные материалы, используемые для этих целей, - различные манганиты, соли РЗМ и металлический Gd. В последние годы установлено, что ряд аморфных сплавов РЗМ, преимущественно на базе Gd [Mayer et al., 2011; Fu, Zou, 2011; Ding et al., 2013; Xue et al., 2018], обладают высокими значениями МК эффекта, превосходящего по величине таковой во всех известных МК веществах. Достижения в поиске новых МК материалов в первую очередь обязаны получению редкоземельных сплавов в виде объемноаморфных слитков; в [Xia, Chan, 2011] показано, что стеклообразные сплавы характеризуются повышенным МК эффектом по сравнению с их кристаллическими аналогами. Аморфные сплавы, изготовленные в виде тонких лент, имеют улучшенные МК характеристики, чем у объемных металлических стекол [Yu et al., 2012]. Полностью неупорядоченная структура без нанокристаллических включений является более предпочтительной для достижения высоких значений МК эффекта в таких металлических материалах. Стандартным и эффективным способом увеличения стеклообразующей способности в аморфном сплаве является микролегирование или частичное замещение элементов в его первоначальном химическом составе. Известно [Chen et al., 2007], что сплавы на основе Gd с добавками 3d-переходных металлов характеризуются высокими стеклообразующими свойствами и высоким МК эффектом.

**Цель настоящей работы** – получение и исследование тепловых и магнитных свойств нового стеклообразного состава Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub> (NiCo)<sub>15</sub>.

**Образцы и методики исследования.** Быстро-закаленные сплавы состава Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> получены электродуговым плавлением из исходных металлов чистотой более 99.9 мас. % и последующим вакуумным литьем в медную изложницу (электродуговая печь Centorr 5SA со специальным устройством для закалки расплава). Закаленные образцы представляли собой тонкие стержни с переменным диаметром от 1 до 3 мм, длиной около 40 мм. Структура закаленных сплавов изучена дифракционным методом (дифрактометр Shimazu XRD7000, Си-Кα-излучение, Ni-фильтр или графитовый монохроматор). Анализ процессов кристаллизации образцов с номинальной толщиной в 1 мм проведен методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (анализатор NETZSCH STA 409, ток очищенного аргона, скорости сканирования 10, 15, 20 К/мин). Из полученных термограмм, снятых при различных скоростях сканирования, оценены температуры стеклования (Т\_), кристаллизации (Т<sub>11</sub>, Т<sub>12</sub>), начала и конца плавления (T<sub>m</sub>, T<sub>1</sub>), энтальпии стадий кристаллизации (ΔH<sub>x1</sub>, ΔΗ<sub>2</sub>). По методу Киссинджера в программном пакете Netzsch Thermokinetics рассчитаны энергии активации кристаллизационных процессов (Е, Е, ); данный пакет использован также для разделения пиков и определения энтальпии реакций. Стеклообразующая способность материала оценивалась по известному [Chen et al., 2007] критерию  $T_{rg} = T_g/T_l$ .

Магнитные характеристики изучены на вибрационном магнитометре Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI и оригинальной экспериментальной установке, основанной на методе Фарадея. Температурные зависимости намагниченности определяли в режиме охлаждения от 300 до 5 К в магнитном поле 100 Э. Изотермические намагниченности измерялись в интервале температур 5–300 К и магнитных полях до 5 Тл. Высокотемпературные данные получены при шаге сканирования 3 К (экспозиция 3 мин для каждой точки во время циклов нагрева и охлаждения от 300 до 1200 К). Погрешность определения магнитной восприимчивости - менее 5 %. Магнитные измерения выполнены для закаленных образцов с номинальным диаметром 1 мм.

**Результаты.** Структура стержня Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> диаметром 3 мм согласно данных порошковой дифрактометрии свидетельствует о наличие аморфной фазы в закаленном сплаве (фиксируются широкие дифракционные пики), что позволяет сделать вывод



Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности для Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> при 0,01 Тл

о том, что сплав Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> может быть изготовлен в виде массивных стеклообразных образцов диаметром не менее 3 мм с помощью вакуумного литья под давлением. По данным ДСК установлено, что кристаллизация стеклообразного образца протекает в два этапа, а плавление происходит в узком температурном интервале. Можно предположить, что состав выбранного сплава очень близок к эвтектическому. Полученные значения некоторых кинетических параметров представлены в таблице.

По температурной зависимости намагниченности (рис. 1) ниже 100 К обнаружен магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние. Температура перехода (точка Кюри) определялась как экстремум на температурной зависимости производной dm/dT и составляет 91 К. При температурах выше точки Кюри сплав является парамагнитным материалом, о чем свидетельствует линейный характер изотерм намагниченности от поля. Форма изотерм намагниченности, полученных ниже температур магнитного перехода, подтверждают вывод о фазовом переходе в ферромагнитное состояние. Чтобы правильно описать парамагнитную восприимчивость стеклообразного образца, мы измерили свойство в широком диапазоне температур, применяя методы как VSM, так и Фарадея (рис. 2).

В парамагнитной области магнитная восприимчивость закаленных образцов описывается законом Кюри-Вейсса. Не обнаруживаются изменения восприимчивости при кристаллизации или плавлении. Оценены значения парамагнитной температуры ( $\Theta$ ), постоянной Кюри (С) и эффективного магнитного момента ( $\mu_{eff}$ ). Значения параметра  $\Theta$  положительные и близки к температурам Кюри изученного сплава, что характерно для типичных ферромагнитных материалов. Величина определенного эффективного

Таблица. Термические параметры сплава Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> для скорости 10 К/мин.

T <sub>g</sub> , K	T <sub>x1</sub> , K	T <sub>x2</sub> , K	T <sub>m</sub> , K	T <sub>1</sub> , K	ΔН <sub>х1</sub> , Дж/г	ΔH <sub>x2</sub> , Дж/г	T <sub>rg</sub>
575	599	674	937	968	20.5	2.3	0.594


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> VSM – данные, полученные на вибромагнитометре

магнитного момента несколько ниже, чем значение теоретического момента для иона гадолиния (7.94 µ<sub>в</sub>). Такое поведение, скорее всего, обусловлено эффектом «компенсации» магнитного момента редкоземельного элемента магнитными моментами 3d-переходных металлов из-за их специфического антиферромагнитного взаимодействия в этих системах [Fu, Zou, 2011; Ding et al., 2013]. Тем не менее, ферромагнитное взаимодействие Gd-Gd доминирует в системе, что и наблюдается в эксперименте. Изотермы намагниченности, полученные ниже точки Кюри указывают на преобладание ферромагнитного взаимодействия Gd-Gd над антиферромагнитным Gd-3d: имеется явная тенденция намагниченности к насыщению в полях более 2 Тл. Отличительной особенностью данного материала, выявленной в ходе настоящего исследования, - наличие индуцированного магнитным полем (метамагнитного) перехода при температурах ниже 45 К. Наличие такого рода скачкообразного изменения намагниченности в относительно умеренных магнитных полях (около 3 Тл) в подобных аморфных сплавах ранее не наблюдалось. Возникновение данной аномалии, возможно, связанно с конкурирующим характером

магнитных взаимодействий нескольких входящих в состав сплава «магнитных» 3d металлов с Gd.

Для оценки МК эффекта проведен расчет изменения магнитной энтропии ( $_{\Delta}S_{M}$ ) и относительной мощности охлаждения (RCP), следуя [Gschneidner, Pecharsky, 2000]:

$$|\Delta S_{M}| = \sum \frac{(M_{n} - M_{n+1})_{H}}{(T_{n+1} - T_{n})} \Delta H_{n},$$

где  $\Delta S_{M}$  – изменение магнитной энтропии,  $M_n$ ,  $M_{n+1}$ ,  $T_n$ ,  $T_{n+1}$  – соответствующие значения намагниченности, взятые при данных температурах и значение самих температур,  $\Delta H_n$ - изменение напряженности магнитного поля. Для стекла  $Gd_{60}Al_{25}$ (NiCo)<sub>15</sub> максимальное значение энтропии обнаружено вблизи точки Кюри (91 K) при всех значениях магнитного поля. В области полей, больших 3 Tл, проявляется еще один максимум в области температур около 45 K, что соответствует положению метамагнитного перехода. Важная МК характеристика материалов - относительная мощность охлаждения  $RCP = \left|\Delta S_{M}^{max}\right| \times \Delta T_{FWHM}$ , где  $\Delta S^{max}$  – максимальное значение магнитной энтропии,  $\Delta T_{FWHM}$  – ширина пика энтропии на его полувысоте. Для данного образца значение RCP=890Дж/кг при 5

Тл, что является одним из максимальных значений для сплавов на основе Gd, что делает это стекло перспективным хладагентом.

Выводы. Получен новый объемо-аморфный сплав Gd<sub>60</sub>Al<sub>25</sub>(NiCo)<sub>15</sub> диаметром 3 мм. Образец имеет полностью аморфную структуру, характеризуется стеклованием, многостадийной кристаллизацией и почти эвтектическим плавлением, обладает ферромагнитными свойствами (точка Кюри 91 К, коэрцитивная сила менее 10 Э). Изотермическая намагниченность, измеренная между 4 и 40 К, обнаруживает метамагнитный переход в этом материале. Вследствие этой аномалии сплав характеризуется высоким МК эффектом в широком диапазоне температур. Расчетные значения относительной мощности охлаждения (RCP) и полной ширины половины максимума изменения магнитной энтропии ( $\Delta T_{FWHM}$ ) при магнитном поле 5 Тл составляют 890 Дж×кг<sup>-1</sup> и 141 К соответственно. Данное стекло - перспективный материал для использования в магнитных холодильных установках, работающих при температуре жидкого азота.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00626 и частично поддержана темой государственного задания ИГГ УрО РАН № 0316-2019-0004.

- Chen D., Takeuchi A., Inoue A. Gd–Co–Al and Gd– Ni–Al bulk metallic glasses with high glass forming ability and good mechanical properties // Materials Science and Engineering A. 2007. V457. P. 226–230.
- Ding D., Tang M.B., Xia L. Excellent glass forming ability and refrigeration capacity of a Gd<sub>55</sub>Al-<sup>18</sup>Ni<sub>25</sub>Sn<sub>2</sub> bulk metallic glass // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V581. P. 828–831.
- Fu H., Zou M. Magnetic and magnetocaloric properties of ternary Gd–Co–Al bulk metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V509. P. 4613–4616.
- Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric Materials // Annual Review of Material Science. 2000. V30. P. 387–429.
- Mayer C., Gorsse S. et al. Tunable magnetocaloric effect in Gd-based glassy ribbons // Journal of Applied of Physics. 2011. V110. P.053920.
- Xia L., Chan K.C. Enhanced magnetocaloric effect of a partially crystalline Gd<sub>55</sub>Al<sub>20</sub>Ni<sub>25</sub> bulk metallic glass // Solid State Sciences. 2011. V13. P. 2086–2089.
- Xue L., Li J. et al. Effect of Fe substitution on magnetocaloric effects and glass-forming ability in Gd-based metallic glasses // Intermetallics. 2018. V93. P. 67–71.
- Yu P., Zhang N.Z. et al. Phase separation and its effect on the magnetic entropy change profile in an amorphous Gd<sub>48</sub>Co<sub>50</sub>Nb<sub>2</sub> alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V655. P. 353–356.

# ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ГЛАУБЕРИТ-АНГИДРИТ ИЗ ФУМАРОЛЫ ТЕНОРИТОВАЯ (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТСКИЙ КРАЙ)

## Ханин Д.А.<sup>1,2</sup>, Чубаров В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, г. Черноголовка, d\_khanin@iem.ac.ru <sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии, г. Петропавловск-Камчатский

Богатая и разнообразная минералогия активных фумарол окислительного типа вулкана Толбачик (Камчатка) изучается более 50 лет. Наиболее широко здесь распространены сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Среди первичных безводных сульфатов наиболее широко распространённым является ангидрит, кроме него также встречаются: афтиталит  $K_2Na_2(SO_4)_2$ , лангбеймит  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , метатенардит и тенардит –  $Na_2SO_4$ , глауберит  $Na_2Ca(SO_4)_2$ , бубноваит  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ , кальциолангбейнит  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ , вантгоффит  $Na_6Mg(SO_4)_4$ , арканит  $K_2SO_4$ , ивсит  $Na_3H(SO_4)_3$ . Наиболее широко эти минералы представлены на фумаролах Арсенатная и Ядовитая и в меньшей степени на фумароле Теноритовая. Все они располагаются на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. (БТТИ). Также сульфатная минерализация распространена и на фумаролах, которые образовались при извержении 2012-2013 годов. Большая часть этих минералов легко растворяется в воде и сильно гигроскопичны, и не всегда удается точно произвести их диагностику и определить характер взаимоотношения с другими минералами.

При изучении образцов солей (галит и сильвин) из наиболее горячей части фумаролы Теноритовая, в белых плотных галитовых корках были встречены сростки призматических кристаллов до 200 мкм по длинной оси, которые сложены распавшимся глаубе-



Рис. 1. Структуры распада твердого раствора глауберит (Gl)-ангидрит (Ang) в галите (Na, K)Cl, изображение в обратно-рассеянных электронах. Ширина поля зрения 200 мкм



Рис. 2. Корки глауберита (Gl) на бубноваите (Bub) в галите (Na, K)Cl, изображение в обратно-рассеянных электронах. Ширина поля зрения 100 мкм

рит-ангидритовым твердым раствором (рис. 1). Ранее Н.В. Щипалкиной (2017) описывались структуры распада разнообразных сульфатов с афтиталитоподобной структурой из фумаролы Арсенатная, которая имеет более высокотемпературный режим. Стоит отметить, что в галите, из которого сложены корки, отмечается постоянная примесь К от 2 до 3.5 вес.%, а также Cs до 0.2 вес.%, что отличает его от аналогичного галита из фумаролы Арсенатная, где цезий практически отсутствует [Ханин, Чубаров 2018]. В ангидрите, выпавшего из твердого раствора, наблюдаются примеси MgO до 0.1 мас.%, SrO до 0.2 мас.%, SiO, до 0.2 мас.%, K<sub>2</sub>O до 0.8 мас.% и Na<sub>2</sub>O до 1.5 мас.%. В глауберите наблюдается примесь MgO до 0.1 мас.%, SrO до 0.2 мас.% и К<sub>2</sub>О до 0.6 мас.%. В фумароле ангидрит распространен достаточно широко на всех температурных уровнях. Кроме структур распада, глауберит наблюдался еще в единичном образце галита из высокотемпературной части. Здесь глауберит нарастает на бубноваит и образует с ним структуры распада (рис. 2). Для этого глауберита характерно присутствие SrO до

0.1 мас.%,  $Cs_2O$  до 0.2 мас.% и ВаО до 0.2 мас.%, но в соли, нарастающей на них, цезий не отмечается, как и в самом бубноваите.

Кристаллизация из газовой фазы первичного твердого раствора происходила при температуре более 800°. При понижении температуры (примерно до 350°) происходил распад стабильной метафазы на более устойчивые - ангидрит и глауберит, которые обогащены натрием и кальцием, соответственно. Этот процесс достаточно хорошо согласуется с условиями, предложенными Н. Du (2000) для более простых бинарных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Ханин Д.А., Чубаров В.М. К характеристике явлений распада твердых растворов NaCl-KCl из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка) // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Издательство Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН Екатеринбург, 2018. С. 198–199.

- Щипалкина Н.В. Химические особенности и структуры распада эксгаляционных афтиталитоподобных сульфатов из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка) // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2018. МАКС Пресс Москва, 2018.
- Du H. Thermodynamic Assessment of the K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> System // Journal of Phase Equilibria. Vol. 21. No. 1 2000. P. 1-18.

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНЫХ КОНКРЕЦИЙ ЮБИЛЕЙНОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

### Целуйко А.С., Блинов И.А.

## Южно-Уральский научный центр, г. Muacc, celyukoa@rambler.ru

Разнообразная новообразованная сульфидная минерализация широко распространена в рудоконтролирующих вулканогенно-осадочных горизонтах колчеданных месторождений [Масленников, 1991; Аюпова и др., 2014; Масленников и др., 2017; Сафина и др., 2017; Целуйко и др., 2018; Genna, Gaboury, 2015]. Одним из продуктов аутигенеза выступают сульфидные конкреции. Общим для большинства сульфидных конкреций является их отчетливое зональное строение и овальная, оваловидная, часто уплощенная форма. Вместе с тем в ассоциации с сульфидными рудокластическими отложениями описаны угловатые и сглаженно-угловатые конкреции [Мелекесцева и др., 2018]. На Юбилейном медноколчеданном месторождении ранее рассмотрены метакристаллы пирита, минеральное и геохимическое строение которых имеет ряд схожих черт с конкрециями и отличающиеся от них только внешней морфологией [Целуйко и др., 2018]. Предполагается что совместное изучение морфологии и внутреннего строения конкреций различного минерального состава поможет лучше понять механизмы их формирования.

Кремнистые алевропелиты, хлорит-кварцевые породы и сульфидные турбидиты, содержащие конкреции, формируют фланги Второй рудной залежи Юбилейного месторождения, расположенного в Бурибайском рудном районе республики Башкортостан. Микроскопические исследования сульфидных конкреций проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой. С целью изучения морфологии и скульптуры граней, кремнистые слои, содержащие конкреции пирита и халькопирита, были растворены в плавиковой кислоте HF. Диагностика редких минералов проведена с помощью СЭМ Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Охford Instruments X-act (ИМинУрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

Конкреции пирита размером 0.01–5 мм локализованы в прослоях кремнистых алевропелитов, переслаивающихся с мелкообломочными сульфидными турбидитами и гиалокластитовыми тефроидами (рис. а). Кремнистые породы мощностью в первые десятки сантиметров перекрывают и переслаиваются со слоями сульфидных турбидитов, гравелитов и брекчий. Совместно с конкрециями широко распространены суб- и эвгедральные метакристаллы пирита. В плоскости аншлифа конкреции имеют округлую, сглаженно-угловатую, иногда уплощенную форму (рис. б). Во внутреннем строении конкреций и метакристаллов пирит обнаруживается ряд сходных черт. Центральная часть сложена агрегатом микрозернистого пирита, содержащим многочисленные включения нерудных минералов, таких как кварц, хлорит, плагиоклаз, слюды. В процентном соотношении микрозернистый пирит составляет от 20–30 % площади метакристаллов и до 70-80 % конкреций. Обрастает микрозернистое ядро каймой поли- или монокристаллического субгедрального пирита, обогащенного включениями халькопирита, сфалерита, гематита, самородного золота  $Au_{(0.64-0.83)}Ag_{(0.17-0.36)}$ , петцита, гессита, теллуровисмутита, калаверита, колорадоита, алтаита и оксида теллура [Целуйко и др., 2018]. Дорастание сульфидных конкреций и метакристаллов завершалось формированием каймы хлорита или параллельно-шестоватого кварца.

Электронно-микроскопическое изучение показало, что конкреции пирита часто имеют скругленные вершины и плоскогранные поверхности с разнообразными ямками и углублениями треугольной формы. Огранка конкреций сочетает в себе грани тетрагон-триоктаэдра, пентагон-додекаэдра и уплощенного октаэдра, благодаря чему в плоскости образца конкреции приобретают овальные и сглаженноугловатые очертания (рис. в). На некоторых гранях конкреций встречается штриховка, диагностируемая как поверхность совместного роста пирита и кварца. В мелких порах и углублениях граней пиритовых конкреций содержатся нерастворенные агрегаты хлорита и кварца. Форма и поверхность конкреций существенно отличается от зерен пирита сульфидных турбидитов, для которых характерны кубические кристаллы с характерной штриховкой.

Халькопиритовые агрегаты, диагностированные как конкреции, распространены в хлорит-кварцевых слоях мощностью 1–2 см, переслаивающихся с сульфидными турбидитами. Конкреции халькопирита размером 0.1–0.2 мм имеют в плоскости округлую, овальную, часто уплощенную и угловатую форму с неровными, зазубренными краями (рис. г). Структурное травление в парах «царской водки» показало круп-



Рис. Внутреннее строение и морфология сульфидных конкреций Юбилейного месторождения. а – мелкообломочный сульфидный слой, перекрытый кремнистыми алевропелитами с конкрециями и метакристаллами пирита. Кремнистый слой, содержащий конкреции, выделен двумя белыми линиями; б – зональная конкреция пирита (Ру) в кремнистом (Qtz) цементе. В микрозернистом ядре развит халькопирит (Chp); в – плоскогранная поверхность конкреции пирита (Ру); г – уплощенные конкреции халькопирита (Chp) и эвгедральные зерна пирита (Ру) в хлорит-кварцевом слое (Chl+Qtz); д – в халькопиритовой конкреции (Chp) включения сфалерита (Sph), колорадоита (Clr), волынскита (Vol), теллуровисмутита (Tb) и раклиджита (Ruk); е – округлая конкреция халькопирита (Chp) с многочисленными бугорками, ямками и порами на поверхности в которых размещены хлорит-кварцевые агрегаты (Chl+Qtz). Фото а – полированный образец, б, г – отраженный свет, в, д, е – BSE-фото

нозернистое строение халькопиритовых конкреций. Характерной особенностью конкреций халькопирита является присутствие включений самородного золота  $Au_{(0.48-0.79)}Ag_{(0.2-0.52)}Hg_{(0-0.02)}$ , петцита, гессита, колорадоита, волынскита, алтаита (Se до 1.9 мас. %), галенита (Se до 2.1 мас. %) и минералов серии теллуровисмутит-раклиджит (Рв до 15.4 мас. %) (рис. д). Редкие минералы тяготеют к центральной части конкреций халькопирита, где ассоциируют с включениями сфалерита, так и могут быть довольно равномерно распределены по всей площади конкреции. Как вокруг пиритовых, так и халькопиритовых конкреций обнаруживаются тонкие каймы Mg-Fe-хлорита и кварца. В краевых частях конкреций нередко можно заметить частичное замещение халькопирита и теллуридов хлоритом. Иногда вокруг халькопиритовых конкреций концентрируются мелкие зерна сфена.

Морфология округлых конкреций халькопирита крайне сложная, с многочисленными ступенями, буграми и ямками (рис. е). Каких либо крупных граней на поверхности конкреций замечено не было. На некоторых участках развиты разнообразные по форме и размерам поры и каверны. В отрицательных формах поверхности сохраняются не конца растворившиеся агрегаты хлорита и кварца. Mg-Fe-хлорит, замещающий халькопирит, образует отпечатки пластинок на поверхности конкреций.

Конкреции пирита и халькопирита по своим морфологическим и геохимическим особенностям разительно отличаются от минералов мелкообломочных сульфидных турбидитов. Так халькопирит конкреций содержит на один-два порядка больше Pb (1.5-322 г/т), Bi (1.0–57.1 г/т), Sb (0.3–38.3 г/т), Mo (0.07–11.5 г/т) и меньше Те (2.1–59.9 г/т), Ag (0.6–27.3 г/т) по сравнению с аутигенным халькопиритом нижележащего слоя сульфидного турбидита. Пирит конкреций относительно суб- и эвгедрального пирита турбидитов обеднен Мо (0.01-6.9 г/т), Tl (0.001-0.05 г/т), обогащен V (0.0-136 г/т), Те (2.1-2376 г/т) и литогенными элементами (Mg, Si, Ti, Cr). Характерные для турбидитов агрегаты халькопирита, формирующие прожилки, гнезда и псевдоморфозы тонко-мелкозернистого, реже крупнозернистого строения не встречаются в хлорит-кварцевых слоях, где распространены конкреции. Аналогично агрегаты подобные конкрециям пирита и халькопирита не встречаются в сульфидных мелкообломочных слоях. Как в конкрециях, так и сульфидных агрегатах мелкообломочных отложений встречены многочисленные включения самородного золота и теллуридов. Процесс формирования конкреций не завершается с сульфидообразованием: часто вокруг конкреций отмечаются тонкие каемки хлорита и кварца, образующие вростки и отпечатки на поверхности.

Электронно-микроскопическое изучение морфологии сульфидных конкреций Юбилейного месторождения показало, что их форма определяется ростовыми процессами. Завершающая стадия роста сульфидных конкреций сопровождалась образованием монокристаллической (пирит) или поликристаллической (халькопирит) каймы.

Авторы благодарят В.В. Масленникова, В.А. Попова и Н.Р. Аюпову за консультации и всестороннюю помощь в ходе исследований. Работа поддержана проектом РФФИ № 17-05-00854.

### ЛИТЕРАТУРА

 Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Масленникова С.П. Диагенетическая сульфидная минерализация в оксидно-железистых отложениях колчеданных месторождений Урала // Металлогения древних и современных океанов-2014. Миасс: ИМинУрО РАН, 2014. С. 103–110.

- Масленников В.В. Литологический контроль медно-колчеданных руд (на примере Сибайского и Октябрьского месторождений Урала). Свердловск: УрО РАН СССР, 1991. 139 с.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС. Минералогия, 2017. 3(4). С. 48–70.
- Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Сафина Н.П., Артемьев Д.А. Типохимизм и микротопохимия пирротин-пиритовой конкреции Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения, Южный Урал // Минералогия, 4(3). С. 93–107.
- Сафина Н.П., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Архиреева Н.С. Микротопохимия и типохимизм пиритовой конкреции из углеродистых пелитолитов Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Минералогия, 2017. 3(4). С. 22–35.
- Целуйко А.С., Масленников В.В., Артемьев Д.А. Микротопохимия конкреций пирита в кремнистых алевропелитах Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным ЛА-ИСП-МС // Литосфера, 2018. 4. С. 621–641.
- Genna D., Gaboury D. Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod deposits, Aditibi, Canada, and implication for exploration // Economic Geology, 2015. 110. P. 2087–2108.

# ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ ГРОТА САРАДЖ-ЧУКО (БАКСАНСКИЙ РАЙОН КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОЙ РЕСПУБЛИКИ)

#### Цельмович В.А.<sup>1</sup>, Корзинова А.С.<sup>1</sup>, Дороничева Е.В.<sup>2</sup>, Голованова Л.В.<sup>2</sup>, Дороничев В.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Геофизическая обсерватория "Борок" — филиал ФБГУН института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, п. Борок Ярославской обл.

<sup>2</sup>Автономная некоммерческая организация Лаборатория доистории, г. Санкт-Петербург

Ключевые слова: поздний плейстоцен, изменение климата, вулканизм, расселение человека, минеральные индикаторы климатических изменений, магнитные микрочастицы, ильмениты, титаномагнетиты, гидрослюды, грот Сарадж-Чуко, палеолит, Северный Кавказ

Объектами исследования и разработки в данной работе являлись отложения грота Сарадж-Чуко (Республика Кабардино-Балкария, Россия) с целью междисциплинарного изучения динамики изменения природной среды в древности и адаптаций древнего человека к меняющимся условиям [Дороничева и др., 2017]. Целью работы является изучение проблемы влияния вулканизма на заселение человеком различных регионов, динамики расселения древнего человека, миграций, перезаселения территорий.

Методика работы: при помощи СЭМ «Tescan Vega II» с приставкой «Drycool» для ЭДС анализа было исследованы 126 препаратов. Изучены морфология и состав частиц.

Большое влияние на осадкообразование оказывает климат. В изученных осадках отмечен ледовый и

гумидный типы литогенеза [Страхов, 1960а; Страхов, 1960б]. Гумидный тип литогенеза характеризуется тем, что осадочный материал образуется не только в результате механического выветривания, но и за счет химического разложения и жизнедеятельности организмов. В слоях с гумидным типом литогенеза мы наблюдаем преобладание мелкодисперсных и окатанных частиц, а также наличие характерных минералов – гидрослюды - монтмориллонита, хлорита-вермикулита, глинистых минералов группы хлорита (рис. 1, 2). Были выделены зоны, которые характеризуются преимущественно ледовым (слой 7) или гумидным типом литогенеза (слои 2 и 6).

Во многих образцах присутствует тефра (пепел) – рыхлый несвязанный пирокластический материал автохронного происхождения, выпавший из воздуха при извержении вулканов. Мелкие фрагменты выброшенного материала (пепла) имеют различные размеры и присутствуют не во всех слоях (рис. 3, 4), могут быть маркерами вулканической активности [Новейший..., 2005].

Вторым маркером вулканической деятельности могут быть оплавленные частицы титаномагнетитов,



Рис. 1. Слой 1. Гидрослюды



Рис. 2. Слой 2. Гидрослюды



Рис. 3. Слой 5. Частица пепла



Рис. 4. Слой 6. Частица пепла



Рис. 5. Слой 6. Оплавленный ильменит с признаками высокотемпературной дегазации

низко- и высокотитанистых (вплоть до ульвошпинели), ильменита. Они также присутствуют не во всех слоях и хорошо коррелируют с наличием вулканического пепла. Наибольшее их количество отмечено в слое 6. Нередко в одном образце присутствовали как оплавленные зерна титаномагнетитов и ильменитов (рис. 5, 6), так и хорошо раскристаллизованные титаномагнетиты со ступеньками роста (рис. 7). Это позволяет определить диапазон температур при пепловом извержении 1380-1538 °C. Находки пепла, титаномагнетитов и ильменитов в различных



Рис. 6. Слой 7. Оплавленный ильменит

прослоях хорошо коррелируют, указывая на один источник их происхождения. Больше всего таких находок отмечено в слое 6.

Анализ показал, что слои 2 и 6 содержат аутигенные минералы схожего состава гумидного литогенеза. Их состав является следствием теплого и влажного климата. Возможности примененного в настоящем исследовании локального микрозондового анализа не позволяют определить количественные соотношения минералов гумидного литогенеза и исходных минералов. Это целесообразно сделать на следующем



Рис. 7. Слой 6. Титаномагнетит, монокристалл со ступеньками роста



Рис. 9. Слой 1. Мt микросферы – микрометеорит (MM) и абляционный, Fe, FeCr, Tm

этапе исследования с привлечением методов валового количественного анализа (рентренофлюоресцентного и рентгенофазового).

В слое 2 нами был обнаружен кремнезем, находящийся в форме опала, а в слое 6 найден халцедон, который, по сравнению с опалом, лучше раскристаллизован. Эти находки позволяют предположить, что климат во время образования слоя 2 был холоднее, чем во время образования слоя 6.



Рис. 8. Слой 1. Мt обломочный и абляционный (сфера), Tm, Fe, FeCr

В некоторых прослоях отмечен аклиматический (вулканогенно-осадочный) тип литогенеза, не связанный с климатом, присущий областям с активной вулканической активности. В этом случае осадочный материал в значительной мере поставляется вулканами в виде вулканического пепла [Страхов, 1960а]. Так, нами отмечено, слой 6 неоднороден по типу литогенеза, и один из образцов (прослой) можно отнести к вулканогенноосадочному типу литогенеза. Выше этого прослоя находится прослой с преимущественного ледовым типом литогенеза.

К ледовому типу литогенеза можно отнести слой 7, содержащий обломочные частицы и неизмененные первичные вулканогенные силикатные минералы. Отсутствие аутигенных индикаторов в других слоях (1,3,4,5,7) свидетельствует о том, что первичные вулканогенные силикатные минералы, реликтовые магматические компоненты не претерпевали сильных изменений под действием температуры и воды. Мы предполагаем, что это свидетельство более холодных климатические условий, которые были при формировании этих слоев.

Степень внедрения — предложенные при изучении разреза диагностические признаки климатических и вулканических событий, диагностика космического вещества могут быть использованы в практической работе при анализе схожих археологических объектов, при интерпретации причин вымираний, локальных и глобальных экологических, имевших место в плейстоцене и голоцене. Экономическая эффективность предложенной методики определяется её относительной простотой при использовании распространенных приборов (СЭМ) и аналитических методов для решения археологических задач.

Результаты работы: на первом этапе были выделены минеральные структуры и ассоциации, которые можно было бы использовать в качестве индикаторов вулканической деятельности и климатических вариаций. Обилие космогенных частиц (рис. 8, 9) в слое 1 является свидетельством замедления скорости осадконакопления, благодаря чему фоновые космогенные частицы регистрируются чаще. К космогенному материалу относятся Мt микросферы – микрометеориты и космическая пыль абляционного происхождения с детритовой структурой поверхности, Fe, FeCr, Ni. Наиболее характерные для различных слоев микрофотографии приведены на рисунках 1-9.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №17-78-20082, «Взаимодействие человека и природы в древности на Центральном Кавказе: динамика изменения природной среды и технологические новации, адаптации систем жизнеобеспечения»).

- Дороничева Е.В., Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Недомолкин А.Г., Кулькова М.А., Шекли М.С., Мурый А.А., Несмеянов С.А., Воейкова О.А., Корзинова А.С. Грот Сарадж-Чуко – первый стратифицированный памятник среднего палеолита в Приэльбрусье. Труды V (XXI) Всероссийского археологического съезда в Барнауле – Белокурихе Сборник научных статей в 3 т. / отв. ред. А.П. Деревянко, А.А. Тишкин. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2017. – Т. I. – С. 30-34.
- Новейший и современный вулканизм на территории России. Под ред. Н.П. Лаверова. - М.: Наука, 2005. 604 с.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. - Москва, Издательство АН СССР, 1960а. 212 с.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том 2. Закономерности состава и размещения гумидных отложений. - Москва, Издательство АН СССР. 1960б. 574 с.

# ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ АНДЕЗИТОВЫЕ ПОРФИРИТЫ КУРСКОГО БЛОКА ВОСТОЧНОЙ САРМАТИИ: ГЕОХИМИЯ И ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА

Цыбуляев С.В.<sup>1</sup>, Савко К.А.<sup>1</sup>, Червяковская М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж, stsybulyaev@bk.ru <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, zaitseva.mv1991@gmail.com

Курский блок участвует в строении Сарматского кратона Восточно-Европейской платформы и представляет собой фрагмент древней (архейской) континентальной коры, к которому с востока и северо-запада примыкают более молодые палеопротерозойские террейны аккреционного типа. Палеопротерозойские вулканиты в пределах Курского блока сохранились в рифтогенных синформах. Одним из таких проявлений являются андезиты глазуновской свиты в северной части Орловско-Тимской структуры. Вулканиты представлены пирокластическими туфами и субвулканическими андезитовыми порфиритами. Первые и вторые имеют сходные петрохимические характеристики [Холин, Стрик, 2000]. U-Pb изотопный возраст субвулканических образований по трем монофракциям цирконов ранее оценивался как 2115±79 млн. лет [Артеменко, 1995].

Изучение и сопоставление изотопных систем (U-Pb и Lu-Hf (по циркону), Sm-Nd (по валу)) совместно с геохимическими данными может дать важную информацию об источниках расплавов андезитовых порфиритов.

Андезитовые порфириты характеризуются содержанием SiO<sub>2</sub> = 54–60 мас.% и повышенной магнезиальностью (Mg# = 0.45-0.62). Они относятся к высокоглиноземистым (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 14–17 мас.%) породам калиево-натровой серии (Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 1.1–3.2). Распределение REE сильно фракционированное – (La/Yb)

Таблица 1. Результаты изотопно-геохимических Sm-Nd-исследований вулканитов глазуновской свиты

№ обр.	Sm мкг/г	Nd мкг/г	147Sm/144Nd*	143Nd/144Nd	εNd(2070)	T-DM Gol
2926/449.6	5.7048	36.8877	0.09347	0.510993	- 4.7	2721
2926/347	5.1684	34.4159	0.09079	0.511003	- 3.8	2650

№ точки	<sup>176</sup> Yb/ <sup>177</sup> Hf	±2σ	<sup>176</sup> Lu/ <sup>177</sup> Hf	±2σ	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	±2σ	<sup>178</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	$\pm 2\sigma$	ε <sub>Hf</sub> (t)	±2σ	T <sub>DM</sub>	T <sub>DM</sub> <sup>c</sup>
2.1	0.022430	0.000388	0.000669	0.000044	0.281682	0.000044	1.467306	0.000096	6.8	1.5	2181	2251
3.1	0.021567	0.000632	0.000682	0.000046	0.281583	0.000046	1.467205	0.000099	3.3	1.6	2317	2473
5.1	0.014693	0.000833	0.000457	0.000048	0.281644	0.000048	1.467276	0.000112	5.7	1.7	2220	2316
6.1	0.020306	0.000280	0.000638	0.000040	0.281601	0.000040	1.467245	0.000089	4.0	1.4	2289	2428
8.1	0.019081	0.000558	0.000583	0.000042	0.281621	0.000042	1.467318	0.000087	4.8	1.5	2259	2378
9.1	0.042330	0.000272	0.001283	0.000083	0.281620	0.000083	1.467144	0.000183	3.8	2.9	2302	2449
11.1	0.030222	0.000531	0.000939	0.000045	0.281686	0.000045	1.467190	0.000079	6.6	1.6	2190	2267
12.1	0.019286	0.000973	0.000591	0.000064	0.281680	0.000064	1.467350	0.000160	6.8	2.3	2180	2249
13.1	0.029437	0.000145	0.000887	0.000046	0.281125	0.000046	1.467195	0.000093	-13.3	1.6	2952	3511
14.1	0.029466	0.000117	0.000902	0.000050	0.281143	0.000050	1.467237	0.000086	-12.7	1.8	2928	3473
15.1	0.020768	0.000204	0.000626	0.000050	0.281602	0.000050	1.467210	0.000106	4.0	1.8	2288	2426

Таблица 2. Нf изотопные анализы циркона из андезитовых порфиритов глазуновской свиты

Примечание: первичное отношение изотопов гафния <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf<sub>i</sub> рассчитано с использованием константы распада <sup>176</sup>Lu  $\lambda$  = 1.867·10<sup>-11</sup>;  $\varepsilon_{\rm Hf}$ (t) рассчитан для возраста 2070 млн. лет;  $T_{\rm DM}$  модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии с использованием <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf = 0.28325 и <sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf = 0.0384;  $T_{\rm DM}^{-C}$  модельный возраст источника, рассчитанный по двухстадийной модели с использованием <sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf = 0.015, основанной на выплавлении магмы из средней континентальной коры, образованной из деплетированной мантии.



Рис. 1. Распределение редких и редкоземельных элементов в андезитовых порфиритах глазуновской свиты, нормализованных к хондриту и примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989]. Поля адакитов по [Великославинский и др., 2018]



Рис. 2. Результаты изотопного датирования цирконов из андезитовых порфиритов глазуновской свиты

n = 33-46, (Gd/Yb)n = 3.0-4.4, при аномально низком уровне содержания HREE и отсутствием аномалий Eu (Eu/Eu\* = 0.89-0.99). Андезитовые порфириты отличаются высокими содержаниями Sr (660–820 ppm), Ba (990–1260 ppm) и отрицательными Nb и Ti аномалиями (рис. 1), что сближают их с породами адакитовых серий [Castillo, 2012].

Изотопное датирование цирконов выполнено на ионном микрозонде SHRIMP II (ВСЕГЕИ) и позволило определить возраст андезитов (скв. 2926, гл. 449.6 м) – 2067±5 млн. лет (средневзвешенный <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-возраст) (рис. 2).

Результаты проведенных Sm-Nd исследований (ВСЕГЕИ, ИГГД РАН) показали, что андезитовые порфириты характеризуются отрицательными величинами εNd(2067) = – 3.8 – 4.7 и модельным возрастом T-DM Gol [Goldstein, Jacobsen, 1988] – 2650-2721 млн. лет (таблица 1).

Изотопный состав Hf в цирконах (ИГГ УрО РАН) преимущественно показывает положительные значения  $\varepsilon_{\rm Hf}(2070)$  от + 3.3 до + 6.8 с модельным возрастом:  $T_{\rm Hf}(\rm DM) = 2180-2317$  млн. лет (расчет по одностадийной модели). Также присутствуют отрицательные значения  $\epsilon_{\rm Hf}(2070)$  от -12.7 до -13.3 с  $T_{\rm Hf}(\rm DM^c) = 3473 - 3511$  млн. лет (таблица 2).

Возраст вулканитов (2067 млн. лет.) «моложе» коллизионного события, зафиксированного в восточной части Курского блока и маркируемого региональным метаморфизмом с возрастом 2072±7 млн. лет [Savko et al., 2018], что предполагает их постколлизионную природу.

Анализ изотопного состава магматических цирконов однозначно указывает на участие различных источников в образовании андезитовых порфиритов глазуновской свиты. В отличие от Sm-Nd данных по валовым пробам, представляющих усредненную характеристику пород, изотопный состав Hf в цирконах служит индикатором вовлечения в область плавления мантийных ювенильных палеопротерозойских источников и вещества палеоархейской континентальной коры.

Породы, имеющие признаки адакитовых серий, могут образовываться в результате различных петрогенетических процессов в ряде возможных геодинамических обстановок. В пределах Курского блока отмечено большое число проявлений мафитультрамафитового магматизма, сопоставимого по возрасту и значениям єNd с андезитовыми порфиритами глазуновской свиты. Совокупность данных по химии и изотопии пород позволяет предполагать, что «адакитовая геохимия» андезитовых порфиритов проявилась в результате двухстадийного процесса: 1) ассимиляция коровых пород в основании деламинированной коры и 2) кристаллизационной дифференциации базальтовых магм в верхнекоровых магматических камерах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-35-00058.

- Артеменко Г.В. Геохронологическая корреляция вулканизма и гранитоидного магматизма юговосточной части Украинского щита и Курской магнитной аномалии // Геохимия и рудообразование. 1995. Вып. 21. С. 129–142.
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Крылов Д.П., Ларин А.М. Геодинамическая типизация адакитовых гранитоидов по геохимическим данным // Петрология. 2018. Т. 26. № 3. С. 255-264.

- Холин В.М., Стрик Ю.Н. О соотношении базальтового и андезитового вулканизма глазуновской свиты КМА // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. 2000. – Вып. 5(10). – С. 115-120.
- Castillo P.R. Adakite petrogenesis // Lithos. 2012.
   V. 134. P. 304-316.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution // Earth and Planetary Science Letters. 1988. V. 87. № 3. P. 249–265.
- Savko K.A., Samsonov A.V., Kotov A.B., Salnikova E.B., Korish E.H., Larionov A.N., Anisimova I.V., Bazikova N.S. The Early Precambrian metamorphic events in Eastern Sarmatia // Precambrian Research. 2018. V. 311. P. 1–23.
- Sun, S.-S., McDonough W.F. Chemical and Isotopic Systematic of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes // Journal of the Geological Society of London, Special Publications. 1989. V. 42. P. 313–345.

# МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО МИКРОАНАЛИЗА

## Чебыкин Н.С.<sup>1</sup>, Сандалов И.П.<sup>2</sup>, Замятин Д.А.<sup>1</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, tchebykinnikolai@yandex.ru,

<sup>2</sup>Plaurum AO «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма

Высокая стоимость металлов платиновой группы (МПГ) определяет экономическую обоснованность их переработки из катализаторов, используемых в автомобильной, нефтяной и химической промышленности. Для их извлечения в АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» внедрена технология плавки на железный коллектор [Масленицкий, 1987] с использованием плазменной печи Tetronics с последующей переработкой коллектора в кислотах. Продукт переработки представляет собой платиновый концентрат, количественный микроанализ состава которого с использованием электронно-зондового микроанализатора затруднен вследствие сложной поверхности фрагментов и значительного перекрывания характеристических рентгеноэмиссионных (РЭ) линий МПГ. Для оптимизации технологии и



Рис. 1. РЭ-спектры образцов К176 (а) и К177 (б). Сканирование в режиме россыпи частиц на участке площадью порядка 1.5 мм<sup>2</sup>



Рис. 2. ВSE-изображения частиц платинового концентрата (а, б - образцы К176 и К177). Квадрат - участок образца К176, представленный на рис. За



Рис. 3. ВSE-изображение участка образца К176 (а) и РЭ-спектры, соответствующие его различным зонам (б). 1 – ВSE-темная зона (основная); 2 – светлая (промежуточная); 3 – яркая (вкрапления); режим анализа содержания в отдельных точках проб

оценки эффективности извлечения МПГ актуальна разработка методики микроанализа их содержания в продуктах переработки катализаторов.

Цель работы – отработка методики микроанализа содержания МПГ в платиновом концентрате с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного спектрометра (ЭДС); апробация методики для исследования химического состава и морфологических характеристик ряда проб концентрата.

Оборудование и методика. Регистрация BSE- и SE-изображений, определение химического состава проб (их отдельных фрагментов) проведена на СЭМ JEOL JSM-6390LV с ЭДС-приставкой Oxford INCA X-Max80 (рабочее расстояние 10 мм; ускоряющее напряжение 30 кВ, длительность накопления сигнала 60 с). Образцы фиксировались на токопроводящем скотче без нанесения токопроводящих покрытий. Анализ РЭ-спектров выполнен в программе Aztec v.3.1 и включал их моделирование интегральной фоновой линией [Анализ..., 1987] и характеристическими пиками, имеющих форму Фойгта. Полуколичественный анализ проведен с оптимизацией по

кобальтовому эталону и применением нормализации результатов на 100 %. При калибровке использовались как минеральные эталоны (гематит и диопсид при анализе содержания Fe и Si, соответственно), так и эталоны в виде чистых металлов (Sn, Pt и Re). Определение содержания основных элементов (Fe, Si, Sn, Pt, Re) проводилось по следующим аналитическим РЭ-линиям:  $\operatorname{Fe}K_{al}$ ,  $\operatorname{Si}K_{al}$ ,  $\operatorname{Sn}L_{al}$ ,  $\operatorname{Pt}L_{al}$  и  $\operatorname{Re}L_{al}$ ; две последние линии МПГ «свободны» от наложения РЭ-линий Al, Cr, Ti, V, Ca, Cl, типичных для проб примесных элементов (рис. 1); их содержание было определено по соответствующим характеристическим РЭ-линиям –  $AlK_{al'}$  Cr $K_{al'}$ , Ti $K_{al}$ , V $K_{al}$ , Ca $K_{al'}$ , СІК<sub>аl</sub>. Качественный (полуколичественный) анализ химического состава проб выполнялся как в режиме сканирования россыпи частиц на участке площадью порядка 1.5 мм<sup>2</sup> с общим количеством частиц порядка 300-400 штук, так и в режиме анализа содержания в отдельных точках проб. При анализе основных элементов Fe, Si, Pt и Re относительное стандартное отклонение ∆ составляло для них 1.28, 4.97, 4.28 и 4.88 %, соответственно; установлено, что в пределах этих погрешностей данные микроанализа проб, по-

No	Характеристика зоны	Содержание*, масс.%					
JNG	по BSE-данным	Fe	Si	Sn	Pt		
1	Темная (основная)	80.2-85.7	12.5-17.6	<1	0.7-1.3		
2	Светлая (промежуточная)	60.0-85.7	3.0-9.2	1.1-13.7	6.9-16.0		
3	Яркая (вкрапления)	8.5-16.0	<1	39.9-49.46	38.6-39.3		

Таблица. Химический состав различных зон образца К176

Примечание. \*вариации содержания приведены для данных, полученных при анализе в трех различных точках каждой из зон.

лученные с использованием СЭМ с ЭДС, совпадают с таковыми, полученными в лаборатории завода АО «ЕЗОЦМ» как для Fe и Si (данные полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа), так и для Re и Pt (данные масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой).

Образцы. Исследованы пробы К176-177, представляющие собой порошковые платиновые концентраты, полученные при различных параметрах плавки на железный коллектор отработанных промышленных катализаторов и при различном составе шихты, содержащей известь, кварцевый песок, магнетит и кокс.

**Результаты.** Поверхность частиц образца К176 имеет сложное строение; на его BSE-изображениях помимо основной, проявляются два типа более «ярких» фаз (рис. 2а); поверхность образца К177 более окатанная с проявленными гранями, ярких зон не фиксируется (рис.2б); размер частиц обеих проб от 50 до 300 мкм. Основные элементы в образце К176 – Fe=81.7, Si=12.1, Pt=2.4, Sn=1.3 мас.% (примесные – A1, Cr, Ti, V, Cl); в образце К177 – Fe=77.7, Si=16.2, Pt=1.5, Re=2.3 мас.% (примесные – A1, Ti, V, Ca, Cl). На BSE-изображениях образца К176 (рис. 2, 3) явно выделяется три различные по «яркости» (значению среднего атомного номера) зоны – темная (основная), светлая (промежуточная) и яркая (отдельные вкрапления). Установлено, что их химический состав достаточно значимо различен (табл.): в основной фазе представлены Fe и Si, тогда как главные компоненты яркой фазы – Pt и Sn, а промежуточной – Fe и Pt. На основании полученных данных, и следуя [Банных, 1986], можно заключить, что порошковые платиновые концентраты K176-177 представлены силицидом железа (FeSi), а металлы платиновой группы локализованы на границе фаз и в отдельных вкраплениях пробы K176, либо распределены по объему частиц в пробе K177.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» в рамках темы № 0316-2019-0004 государственного задания ИГГ УрО РАН.

- Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под редакцией Бриггса Д., Сиха М. М.: Мир, 1987. 598 с.
- Банных О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. 1986. 440 с.
- 3. Масленицкий И.Н. Металлургия благородных металлов. Металлургия, 1987. 432 с.

# U-Pb ВОЗРАСТ И Lu-Hf ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНОВ ИЗ СУБВУЛКАНИЧЕСКИХ ДАЦИТОВ АНДЕЗИТ-ДАЦИТОВОГО КОМПЛЕКСА ВОСТОЧНОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕГО УРАЛА

## Червяковский В.С.<sup>1</sup>, Червяковская М.В.<sup>1</sup>, Волчек Е.Н.<sup>1</sup>, Слободчиков Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург <sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

Субвулканические образования, относимые к андезит-дацитовому комплексу, на востоке Среднего Урала прослеживаются с севера на юг от р. Синячихи до р. Синары. Они в разном количестве присутствуют на многих участках рассматриваемой территории. Среди них есть тела небольших размеров (от первых метров до нескольких десятков метров по мощности) и крупные тела (до 400 м по мощности и 4 км по простиранию). Наиболее широко распространены жильные тела порфировых андезибазальтов, андезитов и дацитов [Смирнов, Коровко, 2007]. Они занимают секущее положение в разрезе вулканических пород, стратифицированных в составе верхней части рудянской толщи среднего девона (D<sub>2</sub>rd).

Их формирование связано с вулканической деятельностью, происходившей в морских условиях на небольших глубинах или в пределах вулканических островов, в обстановке близкой к современным островным дугам [Смирнов, Коровко, 2007]. Однако геохимические и изотопные данные, являющиеся весомыми аргументами в решении вопросов петрогенезиса и палеогеодинамической обстановки формирования, для субвулканических образований до настоящего времени отсутствовали.

Нами получены результаты U-Pb датирования методом лазерной абляции (LA-ICP MS) цирконов из дацитов субвулканического тела, расположенного в южной части Восточной зоны Среднего Урала и изучен их Lu-Hf изотопный состав.

Все аналитические исследования были выполнены в центре коллективного пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург (ЦКП «Геоаналитик»). Аналитические данные по изотопному составу U-Pb и Lu-Hf-систем получены с использованием масс-спектрометрии (МС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) и лазерной абляцией (ЛА) проб. U-Pb датирование цирконов выполнено на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S с приставкой для ЛА NWR 213, анализ его Lu-Hfизотопной системы выполнен на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus с приставкой для ЛА NWR 213; использованное оборудование размещено в помещении класса чистоты 7 ИСО. Процедура измерения Pb/U-изотопных отношений и алгоритм расчета возраста изложены в [Зайцева и др., 2016] при диаметре кратера 25 мкм. Следуя [Giovanardi, Lugli, 2017; Зайцева, Вотяков, 2017], расчет изотопных отношений Lu/Hf, Hf/Hf, а также значений є(Hf) и модельного возраста выполнен с использованием макроса Excel Hf-INATOR при диаметре кратера 25 мкм. Основным критерием оптимизации (правильности) подобранных параметров служила согласованность полученных значений с базой данных GeoREM и литературными источниками для используемых стандартных образцов циркона. U-Pb возраст для стандартов GJ-1 и Plesovice равен 601±2 (1о) и 338±2 (1о) млн.лет, соответственно, в рамках данной измерительной сессии. Средневзвешенное значение изотопного отношения <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf для стандартов GJ-1, Plesovice и Mud Tank составило 0.282038±0.000030, 0.282454±0.000043 и 0.282500±0.000055, соответственно, в рамках данной измерительной сессии.

Обнажение дацитов находится на левобережье р. Пышмы. В них наблюдается столбчатая отдельность, имеющая пологие углы падения столбов. По внешнему облику дациты представляют собой плотные породы темно-серого цвета. Структура их порфировая, вкрапленники кварца и плагиоклаза погружены в микролитовую основную массу. Плагиоклаз зональный, замещается пренитом, частично пелитизирован. Единичные кристаллы роговой обманки и биотита замещены хлоритом. Из акцессорных минералов присутствуют циркон и апатит.

Дациты относятся к серии нормальной щелочности ( $K_2O+Na_2O - 5.36$  мас. %), содержание  $K_2O$  в них составляет 0.65 масс. %,  $Al_2O_3 - 15.62$  масс. %. Для них характерен пологий спектр распределения РЗЭ, наблюдается незначительное обогащение легкими редкими землями ( $La_n/Yb_n = 1.89$ ), отношение  $Eu_n/Eu_n^*=0.79$ . На графике распределения редких элементов, нормированных по примитивной мантии, наблюдаются максимумы по Th, K, Ba, Sr, проявлен Ta и Nb минимум. Такие геохимические особенности характерны для надсубдукционных образований.

Изученные цирконы представлены прозрачными бесцветными кристаллами, иногда с лёгкой бурой

N	Age (Ma) <sup>1</sup>	<sup>176</sup> Yb/ <sup>177</sup> Hf	<sup>176</sup> Lu/ <sup>177</sup> Hf	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	<sup>178</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	$\mathbf{\epsilon}_{\mathrm{Hf}(0)}$	${\epsilon_{\mathrm{Hf(t)}}}^2$	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf <sub>i</sub> <sup>3</sup>
2	397	0.0535	0.00173	0.282847	1.4673	2.6	10.5	0.282834
3	374	0.0502	0.00153	0.282766	1.4672	-0.2	8.1	0.282756
4	449	0.0466	0.00143	0.282855	1.4674	2.9	12.3	0.282843
4_1	449	0.0541	0.00171	0.282797	1.4672	0.9	10.5	0.282783
10	389	0.0426	0.00135	0.282770	1.4673	-0.1	8.4	0.282760
11	410	0.0302	0.00093	0.282844	1.4672	2.5	11.0	0.282837
14	443	0.0792	0.00240	0.282918	1.4674	5.2	14.2	0.282898
15	358	0.0635	0.00196	0.282690	1.4675	-2.9	3.4	0.282677
16	414	0.0594	0.00185	0.282859	1.4672	3.1	11.7	0.282845
17	350	0.0599	0.00194	0.283095	1.4672	11.4	17.9	0.283082
19	428	0.0588	0.00183	0.282873	1.4673	3.6	12.5	0.282858
20	368	0.0401	0.00122	0.282883	1.4676	3.9	11.7	0.282874
21	403	0.0680	0.00212	0.282722	1.4674	-1.8	6.2	0.282706
23	383	0.0618	0.00191	0.282781	1.4673	0.3	8.2	0.282768
28	381	0.0589	0.00244	0.282546	1.4668	-8.0	-1.0	0.282529
29	372	0.0740	0.00296	0.282607	1.4663	-5.8	1.6	0.282587
38	371	0.0518	0.00236	0.282896	1.4675	4.4	12.0	0.282879
41	439	0.0326	0.00154	0.282785	1.4670	0.5	9.5	0.282772
42	375	0.0338	0.00159	0.282801	1.4672	1.0	8.9	0.282790

Таблица 1. Lu-Hf изотопные данные для цирконов из субвулканических дацитов андезит-дацитового комплекса восточной зоны Среднего Урала

Примечание:

<sup>1</sup> – возраст, полученный по изотопному отношению <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U;

<sup>2</sup> – рассчитано с использованием значений <sup>176</sup>Lu/<sup>177</sup>Hf=0.0332 и <sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf=0.282772;

<sup>3</sup> – первичное отношение изотопов гафния, рассчитанное на возраст  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U млн. лет, с использованием константы распада  $^{176}$ Lu  $\lambda = 1.867 \cdot 10^{-11}$ .

окраской. Размеры зёрен варьируют от 70 до 200 мкм. В ограненных кристаллах хорошо развиты грани {100} и {110}. Встречаются также зерна произвольной формы с неровными очертаниями. Предполагается, что такая форма кристаллов, а также наличие изометричных углублений на их поверхностях может быть связана с влиянием щелочной среды [Краснобаев, 1986]. Съемка облика цирконов проведена на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390L фирмы Jeol. Большинство цирконов характеризуется наличием твердофазных минеральных включений, представленных апатитом, размеры которого колеблются от 10 до 40 мкм. Цирконы имеют различные микротрещины, которые прослеживаются как на поверхности кристаллов, так и на их срезах. На BSE-изображениях и катодолюминесцентных изображениях срезов цирконов отлично видна характерная зональность строения цирконов, а также трещиноватость. Затемненные участки катодолюминесцентных изображений связаны с разрушением кристаллов вблизи трещин, а также с твердофазными

включениями. Катодолюминесцентные изображения получены на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100.

U-Pb возраст цирконов из дацитов составил 389±5.6 млн лет при СКВО = 1.3, что соответствует среднему девону. Нами получены первые Lu-Hf изотопные данные (табл. 1). Как известно, изотопия гафния является отличным способом для определения источника магматических пород [Fujimaki, 1986; Patchett et al., 1981].

Как видно из таблицы, єНf в основном соответствует составу деплетированной мантии. Значительные вариации начальных изотопных составов Hf и снижение єHf могут объясняться изменением состава расплава в процессе кристаллизации и образованием циркона из магм с различным изотопным составом гафния [Недосекова и др., 2016].

Таким образом, установлено, что исследованные вулканиты комплекса формировались в среднем девоне в островодужной надсубдукционной обстановке.

- Зайцева М.В., Вотяков С.Л. К методике определения U-Pb-возраста и анализа Lu-Hf-изотопной системы циркона методом ЛА-ИСП-МС // Ежегодник-2016, Тр. ИГГ УрО РАН. 2017. Вып. 164. С. 284-289.
- Зайцева М.В., Пупышев А.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. U-Pb датирование цирконов с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 213 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 294-306 DOI: 10.15826/ analitika.2016.20.4.006.
- Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986.
- Недосекова И.Л., Беляцкий Б.В., Белоусова Е.А. Редкие элементы и изотопный состав гафния как индикаторы генезиса циркона при эволюции щелочно-карбонатитовой магматической системы (ильмено-вишневогорский комплекс, урал, россия) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57, № 6. С. 1135—1154.

- Смирнов В.Н., Коровко А.В. Палеозойский вулканизм восточной зоны Среднего Урала // Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование. Сборник научных трудов. 2007. С. 395-420.
- Fujimaki H. Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between zircon, apatite, and liquid // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1986. № 94. P. 42–45.
- Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis // Earth Science Informatics. 2017. P. 1-7.
- Patchett P.J., Kouvo O., Hedge C.E., Tatsumoto M. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1981. № 78. P. 279–297.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ)

### Червяцова О.Я.<sup>1</sup>, Потапов С.С.<sup>2</sup>, Паршина Н.В.<sup>2</sup>, Дбар Р.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru <sup>2</sup>Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, s\_almazov@74.ru <sup>3</sup>Институт экологии АНА, г. Сухум, Республика Абхазия

Целью настоящей публикации является предварительная инвентаризация минеральных видов, обнаруженных авторами в процессе исследования Новоафонской пещеры (Республика Абхазия) в период с 2016 по 2018 гг. Диагностика минерального состава всех образцов и проб основана на расшифровке рентгенограмм (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK<sub>2</sub>-излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, операторы П.В. Хворов и Е.Д. Зенович). Микроскопическое изучение и визуализация строения образцов выполнена на электронном микроскопе TESCAN Vega 3 (Институт проблем сверхпластичности металлов Уфимского НЦ РАН, аналитик И.И. Мусабиров). Список минеральных видов, обнаруженных в процессе исследования, а также характеристика их форм нахождения, приводится в табл. 1. Для удобства описания, все минеральные виды были систематизированы на следующие генетические группы:

Минералы вмещающих горных пород и остаточные (элювиальные) отложения. Некоторые минералы, находящиеся во вмещающих породах (известняки К<sub>1</sub>b) и виде механической примеси и представляющие интерес как источники химических элементов для вторичного (эпигенного) минералообразования, показаны на рис. 1. Зеленоцветные глинистые включения (рис. 1a), широко распространённые в породах, вмещающих северные залы пещеры, представлены смесью кварца, иллита, оксида железа-кальция (феррита), хлорита и смесью пироксенов - геденбергита и энстатита, а также флогопита. Присутствие пироксенов, скорее всего, связано с наличием в области сноса вулканогенных пород, относящихся к байосскому ярусу верхней юры. Важной особенностью вмещающих пород, влиявшей на процессы как древнего гипогенного-карстового, так и современного минералообразования в пещере, является наличие рассеянных включений пирита (рис. 16, в). Предполагается, что на этапе сернокислотного спелеогенеза (Sulfuric Acid Speleogenesis - SAS) с наличием сульфидов было связано преобладание



Рис. 1. Некоторые минералы, связанные с вмещающими породами: а) зеленоцветные глинистые включения; б, в) включения пирита в известняках (зал Анакопия); г) включения фосфатов (карбонат-гидроксилапатит); д) включения кристаллов калиевого полевого шпата (ортоклаза)

Генети- ческая	Класс	Минерал	Формула	Место нахож- дения (зал)	Форма нахождения (обнаружения)	
1	2	3	4	5	6	
	Карбонаты	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	Все полости	Основной породообразующий минерал известняков	
		Кварц	SiO2	Все полости	В виде включений окатанных зёрен в матрице породы. В составе крустификационных каемок вокруг органических остатков. Кремневые (апохалцедоновые) стяжения желвакооборазной, жеодообразной, ветвистой и других форм	
		Кристобалит	SiO2	М	В составе остаточных отложений	
	Оксиды	Кремнезём (тетрагональная сингония)	SiO2	Ан		
отложения		Оксид железа- кальция (феррит)	$Ca_{2.95}Fe_{14.85}O_{25}$	Ан	в составе «зеленоцветных» глиноподооных включении вмещающих известняков зала Анакопия	
ьные		Гётит	α-FeO(OH)	Ан	Включения в известняках. Видимо, появление гётита связано с окислением сульфидов	
виал		Магнетит	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	М	Редкие включения во вмещающих известняках. В составе элювиальных отложений Боковой галереи над залом Махаджиров	
ые (элю	Фосфаты	Карбонат- фторапатит	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F	Ан	Микрозернистые включения во вмещающих известняках	
ньоті	Сульфиды	Пирит	FeS <sub>2</sub>	Ан	Рассеянные включения в известняках	
(ы и оста		Иллит	$\begin{array}{c} K_{_{0.75}}(H_{3}O)_{_{0.25}})Al_{2}(Si_{3}Al)O_{_{10}}\\ ((H_{2}O)_{_{0.75}}(OH)_{_{0.25}})_{2} \end{array}$		В мергелистых слоях вмещающих известняков. Типичный компонент остаточных (элювиальных) отложений	
⊺odoi		Мусковит	KAl <sub>2</sub> [Si <sub>3</sub> Al]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	М		
цие г		Вермикулит	$Mg_{3}Si_{4}O_{10}(OH)_{2}$ ·3.72 H <sub>2</sub> O	М	В составе остаточных отложении. Оонаружен в Боковои галерее над залом махаджиров	
Змещаю		Монтморил- лонит	$(Na,Ca)_{0,33}(A1,Mg)_2(Si_4O10) \\ (OH)_2 \cdot nH2O$	А	В составе остаточных отложений	
	Силикаты	Ортоклаз	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]		Частое включение во вмещающих известняках	
		Хлорит	$(Mn,Al)_6(OH)_8((Si,Al)_2)$	Ан		
		Геденбергит	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ан		
		Энстатит	$Mg_2Si_2O_6$ ,	Ан	в составе «зеленоцветных» глиноподооных включении вмещающих известняков зала Анакопия	
		Флогопит	KMg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	Ан		
		Циркон	ZrSiO <sub>4</sub>	Нар	В остаточных отложениях – отдельные дипирамидальные кристаллы до 50 мкм	

Таблица 1. Минералы, выявленные авторами при исследованиях пещеры в 2016-2018 гг.

Генети- ческая группа	Класс	Минерал	Формула	Место нахож- дения (зал)	Форма нахождения (обнаружения)		
1	2	3	4	5	6		
AS		Гипс	$CaSO_4 \times 2H_2O$	Ан, М, Нар, К, Аю, Ап, Ар	Основной продукт сернокислотного замещения известняка: консолидированные и рыхлые отложения микрокристаллического гипса. «Карманы» и коры замещения		
сенеза S.		Ярозит	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Ан, М, Нар, К, Аю, Ап, Ар	Наиболее распространенный продукт сернокислотного разложения глинистых минералов: массивные скопления глиноподобного вещества жёлтого цвета. Индивиды ярозита – мелкие (до 5 мкм) кристаллы псевдокубического и таблитчатого облика, часто расщепленные до сферолитов		
Icol		Натроярозит	NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	К	D		
сшел	Courterers	Гидрониоярозит	(H <sub>3</sub> O)Fe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Ан	В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов		
сного (	Сульфаты	Алунит	KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Ап, М	В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов: гнездовидные включения в глинах. Индивиды – мелкие (0.5-1 мкм) кристаллы псевдокубического облика		
LOIC		Натроалунит	NaAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	К	Белые комочки в составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов		
экие		Блёдит	$Na_2Mg(SO_4)_2 \times 4H_2O$		В составе продуктов сернокислотного расложения глинистых минералов		
онdа		Барит	$BaSO_4$	Ан, М, К	Микрозернистые включения в гипсе замещения		
1c ce		Sr-барит	BaSrSO <sub>4</sub> ,	К	Агрегаты мелких (5-10 мкм) пластинчатых кристаллов в гипсе замещения		
нези	Фосфаты	Штренгит	$FePO_4 \times 2H_2O$	Ан, М	Землистые массы коричневого и красно-коричневого цвета в составе SAS-отложений (гипса, ярозита и т.д.)		
are	Оксиды и гидроксиды	Маггемит	g-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ап	Красное глиноподобное вещество в окружении ярозита и микрокристаллического кварца		
пар		Гематит	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Нар	Одиночные ограненные кристаллы с размерами до 50 мкм		
іыный		Кварц	SiO <sub>2</sub>		Аутигенный кварц, образованный в условиях пещеры как сопутствующий продукт при сернокислотном разложении глин. Обладит широким размерным (от наноразмерных зерен, до 200 мкм и более) и морфологическим диапазоном		
epau		Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	Ап, Нар, М, Ан	Белые пористые массы, сложенные колломорфными зёрнами с размерами в первые микрометры		
Мино	Силикаты	Ближе не определенные (рентгеноаморфные) силикаты икаты кальция, железа, марганца. Новообразованные рентгеноаморфные алюмосиликаты			В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов		
И		Кальцит СаСО <sub>3</sub>		Все полости	Основной минерал, слагающий современные карбонатные спелеотемы		
ида		Арагонит	CaCO <sub>3</sub>	К, Аю, Ап, С	Игольчатые кристаллы в составе антодитов (каменных цветов), кристалликтитов и других спелеотем		
í cTa	Карбонаты	Гидромагнезит	$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \times 3H_2O$	Аю	В виде белых присыпок на кальцит-арагонитовых антодитах и кораллитах. Индивиды – пластинчатые кристаллы 5-10 мкм		
іоні		Гидрогематит (?)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×nH <sub>2</sub> O	Аю	Предполагается на основе морфологии и элементного состава. Красные мучнистые присыпки		
иген ры		Манганотихит	$Na_{6}Mn_{2}^{2+}(CO_{3})_{4}(SO_{4})$	Нар	В составе чёрных железо-марганцевых отложений из озера Безымянное		
ой эп пеще	Фосфаты	Карбонат-ги- дроксилапатит	$Ca_{5}(PO_{4},CO_{3})_{3}(OH)$	Сп	В минеральных отложениях, связанных с диагенезом фосфорорганических остатков: гуано летучих мышей		
менн	CVILDATL	Барит	$\operatorname{BaSO}_4$	Аю, К	Микрокристаллы на антодитах, кораллитах и других спелеотемах испарительно-капиллярного генезиса. Внутри субаквальных железомарганцевых отложений		
coBpe	Сульфаты	Гипс	$CaSO_4 \times 2H_2O$	Ан, М, Нар, К, Аю, Апх, Ар	Кристаллы, коры, агрегаты, «антолиты» (каменные цветы) и т.д.		
ви		Халцедон/опал (?)	$SiO_2 \times nH_2O$	Аю	Предполагается по морфологии и элементному составу. Микроглобулярные обрастания на арагонитовых иглах		
жен	Оксиды и	Превдорутил	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Нар	В составе чёрных железо-марганцевых отложений из озера Безымянное		
Опло	гидроксиды	Гидроксиды или оксигидроксиды железа-марганца	Минералогический состав не установлен (рентгеноаморфны)		В составе чёрных железо-марганцевых отложений, типичных для субаквальной обстановки постоянных и временных озёр пещеры		
-с Эг НИН	Карбонаты	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	ТТ, ДТ	Современные спелеотемы (коры, сталактиты, драппировки, гуры, пизолиты), растущие в транспортном и дренажном тоннелях		
ехна ЭННЕ ОЖС	Оксиды	Магнетит	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ап	Железистые сталактиты, формирующиеся на металлических конструкциях		
T re otn	Сульфаты	Тенардит	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	жд	Белые волокнистые образования на бетоне транспортного тоннеля		

Залы: Ан. – Анакопия, М – Махаджиров, Нар – Нартаа, К – Кораллитовая галерея, Аю – Аюхаа, Апх – Апхиарца, Ап – Апсны, Ар – система Арсена, ТТ – транспортный тоннель, ДТ – дренажный тоннель

в составе ассоциации, связанной с кислотным разложением глин, железосодержащего ярозита вместо более распространенного для SAS-пещер алунита. В современных условиях с окислением рассеянного пирита может быть связана некоторая сульфатная минерализация – рост антолитов (каменных цветов), формирование гипсовых корок и т.д.

Также важной особенностью является наличие во вмещающих породах зёрен фосфатов (рис. 1г), дающее предпосылки к развитию в пещере вторичной фосфатной минерализации без присутствия зоогенных фосфорорганических веществ (гуано, костного детрита и т.д.). Также стоит отметить наличие во вмещающих породах включений эвгедральных кристаллов калиевого полевого шпата (ортоклаза). В современных условиях пещеры полевые шпаты относительно устойчивы, что позволяет им накапливаться в элювиальных отложениях при освобождении из известняков. Однако на этапе SAS они могли являться дополнительным источником калия, входящего в структуру минералов группы алунита.

Минеральные парагенезисы стадии сернокислотного спелеогенеза (SAS). Это специфическая минеральная ассоциация, связанная с воздействием серной кислоты на вмещающие породы и глинистые минералы. Эти процессы имели место на определенном этапе гипогенно-карстовой стадии эволюции пещеры, когда в пещере разгружались глубинные H<sub>2</sub>S воды, которые значительно отразились на её морфологии и минеральном разнообразии. Минеральная ассоциация, связанная с SAS-стадией, детально описана в предыдущих статьях авторов [Червяцова и др., 2018] В настоящее время нами выявлены основные минералы (вторичный гипс замещения, барит, аутигенный эвгедральный микрокристаллический кварц, ярозит, алунит, гиббсит), входящие в типоморфную ассоциацию для классических полостей сернокислотного растворения [Polyak, Provencio, 2001]. В дополнение к опубликованному ранее материалу, следуют отметить расширение списка минералов супергруппы алунита – находки натроярозита, гидрониоярозита, натроалунита. Кроме того, в южных залах пещеры был диагностирован фосфат железа – штренгит. Диапазон кислотности среды для кристаллизации этого минерала смещен в кислую сторону (рН от 2.5 до 6.0), кроме того ему необходимы сильно окислительные условия [Figueira et al., 2019], что соответствует обстановке SAS. Кроме того, этот минерал был найден внутри гипсовых кор сернокислотного метасоматического замещения известняка, что опять же аргументирует его приуроченность к этапу SAS. Наиболее вероятным источником фосфора

для штренгита являлись микрозернистые включения фосфатов из вмещающих пород, а источником железа – включения сульфидов.

Минералы отложений современной эпигенной стадии. Для современного карбонатного минералообразования выделяются две антогонирующие обстановки. Первая и наиболее распространенная обстановка связана с проникновением в полости инфильтрационных вод и кристаллизации кальцита на газодинамическом барьере – за счет насыщения при дегазации СО<sub>2</sub> (рис. 2а, б). С этим процессом (как и в большинстве других пещер карбонатного карста) связано формирование кальцитовых спелеотем, обладающих широким размерным и морфологическим разнообразием (коры, сталактиты, сталагмиты, драпировки, гуры, пизолиты, кристаллические обрамления ванночек и т.д.) Особенностью Новоафонской пещеры являются высокие скорости кристаллизации кальцита, до 1 мм в год [Тинтилозов, 1983].

Наиболее интересная в плане минералогического разнообразия обстановка формируется на сухих проветриваемых участках пещеры (верхняя часть зала Нартаа, Кораллитовая галерея, залы Аюхаа и Апхиарца), где имеются условия для медленного испарительного насыщения плёночных и капиллярных растворов. В этих условиях преобладающим типом спелеотем становятся кораллиты и антодиты (рис. 2в, г). Испарительное насыщение способствует концентрированию в растворах магния, ингибирующего кристаллизацию кальцита и способствующего появлению арагонита (рис. 3д). За счёт дальнейшего испарительного насыщения на кристаллах арагонита также появляется оксидно-кремниевая минерализация, по микроглобурярной структуре которой можно предположить опал или халцедон (рис. 3е). В этих же условиях на поверхности арагонитовых игл часто появляется ярко-красная присыпка (рис. 3ж, показано стрелкой), состоящая из колломорфных зёрен оксидов железа размерами менее 1 мкм, для которых по морфологии предполагается гидрогематит (рис. 33). При возобновлении водопритока на арагонитовые иглы иногда нарастает кальцит, образуя цветкоподобные агрегаты – антодиты (рис. 3и). В наиболее сухих условиях (локально, в зале Аюхаа) испарительное концентрирование капиллярных растворов приводит к кристаллизации гидромагнезита (рис. 3к, л) и барита (рис. 3м).

В зале Спелеологов имеются старые залежи гуано летучих мышей, что вызвало проявление современной фосфатной минерализации. Специально она нами не изучалась. Изучение единичной пробы вторичной корки со стены пещеры над скоплением гуано (рис. 3н)



Рис. 2. Некоторые минеральные проявления современной эпигенной стадии эволюции пещеры (описания в тексте)

с помощью СЭМ и ЭДС показало наличие кристаллов фосфата кальция (рис. 30), по элементному составу соответствующего карбонат-гидроксилапатиту. В субаквальной остановке пещерных озёр, питающихся фреатическими водами (включая зону паводкового подтопления), распространены чёрные отложения с металлическим блеском (рис. 3п). По данным исследования методом СЭМ и ЭДС образца, отобранного из озера Безымянное в зале Нартаа, было установлено, что основное вещество сложено гидроксидами и/или оксигидроксидами марганца и железа. Вещество имеет микроглобулярную структуру и содержит биоплёнки и микробные маты, вероятно, связанные с марганец-окисляющими бактериями. Видимо, основное вещество является рентгеноаморфным, поскольку при изучении методом рентгеновской дифракции в образце установлены только кварц, иллит, псевдорутил и манганотихит [Червяцова и др., 20186]. В отложениях подобного типа, найденных в трещинных полостях под Кораллитовой галереей, также были обнаружены пластинчатые кристаллы барита (рис. 3р, показано стрелкой).

Современные проявления гипсовой минерализации включают различные мелко- и крупнокристаллические формы (рис. 2с, т, в), формирующиеся как субаэральных условиях, так и в обстановке рыхлого суглинистого заполнителя. Основным источником сульфата кальция для них является переотложение из хорошо сохранившегося во многих местах микрокристаллического «гипса замещения», связанного с SAS-стадией. Дополнительным источником формирования гипса может также являться локальное окисление зёрен сульфидов, имеющихся во вмещающих породах.

Минералы техногенных отложений. В процессе подготовки пещеры к эксплуатации в качестве экскурсионного объекта в неё было занесено огромное количество чужеродного материала (бетона, металла и т.д.), а также были пробиты искусственные тоннели с бетонной отделкой (таркрет-бетон). Бетон при размывании карстовыми водами формирует техногенные карбонатные (кальцитовые) спелеотемы – сталактиты, сталагмиты, флаги, гуры, кристаллические субаквальные обрамления водных ванн и др. На стальных конструкциях растут техногенные магнетитовые полые сталактиты. А на поверхности бетона платформы станции метро пещеры формируются пухо- и ватоподобные рыхлые белые агрегаты десятиводного сульфата натрия – мирабилита, быстро дегедратирующегося до безводного сульфата – тенардита. А в составе разрушающегося при образовании современных сульфатных минералов бетона платформы установлен минерал ларнит.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-55-40005 Абх\_а «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии».

- Тинтилозов З.К. Новоафонская пещерная система. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 151 с.
- Червяцова О.Я., Потапов С.С., Паршина Н.В., Дбар Р.С. Минеральные парагенезисы гипогенной стадии развития Новоафонской пещеры (Абхазия) // Изучение и использование естественных и искусственных подземных пространств и закарстованных территорий материалы Всероссийской научно-практической конференции. Симферополь, 2018. С. 66-70.
- Червяцова О.Я., Потапов С.С., Филиппова К.А., Дбар Р.С. Некоторые особенности гидрохимического режима Новоафонской пещеры (Западный Кавказ) в контексте современного минералообразованияи условий питания карстовых вод // Устойчивое развитие горных территорий. 2018. Т. 10. № 1 (35). С. 77-90.
- Figueira R.L., Horbe A.M.C., Aragón F.F.H., Goncalves D.F. Exotic sulphate and phosphate speleothems in caves from eastern Amazonia (Carajás, Brazil): Crystallographic and chemical insights // Journal of South American Earth Sciences. 2019. 90. P. 412-422.
- Polyak V.J., Provencio P. By-product materials related to H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> influenced speleogenesis of Carlsbad, Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico // Journal of Cave and Karst Studies. 2001. T. 63. № 1. P. 23-32.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕНИЯИТА (Na<sub>2</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>41</sub>(OH)<sub>8</sub>·6H<sub>2</sub>O) ПОСЛЕ ОТЖИГА

## Штенберг М.В., Блинов И.А., Попов В.А., Зайнуллина Р.Т.

Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, shtenberg@mineralogy.ru

Кенияит – водный щелочной силикат натрия с формулой  $Na_2Si_{22}O_{41}(OH)_8 \cdot 6H_2O$  является редким минералом. Впервые был найден и описан Гансом Егстером в отложениях солёного озера Магади (Кения) в 1967 году [Eugster, 1967]. Впоследствии Егстер с соавторами нашли кенияит и магадиит (NaSi<sub>7</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) в изменённых вулканических породах в округе Тринити (Калифорния) [Eugster et al., 1967; McAtee et al., 1968]. Большой объём данных по геологическому строению окрестностей озера Магади представлен в работе [Eugster, 1969]. В ней показано, что кенияит и магадиит образуют небольшие конкреции в прослоях кремнисто-углеродистых сланцев.

Нахождение природных кенияита и магадиита за пределами описанных выше мест не были отражены в публикациях, и тем удивительнее была находка этих минералов на Южном Урале в Оренбургской области на проявлении халцедона (кахолонга) [Штенберг и др., 2017].

В районе этого проявления развиты осадочные породы карбонового возраста: известняки, песчаники, алевролиты, чёрные (углеродистые) сланцы. В окварцованных известняках широко представлены окаменелые остатки морских лилий. Белые округлые конкреции были найдены в коре выветривания углеродистых сланцев. Проведённые нами исследования позволили установить, что помимо халцедона, некоторые конкреции сложены кенияитом с тонкой корочкой магадиита [Штенберг и др., 2017; Штенберг и др., 2018].

Одной из особенностей кенияита и магадиита является их трансформация в кварц при температурной обработке [Eugster, 1967]. Установлено, что при атмосферном давлении трансформация происходит после отжига при 700 °C в течение 4-6 часов. А при отжиге под давлением достаточно температуры 100 °C. В последствии Егстером были обнаружены магадиит-кенияит-кремнистые конкреции и пласты, образование которых он связал с трансформацией магадиит — кенияит — кварц [Eugster, 1969]. Целью данной работы являлось выяснение природы этого перехода. В основные задачи входило физико-химическое исследование образцов до и после отжига современными методами.

Исследования плоскополированных пластинок и сколов проводились на растровом электронном

микроскопе (Tescan Vega 3 sbu) с энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments X-act). Ускоряющее напряжение 20 кВ, время набора спектра 120 секунд. Содержания Na, Si рассчитаны по эталону альбита, Mg по эталону диопсида.

Инфракрасные спектры пропускания образцов были зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, 32 скана. Использовалась стандартная методика прессования небольшой навески вещества (2 мг) в таблетки из КВг (530 мг). ИК спектры отражения были получены с препаратов на микроскопе Continuµm Thermo Nicolet путем накопления 1024 сканов. Регистрация и обработка спектров производилась с помощью программы OMNIC v.8.3.

Состав прокалённых образцов определяли с помощью ICP-OES спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Varian 720ES. Химический анализ исходного кенияита получен в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (г. Миасс), аналитик Т.В. Семёнова.

Термическая обработка пластинок и кусочков кенияита производилась в муфельной печи ПКЛ 1.2-12 при температуре 750 °С в течение 6 часов. Промывка пластинок после отжига производилась в ацетоне с помощью ультразвуковой (УЗ) ванны в течение 20 минут.

В таблице 1 приведены составы пластинок кенияита в различных точках, рассчитанные по энергодисперсионным спектрам. Состав исходных образцов однородный, общая сумма оксидов достигает 89 мас. %, остальные 11 мас. % приходятся на воду. Содержание Na<sub>2</sub>O, в среднем, составляет около 1.6 мас. %, что меньше, чем в стехиометрическом составе кенияита. Это обусловлено общей неоднородностью образцов по химическому составу. За исключением содержания Na<sub>2</sub>O и примеси CaO, состав кенияита, полученный с помощью СЭМ, близок к таковому, полученному ранее [Штенберг и др., 2017] методом «мокрой» химии (мас. %): SiO<sub>2</sub> 85.1; Na<sub>2</sub>O 3.01; MgO 0.32; CaO 0.43; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 3.45; п.п.п. 7.12; сумма 99.43.

После отжига состав кенияита изменился. Вопервых, общая сумма близка к 100 мас. %, что связано с удалением молекулярной воды и ОН групп из минерала. Во-вторых, изменилось атомное соот-



Рис. 1. ИК спектры поглощение исходного кенияита (1) и после отжига (2) в сравнении со спектром кварца (3) в области 400-2000 см<sup>-1</sup> и 2000-4000 см<sup>-1</sup>

ношение Si/Na, оно уменьшилось практически в два раза, что можно объяснить непостоянством состава в различных участках исходных и отожжённых образцов. При этом содержание MgO осталось на том же уровне (~0.3 мас. %). После промывки пластинок ацетоном состав в различных участках близкий, тогда как в пластинке без промывки наблюдается повышенное содержание Na<sub>2</sub>O в участках с большим количеством трещин и пор (точка «е») по сравнению с однородными областями (точки «с», «d»). Таким образом, можно утверждать, что при термической обработке Na вместе с молекулярной водой выходит через трещины и поры, при этом вода удаляется, тогда как Na остается в трещинах, возможно, в форме гидроксида или найтрисодержащего силиката. При обработке пластинки в УЗ ванне с ацетоном оставшиеся в трещинах соединения Na удаляются.

Результаты инфракрасной спектроскопии поглощения показаны на рисунке 1. В области 400-2000 см<sup>-1</sup> проявляются основные колебания кристаллической решетки и деформационные колебания молекул воды (1600-1700 см<sup>-1</sup>). Высокочастотная область (2000-4000 см<sup>-1</sup>) отвечает валентным колебаниям воды и ОН групп. ИК спектр кенияита имеет основную полосу в области 1100 см<sup>-1</sup> с ярко выраженным плечом в высокочастотной части спектра, эти линии связаны с антисимметричными валентными колебаниями связей Si–O. Дублетная линия с максимумами 790 и 800 см<sup>-1</sup> относится к симметричным валентным колебаниям связей Si-O. Интенсивная полоса в области 480 см<sup>-1</sup> принадлежит деформационным колебаниям связей Si-O. Эти полосы общие для кенияита, кварца и многих силикатов. Характерными для кенияита являются небольшие полосы поглощения с максимумами 544, 574, 618, 660 и 693 см<sup>-1</sup>, относящиеся к симметричным валентным колебаниям Si-O-Si в окружении атомов

натрия [Huang et al., 1999]. Полосы 1630 см<sup>-1</sup> и 1672 см<sup>-1</sup> связаны с деформационными колебаниями молекулярной воды, линии 3440 см<sup>-1</sup> и 3660 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям О–Н связей в молекулярной воде и гидроксильных группах. После отжига происходит изменение спектра, явно исчезают полосы в области 1600-1700 и 3000-3800 см<sup>-1</sup>, что связано с удалением воды. Кроме того, несколько изменяется форма основной линии 1100 см<sup>-1</sup>, высокочастотное плечо сужается и выделяется в собственную линию поглощения с максимумом 1175 см<sup>-1</sup>, что указывает

Таблица 1. Химический состав (мас. %) кенияита до и после отжига с отмывкой и без

Проба/Состав		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Сумма	Si/Na
	18408a	86.29	1.51	0.32	88.11	29.47
	18408b	87.28	1.75	0.38	89.41	25.72
ная	18408c	86.93	1.67	0.29	88.88	26.85
ідох	18408d	86.40	1.81	0.29	88.49	40.51
Ис	18408e	85.92	1.60	0.48	88.00	27.70
	18408f	84.69	1.93	0.36	86.98	22.63
	Среднее	86.25	1.59	0.33	88.30	27.92
Z	18416a	95.17	2.7	0.24	98.11	18.18
IT BKO	18416b	94.01	3.19	0.24	97.44	15.20
TXKI DMbI	18416c	95.45	3.32	0.23	99.01	14.83
0 di	18416d	94.01	3.58	0.34	97.95	13.54
ပ	Среднее	94.66	3.20	0.26	98.10	15.27
	18417a	91.94	2.71	0.27	94.91	17.50
вки	18417b	92.65	4.56	0.37	97.58	10.48
КИГ Mbi	18417c	95.02	3.00	0.38	98.40	16.34
OTX IIPC	18417d	95.18	2.86	0.27	98.31	18.88
6e3	18417e	92.89	5.46	0.40	98.76	8.77
	Среднее	93.54	3.67	0.34	97.54	13.16

на локализацию колебаний. Происходит перераспределение интенсивностей дублетной линии в области 800 см<sup>-1</sup>, и появляется характерная для кварца полоса с максимумом 695 см<sup>-1</sup>, относящаяся к симметричным валентным колебаниям связей Si–O [Nakamoto, 2008]. В низкочастотной части спектра на полосу 470 см<sup>-1</sup> накладывается плечо, которое в чистом кварце проявляется отдельной линией 520 см<sup>-1</sup>. Характерные для кенияита небольшие линии после отжига исчезают. Таким образом, происходит перестройка структуры кенияита в кварц.

Наши исследования подтверждают, что при отжиге кенияит переходит в кварц. При этом Na не удаляется вместе с молекулярной водой, а остается, локализуясь преимущественно в трещинах и порах. Полученные данные не позволили выделить собственно форму нахождения Na: возможно, это натрийсодержащий силикат либо гидроокись натрия. Дальнейшие исследования будут направлены на решение этой проблемы с применением более высокочувствительного оборудования.

### ЛИТЕРАТУРА

 Штенберг М.В., Блинов И.А., Попов В.А., Зайнуллина Р.Т., Рассомахин М.А. Структура и состав кенияита после термического отжига // Минералогия. 2018. Т. 4. № 4. С. 49-54.

- Штенберг М.В., Попов В.А., Лебедева С.М., Зенович Е.Д., Божко Н.А. Кенияит и магадиит на Южном Урале // Минералогия. 2017. Т. 3. № 1. С. 16-22.
- Eugster H.P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert // Science. 1967. V. 157. No. 3793. P. 1177-1180.
- Eugster H.P. Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1969. V. 22. P. 1-31.
- Eugster H.P., Jones B.F., Sheppard R.A. New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert. (abstr.) // Geological Society of American Annual Meeting. 1967. P. 60.
- Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. Vibrational spectroscopic studies of layered silicates // Chemical Materials. 1999. V. 11. P. 1210-1217.
- McAtee J.L., House R., Eugster H.P. Magadiite from Trinity county, California // American Mineralogist. 1968. Vol. 53. P. 2061-2069.
- Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. Sixth Edition // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2008. 419 p.

# РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $M_2O$ -SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> и $M_2O$ -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> (M = Li, Na, K)

### Штенберг М.В., Коробатова Н.М., Королева О.Н.

Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, shtenberg@mineralogy.ru

Сложные многокомпонентные материалы, содержащие несколько оксидов сеткообразователей, все чаще используются в высокотехнологичных областях, в частности при производстве нелинейных оптических лазерных систем и микро- и нанопористых материалов. Большой интерес в этой сфере представляют собой борогерманаты [Pan et al., 2013; Xu et al., 2013] и германосиликаты [Kang et al., 2016; Chen et al., 2017]. Вхождение в структуру кристаллов и стекол в различных соотношениях атомов Ge, Si или В, способных формировать кристаллическую решетку, позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Помимо спектроскопических исследований, проводимых нами, большое значение имеет оценка термодинамических свойств борогерманатных и германосиликатных соединений [Штенберг и др., 2018]. Регрессионный анализ позволяет проводить корреляцию между термодинамическим потенциалом, составом и определенными свойствами соединений. Исходя из этой корреляции, оценивать термодинамические потенциалы малоизученных соединений. Погрешность расчетов может быть менее 5 %, что сопоставимо с точностью экспериментальных методов.

Оценка термодинамических свойств соединений, не изученных экспериментально, выполнялась с помощью регрессионного анализа на основе классического аддитивного метода Неймана-Коппа:

$$F(\mathbf{A}_{k}\mathbf{B}_{l}) = kF(\mathbf{A}) + lF(\mathbf{B}), \qquad (1)$$

где *F* – произвольный термодинамический или термохимический потенциал; А и В – структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества; к и *l* – количество структурных единиц.

Ранее нами были рассчитаны термодинамические свойства щелочных силикатов, боратов и германатов [Koroleva et al., 2017; Штенберг и др., 2017].

$$S^{*}(x_{ij}Me_{2}O \cdot x_{i1}B_{2}O_{3}; K; 298.15 \text{ K}) =$$
  
= 43.311 · x(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 60.682 · x(Li<sub>2</sub>O) +  
+102.978 · x(Na<sub>2</sub>O) + 117.058 · x(K<sub>2</sub>O)Дж·K<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

$$S^{\circ}(x_{ij}Me_{2}O \cdot x_{i1}GeO_{2};\kappa;298.15 \text{ K}) =$$
  
= 48.657 · x(GeO\_{2}) + 44.603 · x(Li\_{2}O) +  
+83.425 · x(Na\_{2}O) + 117.202 · x(K\_{2}O)Дж·K<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. (4)

Подобные уравнения были получены также для стандартной энтальпии образования из простых соединений:

$$\Delta_{f} H^{\circ} (x_{ij} \operatorname{Me}_{2} \operatorname{O} \cdot x_{i1} \operatorname{SiO}_{2}; \kappa; 298.15 \mathrm{K}) =$$
  
= -919.788 ·  $x (\operatorname{SiO}_{2}) - 720.705 \cdot x (\operatorname{Li}_{2} \mathrm{O}) -$   
-625.385 ·  $x (\operatorname{Na}_{2} \mathrm{O}) - 650.962 \cdot x (\operatorname{K}_{2} \mathrm{O}) \, \mathrm{K} \mathrm{Д} \mathrm{ж} \cdot \mathrm{MOR}^{-1}.$  (5)

$$\Delta_{f} H^{\circ} (x_{ij} \operatorname{Me}_{2} \operatorname{O} \cdot x_{i1} \operatorname{GeO}_{2}; \kappa; 298.15 \mathrm{K}) =$$

$$= -626.676 \cdot x (\operatorname{GeO}_{2}) - 698.569 \cdot x (\operatorname{Li}_{2} \mathrm{O}) -$$

$$-579.601 \cdot x (\operatorname{Na}_{2} \mathrm{O}) - 569.652 \cdot x (\operatorname{K}_{2} \mathrm{O}) \mathrm{\kappa} \mathrm{Д} \mathrm{m} \cdot \mathrm{Mon} \mathrm{h}^{-1}.$$
(7)

И уравнения для стандартной теплоемкости:

$$C_{p}^{\circ}(x_{ij}\text{Me}_{2}\text{O} \cdot x_{i1}\text{SiO}_{2};\kappa;298.15\text{K}) =$$
  
= 43.657 · x(SiO\_{2}) + 57.412 · x(Li\_{2}\text{O}) +  
+69.428 · x(Na\_{2}\text{O}) + 73.374 · x(K\_{2}\text{O})Дж·K^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}. (8)

$$C_{p}^{o}(x_{ij}Me_{2}O \cdot x_{i1}B_{2}O_{3};\kappa;298.15K) =$$

$$= 58.104 \cdot x(B_{2}O_{3}) + 62.917 \cdot x(Li_{2}O) +$$

$$+72.246 \cdot x(Na_{2}O) + 75.736 \cdot x(K_{2}O)\Pi \text{w} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$
(9)

$$C_{p}^{\circ}(x_{ij}Me_{2}O \cdot x_{i1}GeO_{2};\kappa;298.15K) =$$
  
= 51.961 · x(GeO\_{2}) + 54.455 · x(Li\_{2}O) +  
+68.454 · x(Na\_{2}O) + 76.505 · x(K\_{2}O)Дж·K<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. (10)

Необходимо отметить, что уравнения были получены с учетом погрешности исходных экспериментальных данных, то есть использовались весовые коэффициенты. Это позволило существенно улучшить качество регрессионного анализа.

Для расчета термодинамических свойств (энтальпии образования, энтропии и теплоемкости) борогерманатов и германосиликатов брались соответствующие коэффициенты из уравнений (2-10). Исходя из предположения равномерного распределения

катионов щелочных металлов в структуре, коэффициенты для оксидов Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O вычислялись пропорционально доли германатной, силикатной и боратной части, соответственно. Например, соединение K<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> можно расписать на составные оксиды и рассчитать энтальпию образования:

$$\begin{split} \mathbf{K}_2 \mathbf{B}_2 \mathbf{G} \mathbf{e}_3 \mathbf{O}_{10} &= \frac{\mathbf{K}_2 \mathbf{O}_{(\mathbf{B}_2 \mathbf{O}_3)}}{4} + \frac{3 \cdot \mathbf{K}_2 \mathbf{O}_{(\mathbf{G} \mathbf{e} \mathbf{O}_2)}}{4} + \mathbf{B}_2 \mathbf{O}_3 + 3 \cdot \mathbf{G} \mathbf{e} \mathbf{O}_2 \\ \Delta_f H^{\circ} (\mathbf{K}_2 \mathbf{B}_2 \mathbf{G} \mathbf{e}_3 \mathbf{O}_{10}) &= \frac{-723.862}{4} + \frac{3 \cdot (-569.652)}{4} - 1305.296 - \\ -3 \cdot 626.676 &= -3793.5 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{split}$$

Экспериментальных работ по определению термодинамических свойств борогерманатов немного: существуют данные по стандартной энтальпии образования для  $K_2B_2Ge_3O_{10}, K_2B_4GeO_9 \cdot 2H_2O u K_4B_8Ge_2O_{17}(OH)_2$ , соответственно -3937.1±4.7 кДж·моль-1, -4560.8±3.4 кДж·моль-1 и -8257.9±6.8 кДж·моль-1 [Zhang et al., 2013; Kong et al., 2016]. В работе [Еремин и др., 2015] на примере алюмофосфатов показано, что регрессионный анализ может с успехом применяться при расчете термодинамических свойств сложных соединений содержащих молекулярную воду и гидроксильные группы. Коэффициенты для вычисления энтальпии образования соединений для молекулярной воды и гидроксильных групп соответственно равны -304.4 и -240.7 кДж моль<sup>-1</sup>. Используя эти коэффициенты можно рассчитать значения  $\Delta_f H^\circ$  для безводных борогерманатов и сравнить с полученными результатами (табл. 1). Как видно, отклонения между вычисленными и экспериментальными значениями составляет менее 5 %.

В таблице 2 представлены расчетные значения термодинамических потенциалов для некоторых борогерманатов и германосиликатов.

Получена новая информация об основных термодинамических свойствах щелочных борогерманатов и германосиликатов. Это позволяет пополнить

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений энтальпии образования для некоторых борогерманатов калия

Соединение	$\Delta_{f}H^{\circ}$ (298.15 K	- Отклонение, %	
Соединение	Экспериментальные данные		
$K_2B_2Ge_3O_{10}$	-3937.1 [Kong et al., 2016]	-3793.5	3.6
$K_2B_4GeO_9$	-3952.8 [Kong et al., 2016]	-3909.7	1.1
$K_4B_8Ge_2O_{18}$	-7777.9 [Zhang et al., 2013]	-7819.5	0.5

Таблица 2. Расчетные значения термодинамических функций щелочных борогерманатов и германосиликатов в кристаллическом состоянии

Соединение	S° (298.15 К), Дж·К⁻¹·моль⁻¹	∆ <sub>∫</sub> Н° (298.15 К), кДж∙моль⁻¹	С <sub><i>p</i></sub> ° (298.15 К), Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{f}G^{\circ}$ (298.15 K),	
	Расчет по (2-4)	Расчет по (5-7)	Расчет по (8-10)	кдж моль	
Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	237.9	-3894	270.6	-3610	
Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	277.6	-3790	283.4	-3505	
K <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	306.4	-3794	290.3	-3509	
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> GeO <sub>9</sub>	190.6	-3962	228.3	-3710	
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> GeO <sub>9</sub>	231.7	-3883	239.2	-3630	
K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> GeO <sub>9</sub>	252.4	-3910	244.2	-3655	
$K_4B_8Ge_2O_{18}$	504.8	-7819	488.3	-7310	
Li <sub>2</sub> SiGe <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	232.2	-3504	254.7	-3247	
Na <sub>2</sub> SiGe <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	270.1	-3391	268.2	-3132	
K <sub>2</sub> SiGe <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	302.9	-3390	275.3	-3133	
Li <sub>4</sub> SiGe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	225.5	-3585	258.5	-3349	
Na <sub>4</sub> SiGe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	300.9	-3363	285.1	-3123	
K <sub>4</sub> SiGe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	365.7	-3367	298.5	-3130	
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> GeO <sub>7</sub>	175.4	-3180	195.7	-2980	
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> GeO <sub>7</sub>	212.0	-3076	208.4	-2874	
K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> GeO <sub>7</sub>	243.0	-3090	213.7	-2889	

базу термодинамических данных, необходимую для исследования сложных германатных систем. Рассчитанные значения могут быть использованы при оптимизации технологических процессов получения различных материалов (стекол, керамики). Хорошая согласованность с экспериментальными данными, для борогермантов, указывает на корректность применяемого подхода расчета.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00079.

### ЛИТЕРАТУРА

- Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1048-1055.
- Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Мосунова Т.В., Дмитриева А.П. Расчет термодинамических свойств щелочных борогерманатов и германосиликатов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10. № 4. С. 34-43.
- Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Тупицын А.А., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочно-земельных германатов // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1468-1473.
- Chen Y., Huang S., Wang X.L., Zhang L., Wu N., Liao F., Wang Y. Synthesis and characterization of a layered silicogermanate PKU-22 and its topotactic condensation to a three-dimensional STI-type zeolite // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. No. 10. P. 5465-5473.

 Kang J.H., Davis M.E., Xie D., Zones S.I., Smeets S., McCusker L.B. Synthesis and characterization of CIT-13, a germanosilicate molecular sieve with extra-large pore openings // Chem. Mater. 2016. V. 28. No 7. P. 6250-6259.

285

- Kong N., Zhang H.-H., Wang J., Liu Z.-H. Thermochemical properties of microporous materials for two borogermanates, β-K<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O10] and NH<sub>4</sub>[BGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 92. P. 29-34.
- Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A., Chudnenko K.V. Methods for calculating and matching thermodynamic properties of silicate and borate compounds // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2017. V. 9. No. 1. P. 39-48.
- Pan C.-Y., Mai H.-D., Yang G.-Y. A new zeotype borogermanate β-K<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>: synthesis, structure, property and conformational polymorphism // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 168. P. 183-187.
- Xu X., Hu C.L., Kong F., Zhang J.H., Mao J.G., Sun J. Cs<sub>2</sub>GeB<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: a new second-order nonlinearoptical crystal // Inorg. Chem. 2013. V. 52. No. 10. P. 5831-5837.
- Zhang Y., Lei S., Liu Z.-H. Thermodynamic properties of microporous crystals for two hydrated borogermanates, K<sub>2</sub>[Ge(B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)]·2H<sub>2</sub>O and K<sub>4</sub>[B<sub>8</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>] // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 61. P. 27-31.

## РАМАНОВСКАЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Щапова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>, Кисин А.Ю.<sup>1,3</sup>, Киряков А.Н.<sup>2</sup>, Зацепин А.Ф.<sup>2</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru, <sup>2</sup>Уральской федеральный университет, г. Екатеринбург <sup>3</sup>Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

Магний-алюминиевая шпинель (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) – один из основных миналов широкого класса природных твердых растворов со структурой шпинели, ювелирный минерал, перспективный материал для создания функциональных керамик. Особенностью структуры шпинели  ${}^{IV}(A_{1-\delta}B_{\delta}) {}^{VI}(A_{\delta}B_{2-\delta})O_4$  является возможность стабилизации неупорядоченного распределения катионов А<sup>2+</sup> и В<sup>3+</sup> по октаэдрам и тетраэдрам – так называемого обращения структуры (б - степень обращения, зависящая от химического состава, температуры, р-Т-условий синтеза образцов, а также предшествующих термо- и радиационных обработок). Экспериментальное определение параметра б важно как для изучения генезиса природной шпинели, так и для направленного синтеза керамик на основе MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с заданными свойствами. Применение для этой цели локальных неразрушающих структурно-чувствительных методов спектроскопии рамановского рассеяния (PP) и фотолюминесценции (ФЛ), в отличие от монокристальной рентгеновской и нейтронной дифракции [Andreozzi et al., 2000; Peterson et al., 1991], в настоящее время недостаточно разработано.

**Цель работы** - развитие методики локальной (с латеральным разрешением 1-2 мкм) оценки катионного разупорядочения в шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на основе совместного анализа данных PP и ФЛ; анализ закономерностей изменения спектроскопических свойств и степени обращения шпинели в зависимости от содержания Cr<sup>3+</sup>, условий синтеза, лабораторной термо- и радиационной обработки.

Образцы и методики. Исследованы образцы благородной шпинели из месторождений Кухи-лал и Горон (Юго-Западный Памир), мраморов Мурзинско-Адуйского (Средний Урал) и Кочкарского (Южный Урал) антиклинориев, зальбанда кварцевой жилы Светлинского месторождения горного хрусталя, а также пробы синтетической прозрачной керамики MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученной методом высокотемпературного прессования. Исследование РР и ФЛ выполнены на спектрометре LabRam HR800 Evolution при температуре 300 и 77 К, соответственно. С учетом наложения линий РР и ФЛ от типичных примесных ионов Mn<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> использовано возбуждение лазерным излучением  $\lambda$ =488 нм, что позволило выделить спектр PP вычитанием экспоненциального края полосы свечения Mn<sup>2+</sup> (максимум 513 нм) из суперпозиционного спектра. Химический состав проб определен методом энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV Jeol с ЭДС-приставкой INCA Energy 450 X-Max.

**Результаты.** В спектре РР в наиболее упорядоченной и беспримесной шпинели Кухи-лал с содержанием  $Cr_2O_3$  ниже п.о. наблюдаются четыре из пяти колебательных мод  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $3F_{2g}$ , характерных для структуры  $MgAl_2O_4$  (пространственная группа *Fd3m*) с  $\delta$ =0; все линии симметричной формы с шириной FWHM 5-6 см<sup>-1</sup> (для моды  $E_g$ ) (рис. а).

В спектре ФЛ примесного иона  $Cr^{3+}$  (<sup>2</sup>E<sub>a</sub> $\rightarrow$ <sup>4</sup>A<sub>2a</sub>) доминируют бесфононные R-линии с максимумами 684.7 и 684.5 нм и их фононное крыло. Наблюдается также набор бесфононных N-линий малой интенсивности (рис. б), обусловленных свечением Cr<sup>3+</sup> в искаженных октаэдрических позициях [Mikenda, Preisinger, 1981], что указывает на низкую, но ненулевую степень обращения минерала. Анализ влияния лабораторного отжига при температурах 700-760 °С, соответствующих начальной стадии обращения структуры, выявил следующие структурно-чувствительные параметры колебательных мод и ФЛ: значение ширины на половине высоты (FWHM) моды  $E_{a}$  408 см<sup>-1</sup> в спектрах PP; соотношение I(380)/I(408) интегральных интенсивностей моды Е, 408 см<sup>-1</sup> и ее низкоэнергетического плеча в области 380 см<sup>-1</sup>; положение центра колебательной моды F<sub>20</sub>(1) в области 313 см-1 (рис.в); значение относительной интенсивности N-линий в спектрах ФЛ, в частности, отношение n<sub>2</sub>/N<sub>1</sub>.

Проанализированы закономерности изменения PP и ФЛ в зависимости от содержания Cr, температуры отжига и дозы облучения образцов электронами и ионами. При содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 2 мас.% тренды изменения параметров FWHM(408), I(380)/I(408), v(313) и  $n_2/N_1$  при варьировании содержания Cr и  $T_{\text{отж}}$  близки между собой и, предположительно, связаны с вариациями степени катионного разупорядочения. Отметим, что в области концентраций Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.4÷2 мас.%



Рис. Спектры PP (а, Т<sub>изм</sub>=300 К) и ФЛ (б, 77 К) шпинели Кухи-лал в исходном состоянии (1) и после отжига 700, 720, 740, 760 °C (2-5) и синтетической керамики (6); тренды изменения параметров спектров PP - ширины моды E<sub>g</sub> и положения F<sub>2g</sub>(1) с ростом содержания хрома (Cr), температуры отжига (T) и дозы облучения образца (D) электронами и ионами (в)

относительная интенсивность ФЛ иона Cr<sup>3+</sup> в полосе N<sub>4</sub>, связанная с образованием парных центров Cr-Cr [Mikenda, Preisinger, 1981], коррелирует с содержанием хрома. Для шпинели Кочкарского антиклинория с аномально высоким (2-15 мас.%) содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> спектры близки к спектрам синтетических твердых растворов Mg(Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>)O<sub>4</sub> [Malezieux et al., 1983]; изменение положения центра линии υ(313) и ширины FWHM(408) в этом случае обусловлено влиянием Cr на решеточные T(Mg) моды и колебания атомов О в тетраэдрах MgO<sub>4</sub>; вклад катионного разупорядочения, по-видимому, второстепенен. Показано, что для синтетической керамики MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характерна высокая степень обращения структуры; ионное облучение приводит к дополнительному уширению моды Е<sub>а</sub> 408 см<sup>-1</sup> и является проявлением разупорядочения кислородной подрешетки в поверхностных модифицированных слоях.

Авторы благодарны Н.С. Чебыкину за выполнение энергодисперсионного микроанализа состава проб. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке грантов РНФ №16-17-10283 и РФФИ №18-05-01153.

- Andreozzi G.B., Princivalle F., Skogby H., Della Giusta A. Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: an X-ray single crystal study // American Mineralogist, 2000. V. 85. P. 1164–1117.
- Malezieux J.M., Barbillat J., Cervelle B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. Etude de spinelles de synth6se de la serie Mg(Cr<sub>x</sub>A1<sub>2-x</sub>)O<sub>4</sub> et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser // TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1983. V. 32. P. 171-185.
- Mikenda W., Preisinger A. N-lines in the luminescence spectra of Cr<sup>3+</sup>-doped spinels: (I) Identification of N-lines // Journal of Luminescence, 1981. V.26. P.53–66.
- Peterson R.C., Lager G.A., Hitterman R.L. A timeof-flight powder diffraction study of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at temperatures up to 1273 K // American Mineralogist, 1991. V.76. P.1455–1458.

## ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ АСТЕРОИДОВ ГЛАВНОГО ПОЯСА

## Щербина М.П.<sup>1</sup>, Бусарев В.В.<sup>1,2</sup>, Барабанов С.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственный астрономический институт имени П.К. Штернберга Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва, morskayaa906@yandex.ru <sup>2</sup>Институт астрономии Российской академии наук, г. Москва

Нами проведены наблюдения, расчет и анализ спектров отражения в диапазоне 0.35-0.92 мкм 8 астероидов Главного пояса: 11 Парфенопа, 307 Ника, 345 Терцидина, 482 Петрина, 787 Москва, 863 Бенкоэла, 984 Гретия и 1264 Летаба [Бусарев, 2011]. Наблюдения астероидов были выполнены в 2016-2018 гг. на 2-м телескопе с ПЗС-спектрографом Терскольской обсерватории ИНАСАН. Были обнаружены полосы поглощения оливина, пироксена, гидросиликатов, что позволяет оценить их таксономический тип [Виs, 2002] и состав вещества [Шестопалов, 1991].

Полученные результаты показывают, что несколько астероидов имеют неоднородный состав вещества, судя по вариациям их спектров отражения в пределах соседних таксономических классов. Для астероидов 787 Москва, 482 Петрина и 307 Ника нами был впервые определён таксономический класс.

- 1. Бусарев В.В. Спектрофотометрия астероидов и ее приложения/LAP LAMBERT Acad // Publish. GmbH & Co. KG, Саарбрюккен. 2011.
- Шестопалов Д.И. и др. Полосы поглощения железа и хрома в спектрах земных пироксенов: применение к дистанционному анализу поверхности астероидов // Астрон. вестн. 1991. Т. 25. №. 4. С. 442-452.
- 3. Bus S.J., Binzel R.P. Phase II of the small main-belt asteroid spectroscopic survey: A feature-based taxonomy // Icarus. 2002. T. 158. №. 1. C. 146-177.
## АКЦЕССОРНЫЕ СУЛЬФИДЫ ИЗ ХРОМИТИТОВ ЭРГАКСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (ЗАПАДНЫЙ САЯН)

## Юричев А.Н.

### Томский государственный университет, г. Томск, juratur@sibmail.com

Ультрамафиты офиолитовых комплексов являются составной частью мафит-ультрамафитовых поясов складчатых областей и привлекают большое внимание исследователей как с позиции генезиса, учитывая их мантийную природу образования и связь с ранними этапами развития складчатых сооружений, так и с позиции рудоносности – своей промышленной хромитоносностью с включением минералов ЭПГ, асбестоносностью и никеленосностью латеритного типа (коры выветривания).

Из рудной минерализации, отмечаемой в реститовых ультрамафитах, только минералогия шпинелидов и минералов ЭПГ являются в настоящее время наиболее хорошо изученными разделами, другие рудные минералы, в частности, сульфиды – в литературе освещены значительно слабее.

Трудности в диагностике акцессорных сульфидов в реститовых ультрамафитах связаны с их крайне малыми размерами (5-20 мкм, редко – до 2 мм), а также с их незначительным содержанием в породах – от 0.01 до 0.2 %. С помощью рентгеноспектрального микроанализа [Reed, 2005] на электронном сканирующем микроскопе «Tescan Vega II LMU», оборудованном энергодисперсионным спектрометром (с детектором Si(Li) Standard) INCA Energy 350 и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 (ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ, г. Томск), выполнено изучение акцессорной сульфидной минерализации в хромититах Эргакского ультрамафитового массива, входящего в состав куртушибинского офиолитового пояса, локализованного в северо-восточной части Западного Саяна.

Эргакский массив в плане имеет овальную форму с размерами 14×8 км и вытянут в субмеридиональном направлении. Тектоническим нарушением субширотного простирания массив разделен на два разновеликих блока: южный – Лысанский (~75 км<sup>2</sup>) и северный – Малоэргакский (~10 км<sup>2</sup>). В строении Лысанского блока принимают участие ультрамафиты дунит-гарцбургитового полосчатого комплекса [Кривенко и др., 2002]. Он сложен ритмично переслаивающимися дунитами и гарцбургитами, которые претерпели интенсивные пластические деформации. В Малоэргакском блоке дуниты и гарцбургиты нередко преобразованы в регенерированные серпентин-оливиновые ультраметаморфиты и оливиниты. Большая часть известных хромитовых проявлений имеют густовкрапленную до сливной структуру. Они приурочены преимущественно к дунитам и оливинитам и контролируются полосчатой внутренней структурой массива. По периферии обоих блоков значительным распространением пользуются серпентиниты.

В ходе настоящего исследования среди сульфидов установлены: никелистый пентландит, миллерит, железистый миллерит, хизлевудит, железистый хизлевудит, галенит, пирит, халькопирит и железистый халькозин. Из перечисленных сульфидов наибольшим распространением пользуются никелистый пентландит, миллерит и галенит.

Таблица. Средние химические составы акцессорных сульфидов из хромититов Эргакского ультрамафитового массива, вес. %

Минерал	Число анализов	Ni	Co	Fe	Pb	Cu	S	Сумма
Никелистый пентландит	5	41.95	2.24	22.53	—	—	33.29	100
Миллерит	7	63.37	0.18	0.52	—	—	35.72	99.79
<b>Fe-миллерит</b>	3	50.55	3.02	12.23	—	_	33.40	99.20
Хизлевудит	3	70.91	—	1.37	—	_	27.72	100
Fe-хизлевудит	2	64.40	—	10.92	—	—	24.63	99.95
Галенит	8	_	_	0.22	85.80	_	13.66	99.68
Пирит	2	—	—	45.09	-	_	54.90	100
Халькопирит	1	_	—	29.49	—	34.02	35.79	99.31
Fe-халькозин	2	_	_	11.16	_	63.15	25.31	99.63



Рис. Акцессорная сульфидная минерализация из хромититов Эргакского массива (режим BSE): Pn – никелистый пентландит; Hlk – железистый халькозин; Mlr – миллерит; Hzl – хизлевудит; Hpy – халькопирит; Ga – галенит; Mgt – магнетит; CrSp – хромшпинелид; Rock – хлорит-серпентиновый агрегат

Никелистый пентландит отмечается преимущественно в хлорит-серпентиновом цементе между зернами хромшпинелида в виде отдельных мелких (до 0.03 мм) зерен округлой формы с неровными краями (рис., *a*). Химический состав минерала характеризуется повышенным содержанием Ni (41–43 %) при пониженных содержаниях Fe (21–23 %) (табл.). По отдельным зернам пентландита наблюдается развитие миллерита (рис., *б*).

Миллерит отмечен главным образом в зернах хромшпинелидов в виде самостоятельных округлых, удлиненных зерен размером до 0.01 мм, редко – в виде зернистых агрегативных выделений по никелистому пентландиту (рис.,  $\delta$ -в). В химическом составе минерала нередко диагностируется примесь Fe (до 1.33%) и Co (до 1.23 %) (табл.). В процессе исследования автором выявлены зерна миллерита с повышенным содержанием Fe (до 13.5%) и Co (3.1–5.9%), которые были отнесены к железистому миллериту. Последний часто находится в тесной ассоциации с минералами ЭПГ.

Хизлевудит встречается в виде мелких (до 0.02 мм) зернистых агрегативных выделений неправильной формы в хромитовом цементе (рис, *г*). В химическом составе постоянно диагностируется примесь Fe (до 2.5 %). Образцы с повышенным содержанием Fe (до 11 %) отнесены автором к *железистой* разновидности (табл.).

Галенит распространен достаточно широко. Отмечается в виде мелких (до 0.01 мм) обособленных зерен округлой, неправильной формы в неоднородностях зерен хромшпинелидов (рис., *е*). Его химический состав близок стехиометрическому и практически стерилен. Исключением является редкое присутствие в составе примеси Fe (до 1.4 %) (табл.).

Остальные сульфиды (*пирит*, *халькопирит*, *железистый халькозин*) крайне редки по своей распространенности. Они выявлены и изучены на примере всего нескольких мелких (~5–10 мкм) самостоятельных проявлений, локализованных в зонах трещиноватости хромитовых зерен (рис., *a*, *d*). Данная группа сульфидов характеризуется беспримесными «чистыми» составами, близкими к стехиометрическим. Очевидно, железистый халькозин является продуктом замещения первичного халькопирита.

Таким образом, по химическому составу и типоморфным особенностям изученные акцессорные сульфиды из хромшпинелидов можно разделить на три парагенетические ассоциации, связанные с различными процессами становления и преобразования вмещающих их ультрамафитов. К сульфидам первой генетической группы – «первично мантийной», автор относит пирит и халькопирит. Сульфиды второй парагенетической ассоциации представлены никелистым пентландитом, миллеритом, железистым миллеритом, хизлевудитом, железистым хизлевудитом и железистым халькозином. Их формирование связано с массовой лизардитизацией хромититов и вмещающих их дунитов во время регрессивного регионального метаморфизма [Юричев, 2018; Economou, Naldrett, 1984], когда высвобождавшиеся при серпентинизации оливинов никель и кобальт соединялись с серой гидротермальных растворов и кристаллизовались главным образом в виде сульфидов системы Fe-Ni-Co-S.

Особняком стоящий галенит отнесен к третьей парагенетической ассоциации, характеризующейся накоплением редких «нетипичных» для реститовых ультрамафитов элементов, которые выступают не в качестве примесей, а становятся минералообразующими. Появление данной ассоциации автор предположительно связывает с процессом ремобилизации элементов под воздействием просачивающихся более поздних наложенных флюидов, богатых летучими (S, As) и цветными элементами. Полученные результаты хорошо согласуются с более ранними исследованиями по данному направлению [Макеев, 1992; Юричев, 2015].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Кубышев А.И., Катанов С.Г. Перспективы хромитоносности и платиноносности гипербазитов Верхне-Амыльского района в Западном Саяне / Минеральные ресурсы Красноярского края. Красноярск: КНИИГиМС, 2002. С. 314–324.
- 2. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
- Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды из реститовых ультрамафитов // Руды и металлы. 2015. № 2. С. 29–35.
- Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды Кемпирсайского ультрамафитового массива, Южный Урал // Руды и металлы. 2018. № 4. С. 67–75.
- Economou M.I., Naldrett A.J. Sulfides associated with podiform bodies of chromite at Tsangli, Ermetria, Greece // Miner. Deposits. 1984. Vol. 19. № 4. P. 289–297.
- Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. N.Y.: Cambridge University Press, 2005. 189 p.

## ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ОСАДКОВ ОЗЕР ЮЖНОГО УРАЛА

## Юсупова А.Р., Кузина Д.М., Косарева Л.Р., Гареев Б.И., Баталин Г.А.

Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, г. Казань, AnRJusupova@yandex.ru

Донные отложения озер – один из важных компонентов озерной экосистемы, являющийся носителем наиболее полной информации об истории развития водоемов. Они содержат в себе подлинную летопись важнейших физико-химических процессов, которые происходили на протяжении всей истории озера [История..., 1967].

В работе представлены результаты исследования донных отложений озер Южного Урала: Тургояк, Большое и Малое Миассово с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенографического фазового анализа.

С целью получения элементного состава исследуемых образцов был применен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Исследования элементного состава проводились на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия), который позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидких образцов в диапазоне от В до U в вакууме или атмосфере гелия. Прибор оснащен родиевой рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт. Образец помещался в размольную гарнитуру планетарной шаровой мельницы, размол проводился в течение 10 минут для достижения необходимых размеров частиц менее 10 мкм. Навеска образца 0.5 г помещалась в керамический тигель и прокаливалась при 1100 °С в течение двух часов для определения потерь при прокаливании (ППП). Далее другая навеска исследуемого образца массой 4 г взвешивалась на аналитических весах с точностью 100 мг, помещалась в пластиковую кювету, в которой дном является натянутая полимерная пленка толщиной 3 мкм, далее кювета помещалась в спектрометр, где в атмосфере гелия проходил анализ по стандартизированной методике Geoquant. Полученный спектр обрабатывался методом фундаментальных параметров, удалялись ошибки автоматического распознавания, паразитные пики, учитывались дифракционные явления и матричные эффекты, для учета неопределяемых элементов использовалась величина ППП. Шаг исследования для кернов осадков составил 0.1 м.

Минералогический состав осадков озера Тургояк, отобранных через 0.3 м, и осадков озер Большое и Малое Миассово, отобранных через 0.2 м, определялся путем рентгенографического фазового анализа, который выполнялся на дифрактометре Bruker D2 Phaser. Пробоподготовка включает в себя измельчение образца в ступке с добавлением 5 г этилового спирта. Высушенный препарат равномерно наносится на матовую поверхность предметного стекла, предварительно смазанную вазелином. Поверхность препарата прижимается и сглаживается металлической пластиной, чтобы его поверхность была идеально ровной. В ходе исследований были



Рис. 1. Изменение параметра ППП вдоль керна исследуемых озер



Рис. 2. Содержание кальция и стронция вдоль керна исследуемых озер



Рис. 3. Результаты РФА образца 1371 (555 см) озера Тургояк

получены дифрактограммы исследуемых образцов, по ним были определены присутствующие в образцах кристаллические фазы и их процентное содержание.

Данные полученные при определении ППП, показывают наличие в образцах большого количества органической составляющей. По результатам определения ППП озер Большое и Малое Миассово (рис. 1) разрезы делятся на две части. Для Большого Миассово до глубин 0 – 4.5 м ППП изменяется в диапазоне 45-60 %, что свидетельствует о большом вкладе органической компоненты, ниже величина ППП резко падает до 20 %, свидетельствуя о накоплении минеральной компоненты. Поведение кривой ППП оз. Малое Миассово идентично с Бол. Миассово, для первых четырех метров осадка значение ППП составляет в среднем 70 %, ниже уменьшается до 20 %. В озере Тургояк величина ППП на глубинах 0-3.2 м варьирует в интервалах 35-40 %, начиная с 3.9 м и ниже до конца разреза величина ППП резко палает и составляет 15-18 %.

Основными элементами донных осадков, исследуемых озер являются Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe. B очень маленьких концентрациях встречаются Cr, Zn, Ni, Br, Sr, Zr. В некоторых образцах обнаружен Co, Vn, Mo, Ba, U и т.д. Изменение концентрации большинства химических элементов в озерах Большое и Малое Миассово происходит в нижней части керна, на глубинах 4-4.5 метров. Вверх по разрезу во всех трех озерах уменьшается содержание Ca, что наряду с уменьшением Sr указывает на потепление климата (рис. 2) [Маркова, 2012].

По данным рентгенодифрактометрии донных отложений озера Тургояк, глинистые минералы в основном представлены хлоритом, также в составе образцов в кластике присутствуют слюда, кварц, альбит, тридимит, кристобалит, реже встречаются микроклин, амфиболы, антигорит, тальк; в нижней части разреза группа карбонатов представлена кальцитом. Пример дифрактограммы приведен на рис. 3. Глинистая компонента осадков озер Большое и Малое Миассово также представлена хлоритом. В составе образцов также присутствуют пирит, группа опалкристаболит-тридимит, альбит, амфиболиты, гипс, слюда кварц. Неравномерно по разрезу представлены микроклин (верхняя часть керна) и кальцит.

Все изменения химических элементов и минералогии сопоставлены с временной геологической шкалой, в результате чего выявлены этапы потепления и похолодания. Возраст озер определен радиоуглеродным датированием. Для всех озер выявлено, что изменение условий осадконакопления произошло около 12000 лет назад.

Данная работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной КФУ для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 5.3174.2017/4.6, часть работ Кузиной Д.М. выполнена за счет средств РНФ 18-17-00251.

#### ЛИТЕРАТУРА

- История озер Северо-Запада. Материалы I Симпозиума по истории озер Северо-Запада СССР. (Ленинград, 17-20 ноября 1965 г.): К Междунар. симпозиуму по истории озер (Венгрия, 1967 г.) / Геогр. о-во СССР; [Отв. ред. С. В. Калесник]. -Ленинград: [б. и.], 1967. - 382 с.
- Маркова Ю.Н. Геохимические индикаторы условий осадконакопления в озерах Центральной Азии в позднем плейстоцене и голоцене. Дис.... канд. геол.-минерал. наук: Иркутск, 2012. 120 с.

Научное издание

# МИНЕРАЛЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы Х Всероссийской молодежной научной конференции

Ответственный редактор: Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН 620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15. www.igg.uran.ru